

POLYMERISATION DURCH KATALYTISCH ERREGTEN WASSERSTOFF

Z. CSÜRÖS und I. GÉCZY

Institut für organisch-chemische Technologie an der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. Oktober 1957)

Seit langem ist bekannt, daß die Olefin-Verbindungen hydrierbar resp. polymerisierbar sind. Trotzdem wurde man erst jetzt darauf aufmerksam, daß beide Reaktionen unter gewissen Bedingungen parallel verlaufen können.

Frühere Untersuchungen bezüglich der Einleitung von Polymerisation durch atomaren Wasserstoff

Zuerst berichteten TAYLOR und HILL [1] über die Polymerisation von Äthylen durch atomaren Wasserstoff, der aus molekularem Wasserstoff unter Einwirkung von durch Bestrahlung angeregten Quecksilberatomen entstanden ist. Ähnliches beobachtete MELVILLE [2] an Methacrylsäuremethylester.

Bei den vorherigen Untersuchungen ist hauptsächlich gemeinsam, daß nur Substanzen untersucht wurden (Ölsäuremethylester), die bei Raumtemperatur einen geringen Dampfdruck besitzen und im polymerisierten Zustand vorwiegend dimere Moleküle und nur geringe Anteile von Molekülen mit höherem Polymerisationsgrad bilden [3—10].

Später wurde das Entstehen polymerer Produkte bei der katalytischen Hydrierung beobachtet. So bemerkte RIENÄCKER [11] bei der katalytischen Hydrierung von Äthylen das Entstehen eines polymeren Produktes an der Oberfläche des Katalysators als Nebenreaktion. TAMARU [12, 13], SMITH und BEDOIT [14] sowie BOND und SHERIDAN [15] beobachteten das Entstehen polymerer Produkte bei der katalytischen Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. CSÜRÖS, GÉCZY und POLGÁR [16] wiesen bei ihren Untersuchungen bezüglich der Hydrierung von Phenylpropionsäure mit Hilfe von Pd-Katalysator an Knochenkohle das Auftreten von Polymerisation neben Hydrierung nach.

WEIDLICH und MEYER—DELIUS [17] beobachteten bei ihren Untersuchungen von ungesättigten Karbonylverbindungen, daß sie bei der Hydrierung in alkalischem Medium die Anwesenheit einer ungesättigten Bindung nicht nachweisen konnten, trotzdem nur $2/3$ der berechneten Wasserstoff-

menge verbraucht wurde. Es gelang ihnen, aus dem Reaktionsgemisch höher siedende, wahrscheinlich dimere Produkte zu isolieren.

In der jüngsten Zeit — ebenfalls durch ähnliche Reaktion — erzeugten GORIN und DEREWJAGINA [18] Butadien aus Azetylen mit Hilfe von Wasserstoffatmosphäre und Pd-Katalysator.

Diese Beobachtungen werden offenbar auf die Nebenreaktionen verursachende Wirkung der während der Hydrierung entstehenden freien Radikale zurückgeführt. Daß bei der Hydrierung freie Radikale für kürzere oder längere Dauer nachweisbar sind, geht aus den diesbezüglichen Forschungen eindeutig hervor [19—24]. Das Auftreten von Radikalen wurde auch von CSÜRÖS, GÉCZY und NÓGRÁDY [25] im Laufe ihrer Untersuchungen bezüglich der Kinetik von katalytischen Hydrierungsreaktionen als Schlußfolgerung angenommen.

Polymerisation durch elektrolytisch (kathodisch) abgeschiedenen Wasserstoff

Die polymerisationsauslösende Wirkung von kathodisch abgeschiedenem Wasserstoff ist ungefähr seit 10 Jahren bekannt. So berichteten WILSON und Mitarbeiter [26] unter anderem von Versuchen über kathodische Reduktion von Methacrylsäuremethylester, die zum Entstehen eines polymeren Produktes führten. PARRAVANO [27] beobachtete ebenfalls das Einleiten von Polymerisation durch elektrolytisch abgeschiedenen oder auf einer Metallfläche chemisorbierten Wasserstoff. Die letzte Erscheinung wurde von ihm an einer wäßrigen Lösung von Methylmethacrylat durch auf Platin, Nickel und Ruthenium chemisorbierten Wasserstoff wahrgenommen. Er verfolgte den Verlauf der Polymerisation durch Messen der zum Trübwerden und zum Ausscheiden des Polymeren benötigten Zeitdauer. So ließ er Wasserstoff in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz auf wäßrige Methacrylsäuremethylesterlösung bei 27° C einwirken. Nach 3 Stunden beobachtete er das Auftreten einer Trübung und nach einer weiteren Stunde die Abscheidung festen Polymerisates. Er fand, daß der Wirkungsgrad der Anregung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffes — auf die Wasserstoffmenge berechnet — niedrig ist.

KERN und QUAST [28] haben das Problem in einer eingehenden Abhandlung aufgearbeitet und ausgedehnte Untersuchungen bezüglich sämtlicher Methoden der Anregung von Wasserstoff geführt. Sie bestätigten die polymerisationsanregende Wirkung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffes und stellten fest, daß mehrere Monomeren (Methylmethacrylat, Acrylnitril, Acrylsäure und Methylacrylat) in wäßriger Lösung durch kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff polymerisierbar sind. Mit naszentem Wasserstoff konnten sie jedoch keine Polymerisation erwirken. Wenn der Wasserstoff nicht kathodisch

abgeschieden sondern katalytisch erregt war, dann fand laut ihrer Untersuchungen auch keine Polymerisation statt (z. B. in benzolischer Lösung von Styrol oder in methanolischer Lösung von Methylmethacrylat). Die Untersuchungen von CsÜRÖS, GÉCZY und FEHÉRVÁRI [29] bestätigten ebenfalls diese Beobachtung. Die Versuche zeigten, daß während der Hydrierung unter ständigem Rühren bei Methylmetacrylat in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von auf BaSO_4 niedergeschlagenem Pd-Katalysator und bei Styrol in alkoholischer Lösung, in Anwesenheit von auf BaSO_4 niedergeschlagenem Pd- resp. Pt- sowie bei koll. Pd-Katalysatoren die berechnete Wasserstoffaufnahme glatt auftritt. Im Laufe der Reaktion wurde das Abscheiden des Polymeren in keinem Fall beobachtet, obwohl das als Lösungsmittel anwesende Äthanol weder das Polymere von Styrol noch das von Methylmethacrylat löst.

Die Wirkung von Sauerstoff und Perverbindungszusätze auf die Hydrierung

Seit langem versuchte man auf verschiedene Weise, durch verschiedene Zusatzstoffe den Ablauf der katalytischen Hydrierung und die Art und Menge des entstandenen Produktes zu beeinflussen [30—39]. In Verbindung damit wurde die Rolle des Sauerstoffes schon längst geklärt. Bei Pt-Katalysatoren ist seit langem bekannt, daß ihre Wirksamkeit durch geringe Mengen von Sauerstoff begünstigt wird [40, 41]. Sogar das war schon bekannt, daß der Sauerstoffgehalt des Katalysators auch die Richtung der Hydrierung, z. B. beim Naphthalin beeinflusst [42—44]. Ebenso beeinflusst eine kleine Menge Sauerstoff im Wasserstoff deren katalytische Wirkung und den Ablauf der Hydrierung [45].

Diese Beobachtungen deuten zunächst noch nicht auf eine Mitwirkung von Peroxiden bei der Hydrierung hin.

Später hat sich aber gezeigt, daß gewisse Olefine in reinem Zustand katalytisch nur schwer, in unreinem dagegen leicht hydriert werden [46].

Diese Erscheinung wird von THOMSON [47] auf einen Gehalt der unreinen Olefine an Peroxyden zurückgeführt. Er bewies in seinen Versuchen, daß ganz reines Trimethyläthylen nur langsam hydriert wird. Beim Schütteln mit Luft aber war die Verbindung leicht hydrierbar. Peroxydzusatz besitzt dieselbe Wirkung. Seiner Meinung nach scheint der Effekt auf der Bildung von Carbonsäuren zu beruhen, die bei der Zersetzung von Peroxiden entstehen, denn auch zugesetzte Säuren beschleunigen die Hydrierung reinsten Trimethyläthylens.

Der reaktionslenkende Einfluß der Perverbindungen auf die Hydrierungsreaktion hat sich aber aus der erwähnten Arbeit von KERN und QUAST eindeutig herausgestellt. Sie haben die Wirkung einer ganzen Reihe von organi-

schen und anorganischen Peroxiden und sauerstoffreichen Perverbindungen auf den Ablauf der Hydrierung untersucht.

Die meisten Zusatzstoffe zeigten sich unwirksam, aber bei der Hydrierung von Acrylnitril in wäßriger Lösung bei 20° C und bei Gegenwart von Kaliumpersulfat unter Zusatz eines 5%igen Palladiumkatalysators auf aktive Kieselsäure trat nach 30 Minuten eine Ausscheidung von Polyacrylnitril ein. Unter diesen Bedingungen — ohne Palladiumkatalysator — bei Gegenwart von Kaliumpersulfat trat nach 7 Stunden noch keine Polymerausscheidung ein. KERN und QUAST verweisen auch darauf, daß es ihnen gelang, ähnliches Verhalten mit Styrolemulsion zu beobachten (im Laufe von 4 Stunden ist etwa 2% Polymer entstanden). Sie geben jedoch diesbezüglich keine Einzelheiten an.

Auswertung der bisherigen Untersuchungen

Die vorerwähnten Untersuchungen können größtenteils als zufällige Beobachtungen zusammengefaßt werden. Bisher vermochten die Forscher die Selektivität der Hydrierungs- bzw. Polymerisationsreaktion nicht durchzuführen, d. h. sie konnten nicht feststellen, unter welchen Bedingungen die Hydrierung bzw. die Polymerisation des Monomeren stattfinden kann.

Die Polymerisation ist jüngstens — insbesondere seit Einführung der Redoxpolymerisation [48—51] — mit vielen neuen Verfahren bereichert worden. Bei diesem Verfahren wird die Polymerisation des Monomeren durch die Erzeugung freier Radikale auf Einfluß eines oxydierenden und eines reduzierenden Mittels eingeleitet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es bei niedrigen Temperaturen große Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen ermöglicht.

Schon auf Grund bisheriger Beobachtungen schlossen KERN und QUAST darauf, daß der katalytisch erregte Wasserstoff als einfachste Komponente eines Redoxsystems anzusehen ist, die in Gegenwart von entsprechender Perverbindung die Polymerisation der ungesättigten Verbindung einzuleiten imstande ist. Ihrer Meinung nach erzeugt folgende Redoxreaktion die zur Einleitung der Polymerisation nötige freie Radikale :



Das bei dieser Reaktion entstehende Radikal $\text{SO}_4\cdot$ löst dann die Polymerisation von Acrylnitril aus. Unter solchen Bedingungen sind die katalytische Hydrierung und die Polymerisation als konkurrente Reaktionen aufzufassen. Die scheinbar widersprechende Beobachtung von PARRAVANO, der die Polymerisation in einer wäßrigen Lösung von Methylmethacrylat durch auf einer Metallfläche chemisorbierten Wasserstoff auszulösen vermochte, während es ihnen im Fall von benzolischem Styrol resp. metanolischem Methyl-

methacrylat mit Hilfe von Pd-Katalysator nicht gelang, hat wohl ihre Ursache darin, daß durch das andauernde Schütteln des Systems während der Hydrierung sich die Konzentration des Wasserstoffes an der Oberfläche des Katalysators erhöhte und dadurch die Bedingungen für die Polymerisation sich weniger günstig gestalteten als in den Versuchen von PARRAVANO, dessen Ansätze nicht geschüttelt wurden. Dadurch wurde die Wasserstoffkonzentration am Katalysator gering und die Voraussetzungen zur Bildung von Radikalen günstiger.

Das Überwiegen der Polymerisation bei katalytischer Hydrierung

CsÜRÖS, GÉCZY und SALÁNKI [52, 53] haben Versuche durchgeführt, um die Hydrierungs- bzw. Polymerisationsreaktion zu beherrschen und selektiv zu machen. Den Versuchen lag die Annahme zu Grunde, daß es nur von der Wahl geeigneter Bedingungen abhängt, ob die Polymerisations- oder die Hydrierungsreaktion überwiegend zur Geltung kommen werden. Demgemäß wurde die Erforschung der Bedingungen der Selektivität zum Ziel gesetzt, um so mehr, als diese im Zusammenhang mit den katalytischen Hydrierungsreaktionen bereits seit langem bekannt war [S. z. B.: 37—39, 54—57]. Es konnte festgestellt werden, daß 50%ige wäßrige methanolische Lösung von Methylmethacrylat in Gegenwart von katalytisch erregtem Wasserstoff polymerisiert werden kann. Das Aktivieren von Wasserstoff wurde mit Hilfe von 5%igen Pd-Katalysatoren auf BaSO_4 oder Knochenkohle durchgeführt. Es wurde keine spezifische Wirkung des Trägers auf die Reaktion festgestellt. Die Gegenwart von Perverbindung beschleunigt zwar die Polymerisation, doch ist ihr Zustandekommen nicht durch die Anwesenheit einer Perverbindung bedingt, und daher verläuft die Reaktion — wenigstens ohne Perverbindung — nicht nach einem Redoxmechanismus. Die Polymerisation tritt nur dann auf, wenn das Rühren nach der Sättigung des Katalysators eingestellt wurde oder die Hydrierung am Anfang der Reaktion (bei etwa 10% der berechneten Wasserstoffaufnahme) unterbrochen wurde. Unter andauerndem Rühren wird das Monomer quantitativ hydriert, wobei keine Polymerisation eintritt. Luft-sauerstoff inhibiert die Polymerisation. Bei Anwendung von Ni-Katalysator aus Nickelformiat ist der katalytisch aktivierte Wasserstoff allein nicht imstande, eine Polymerisation hervorzurufen, sondern es wird hierzu ebenfalls eine Perverbindung ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) benötigt.

Acrylnitril kann in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur mit nur katalytisch erregtem Wasserstoff nicht polymerisiert werden. Polymerauscheidung findet nach öfterem und längerem Unterbrechen der Hydrierung nicht statt und nach dem Fortsetzen des Rührens konnte das Monomer in jedem Fall quantitativ hydriert werden. Beim Zusetzen von Kaliumpersulfat zum Reaktionsgemisch wurde — ähnlich den Versuchen von KERN und

QUAST — eine Ausscheidung von Polyacrylnitril beobachtet. Aus Acrylnitril entsteht vorwiegend ein polymeres Produkt in Gegenwart von $K_2S_2O_8$, unabhängig vom Schütteln oder Rühren. Zur Aktivierung des Wasserstoffes entsprechen in diesem Fall nur Pd-Katalysatoren auf $BaSO_4$ oder Knochenkohleträgern, Nickel jedoch erwies sich als unwirksam. Luftsauerstoff verhindert die Polymerisation.

Bei 50%iger wäßriger methanolischer Lösung von Äthylacrylat wurde festgestellt, daß Äthylacrylat allein auf Einwirkung des katalytisch aktivierten Wasserstoffes polymerisiert werden kann. Bei Verwendung einer Perverbindung verläuft jedoch die Polymerisation viel rascher, und man erhielt in diesem Fall mit oder ohne Rühren ein polymeres Produkt. Zur Polymerisation sind Pd-Katalysatoren auf $BaSO_4$ und Knochenkohle geeignet, während Ni-Katalysator sich als unwirksam erwies. Luftsauerstoff verhindert, wie sonst auch, in diesem Falle die Polymerisation.

Methylacrylat erwies sich dem Äthylacrylat ähnlich [58].

In methanolischer Lösung konnte Styrol unter ähnlichen Verhältnissen ebenfalls polymerisiert werden, doch war dazu der katalytisch aktivierte Wasserstoff allein nicht geeignet, sondern erforderte die Anwesenheit von einer Perverbindung. In diesem Fall waren weder H_2O_2 noch $K_2S_2O_8$ wirksam, sondern nur $(NH_4)_2S_2O_8$. Bei den Versuchen mit Vinylacetat konnte in gleicher Weise eine Polymerisation hervorgerufen werden, doch mußte auch $K_2S_2O_8$ angewandt werden. Unter diesen Bedingungen ergab sich auch unter ständigem Rühren ein Polymerisat, woraus folgt, daß die Polymerisation auch in diesem Fall rascher verläuft als die Hydrierung.

Jüngstens berichteten BEKEY und GROTH [59] über die Wirkung von durch Erregung hergestelltem, atomarem Wasserstoff an gasförmigen Mono-

Tabelle I

Wirkung von atomarem Wasserstoff an gasförmigen Monomeren nach Bekey und Groth [59]

Monomere	Umsatz in %
Methacrylsäure	4,45
Methylmethacrylat	2,6
Äthylacrylat	2,5
Methylacrylat	1,8
Acrylnitril	—
Styrol	—
Vinylacetat	—
Cyclohexadien	—
Dimethylbutadien	—

meren. Nach 20 Stunden wurden bei 33° C die in Tab. I dargestellten Umsätze beobachtet.

Diese Untersuchungen zeigten — übereinstimmend mit denen von CsÜRÖS, GÉCZY und SALÁNKI —, daß zur Auslösung der Polymerisation in einigen Fällen schon die Anwesenheit von atomarem Wasserstoff genügend ist, in anderen Fällen aber nicht!

Die Erklärung der Polymerisation bei katalytischer Hydrierung

Auf Grund der obigen Ausführungen ist festzustellen, daß die ungesättigten Verbindungen mit Hilfe von katalytisch aktiviertem Wasserstoff polymerisiert werden können. Bei der katalytischen Hydrierung verläuft die Polymerisation den Bedingungen gemäß entweder als Haupt- oder als Nebenreaktion. Die Versuche zeigten, daß in diesem Fall zwei Mechanismen zur Geltung kommen können:

a) Die Wasserstoffatome — als einfache Radikale — lösen die Polymerisation aus (Methylmethacrylat, Methylacrylat, Äthylacrylat).

b) Der katalytisch aktivierte Wasserstoff ist allein nicht imstande, eine Polymerisation auszulösen, sondern es wird dazu auch eine Perverbindung benötigt (Acrylnitril, Styrol, Vinylacetat).

Im ersten Fall können folgende Teilvorgänge unterschieden werden: Adsorption und Aktivierung des Wasserstoffes an der Oberfläche des Katalysators. Dieser Vorgang erzeugt aktives Wasserstoffatom (Radikal) aus dem inaktiven molekularen Wasserstoff (I).

Die sich an der Oberfläche des Katalysators bildenden Atome reagieren mit dem Substrat und rufen dadurch monomere Radikale hervor (II).

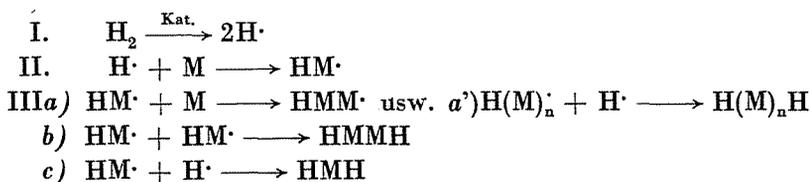
Das Weiterreagieren des solcherart entstandenen Radikals, das bei der Hydrierung nachweisbar auftritt, hängt von den Reaktionsbedingungen ab.

Das so entstandene Radikal kann reagieren:

a) mit weiteren Monomeren, wodurch eine Polymerisation zustande kommt (III/a);

b) mit ähnlichen Radikalen, wodurch eine Hydropolymerisation (dimerisation) auftritt (III/b);

c) mit weiteren Wasserstoffatomen, wobei eine Hydrierung erfolgt (III/c).



(worin H_2 das Wasserstoffmolekül, $H\cdot$ das Wasserstoffatom, M das Monomere bedeutet.)

Für das Zustandekommen der Polymerisation ist daher die Anwesenheit von Wasserstoffatomen an der Oberfläche des Katalysators bedingt. Bei allzuhoher Konzentration der Wasserstoffatome wird das aus dem Monomeren entstehende Radikal unverzüglich von Wasserstoffatomen gesättigt, wobei anstatt einer Polymerisation eine Hydrierung erfolgt. Es kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß diese Reaktion auch einen Kettenabbruch verursacht. In Anbetracht dessen ist es einleuchtend, warum bei gewissen Monomeren unter ständigem Rühren in Abwesenheit von Perverbindung eine Hydrierung und keine Polymerisation auftritt.

Schon WEIDLICH und MEYER—DELIUS nahmen an, daß sich das Substrat im ersten Prozeß mit einem Wasserstoffatom unter Bildung eines Radikals vereinigte. Reagiert das derart entstandene Radikal rasch mit einem zweiten Wasserstoffatom, so findet eine vollkommene Hydrierung statt. Tritt dagegen eine Vereinigung von zwei Radikalen rascher auf, so entsteht ein dimeres Produkt. Die letzte Reaktion wurde von WEIDLICH und MEYER—DELIUS als »Hydrodimerisation« benannt.

Bei Redox-Systemen soll mit ähnlichen Teilvorgängen gerechnet werden. In diesem Fall wird das Initiieren nicht auf Einwirkung von Wasserstoffatomen bewirkt, sondern auf Einfluß von Radikalen, die aus der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Kaliumpersulfat entstehen, wie dies schon von KERN und QUAST bezüglich der Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Kaliumpersulfat vorausgesetzt wurde. In diesen Fällen geht die Polymerisationsreaktion viel rascher vor sich als die Hydrierung. Aus diesem Grund tritt unabhängig vom Rühren in Gegenwart von Perverbindung immer Polymerisation (Acrylnitril, Äthylacrylat, Vinylacetat) auf.

Bedeutet XO_2 die Perverbindung, so können die obigen mit folgenden Elementarreaktionen veranschaulicht werden :

1. $H_2 \longrightarrow 2 H\cdot$
- 1b) $H\cdot + XO_2 \longrightarrow XO + HO\cdot$
2. $HO\cdot + M \longrightarrow HOM\cdot$
- 3a) $HOM\cdot + M \longrightarrow HOMM\cdot$ usw.
- b) $HOM\cdot + HOM\cdot \longrightarrow HOMMOH$
- c) $HOM\cdot + H\cdot \longrightarrow HOMH$

In diesem Reaktionsschema besitzt die Reaktion 3c) wenig Wahrscheinlichkeit und infolgedessen rufen selbst unter Rühren die anwesenden Wasserstoffatome auch bei großer Wasserstoffatomkonzentration keinen Kettenabbruch hervor. Das ist wohl die Erklärung dafür, daß die Reaktion in gewissen Fällen in Anwesenheit von $K_2S_2O_8$ unter ständiger Hydrierung vorwiegend ein polymeres Produkt liefert.

Anhand der obigen Ausführungen ist zu ersehen, daß die Hydrierung und Polymerisation als konkurrente Vorgänge bei der mit katalytisch aktiviertem Wasserstoff ausgelösten Redoxpolymerisation bzw. Hydropolymerisation nebeneinander verlaufen, wobei die Konzentration der an der Oberfläche des Katalysators entstehenden Wasserstoffatome sowie die relative Geschwindigkeit der Hydrierungs- bzw. Polymerisationsreaktion unter den jeweiligen Versuchsbedingungen entscheiden, welche der beiden Reaktionen die Oberhand gewinnt. Ist die Konzentration der Wasserstoffatome zu hoch, so erfolgt eine Hydrierung, im entgegengesetzten Fall aber eine Polymerisation.

Zahlenmäßige Gesetzmäßigkeiten der Polymerisation unter den Bedingungen von Hydrierung

Die Gesetzmäßigkeiten der durch die heterogene katalytische Hydrierung hervorgerufenen Polymerisation sind bisher noch wenig untersucht und aufgeklärt. Solche Versuche wurden — bis auf die in Gang gesetzten — nur an »Hydropolymerisation« von Methylmethacrylat [60] bzw. ziemlich ausführlich bei der heterogenen katalytischen Redoxpolymerisation von Acrylnitril ausgeführt [28, 61, 62, 63, 64].

a) Die Gesetzmäßigkeiten der »Hydropolymerisation« von Methylmethacrylat

Bei den informativen Versuchen mit 50%iger wäßriger methylalkoholischer Lösung von Methylmethacrylat wurden folgende Ergebnisse festgestellt [60]:

Mit der Erhöhung der verwendeten Pd-Katalysatormenge vergrößert sich zuerst der Polymerisationsgrad des entstandenen Produktes, um später wieder abzufallen, zum Beweis, daß es ein Optimum der heterogenen Katalysatormenge gibt, bei welchem die anwesende Wasserstoffkonzentration auch ein Optimum besitzt. Bei größeren Katalysatormengen tritt der Kettenabbruch — die Verminderung des Molekulargewichtes verursachend — in den Vordergrund. Am Anfang vermindert sich die entstehende Polymerenmenge mit der Erhöhung der Katalysatormenge, danach wird sie praktisch konstant. Als wahrscheinliche Erklärung dieser Erscheinung kann angenommen werden, daß in solchen Fällen die Hydrierung durch Diffusion mehr und mehr in den Vordergrund tritt (Tab. II und Abb. 1).

Mit der Erhöhung der Ausgangskonzentration des Monomeren vergrößert sich anfangs der Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes, später hingegen verändert er sich praktisch kaum. Die Erscheinung ist offenbar durch die Tatsache erklärt, daß in diesem Fall die durch Wasserstoffatome

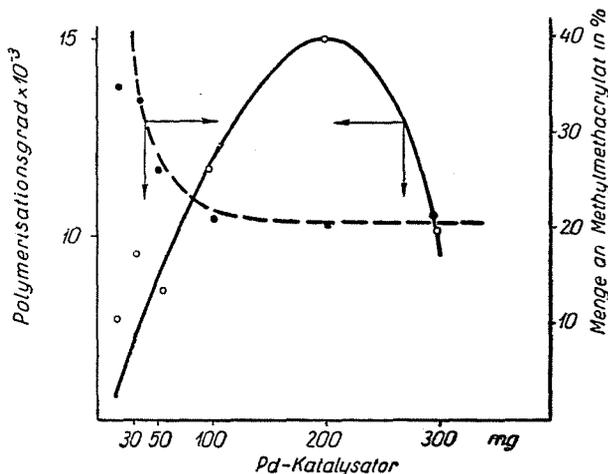


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Menge des Palladiumkatalysators und Menge bzw. Molekulargewicht des entstehenden Polymeren

Tabelle II

Menge und Molekulargewicht des entstehenden Polymeren als Funktion der Menge des Katalysators

(Katalysator: Pd auf BaSO₄, 1 ml Methylmethacrylat + 14 ml 50%iges Methanol)

Katalysatormenge mg	Ausbeute an Polymeren %	Polymerisationsgrad $\cdot 10^{-3}$
1,5	33,2	5,8
3	31,0	9,5
5	26,0	7,4
10	18,9	11,7
20	17,1	15,0
30	20,2	10,0

inzierten Ketten eine größere Länge erreichen können. Die Polymerisatbildung als Funktion der Ausgangskonzentration des Monomeren zeigt ein Minimum; am Anfang vermindert sie sich, um sich später wieder zu vergrößern (Tab. III und Abb. 2).

Mit der Erhöhung des Hydrierungsgrades vergrößert sich der Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes, doch vermindert sich allmählich die entstandene Polymerenmenge. Letzteres ist plausibel, wird ja eine immer größere Anzahl des Monomeren zur Hydrierungsreaktion verbraucht. Wahrscheinlich kann die Polymerisationsgraderhöhung mit dem überwiegenden Verbrauch der Wasserstoffatome zur Hydrierungsreaktion erklärt werden,

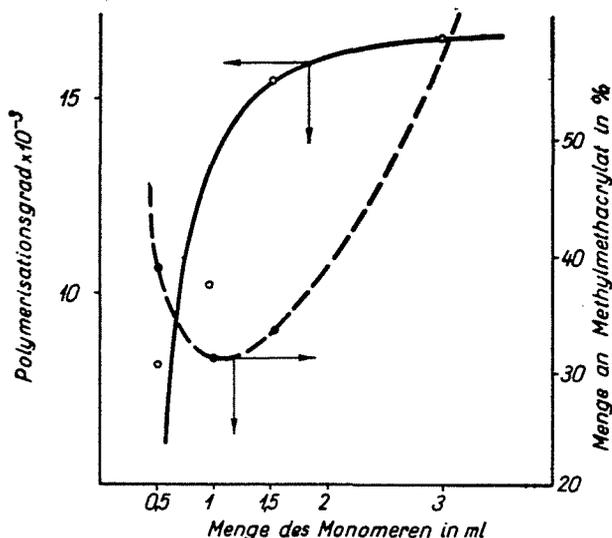


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Monomerenkonzentration und Menge bzw. Molekulargewicht des entstandenen Methylmethacrylates

Tabelle III

Menge und Molekulargewicht des entstehenden Polymeren als Funktion der Monomerenkonzentration

(Katalysator: 0,03 g Pd auf BaSO₄, 15 ml Gesamtvolumen der wechselnder Mischung von Methylmethacrylat—50%igem Methanol)

Monomere ml	Ausbeute an Polymeren %	Polymerisationsgrad $\cdot 10^{-3}$
0,5	39,8	8,7
1,0	31,6	9,5
1,5	34,4	15,5
3,0	58,0	16,6

wodurch die übrigbleibenden Wasserstoffatome relativ größere Moleküle zustande bringen (Tab. IV und Abb. 3).

b) Die Gesetzmäßigkeiten der heterogenen katalytischen Redoxpolymerisation von Acrylnitril

Über die Gesetzmäßigkeiten der heterogenen katalytischen Redoxpolymerisation von Acrylnitril berichteten zuerst KERN und QUAST [28]. Sie bestätigten, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit erhöhter Persulfatkonzentration zunimmt, gaben aber keinen mathematischen Zusammenhang

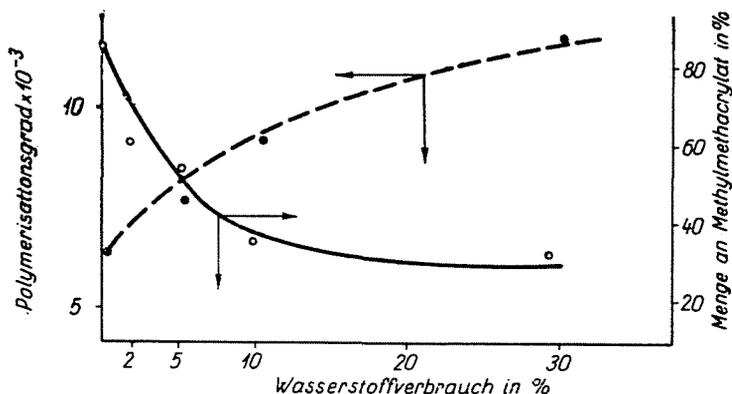


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Hydrierungsgrad und Menge bzw. Molekulargewicht des entstandenen Polymeren

Tabelle IV

Menge und Molekulargewicht des entstehenden Polymeren als Funktion des Hydrierungsgrades (Katalysator: 0,03 g Pd auf BaSO₄, 1 ml Methylmethacrylat + 14 ml Methanol)

Hydrierungsgrad %	Ausbeute an Polymeren %	Polymerisations- grad · 10 ⁻³
0	87,3	6,8
2	59,0	—
5	56,2	7,5
10	31,0	9,4
30	36,2	11,6

zwischen der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit und der Persulfatkonzentration an (Tab. V).

Im weiteren haben sie nachgewiesen, daß wenn man die Menge der während einer gewissen Reaktionsdauer entstandenen polymeren Produkte mit der Menge des während derselben Zeitdauer aufgenommenen Wasserstoffes vergleicht, die Polymerisatbildung — hauptsächlich bei hohen Kaliumpersulfatkonzentrationen — eher mit der aufgenommenen Wasserstoffmenge als mit der Zeit proportional ist. Dementsprechend nimmt die Wasserstoffaufnahme nicht linear mit der Zeit zu, sondern die Hydriergeschwindigkeit nimmt bei hohen Polymerisationsumsätzen ab (Abb. 4). Sie fanden ferner, daß die Menge des bei unter 180 Minuten entstandenen Produktes als Funktion der Menge des Palladiumkatalysators, auf aktiver Kieselsäure ein Maximum aufweist (Abb. 5).

Die Untersuchungen von CSÜRÖS, GÉCZY, ZSUFFA und ERDŐS [61, 62] bestätigen diese Beobachtung (Tab. VI). Nach ihren Versuchen betrug die

Tabelle V

Menge des entstandenen Polymeren als Funktion der Zeit, des gegenwärtigen Kaliumpersulfats und der Wasserstoffaufnahme [28]
 ($1,9 \cdot 10^{-2}$ mol Acrylnitril, 30 mg Pd-Katalysator, 18,76 ml Wasser, $t = 20^\circ \text{C}$)

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Mol $\times 10^2$	Zeit in Minuten	H_2 -Aufnahme in ml	Umsatz in %
0,25	50	38,1	1,7
	120	81,1	4,8
	180	120,0	6,8
0,5	120	171,1	12,0
	180	183,5	19,0
1,0	60	119,7	13,8
	120	148,0	19,3
	180	207,8	33,0
2,0	15	19,0	5,1
	60	74,2	31,9
	120	84,1	35,7
	180	103,7	45,0
4,0	15	30	13,5
	30	59,6	44,6
	60	86,1	51,4
	120	109,6	55,9

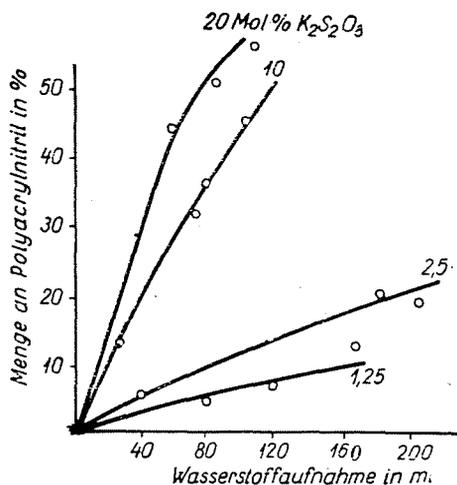


Abb. 4. Umsatz in % bei der Polymerisation von Acrylnitril in Abhängigkeit von der Wasserstoffaufnahme

Ausbeute mit der optimalen Katalysatormenge (25 mg Pd auf BaSO₄) 81,2%⁻ Die Versuche zeigten ferner, daß man mit wenig oder sogar ohne Katalysator (Pd) Polymere erzeugen kann, jedoch mit einer niedrigen Ausbeute. Die Frist bis zur beginnenden Trübung — die eigentlich den Beginn der Polymerisation anzeigt — wurde mit abnehmenden Katalysatormengen länger. Bei Anwendung größerer Katalysatormengen ergaben sich Produkte von niedrigerem Molekulargewicht. Das ohne Katalysator erzeugte Polymere weist das höchste Molekulargewicht auf.

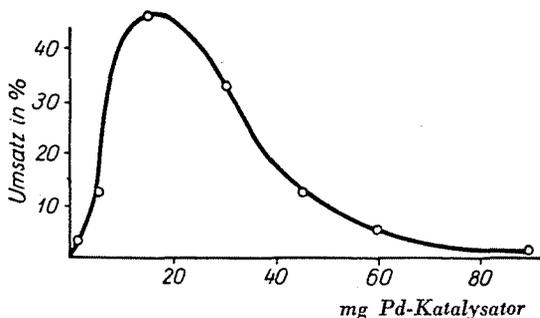


Abb. 5. Polymerisatbildung in % in Abhängigkeit von der Pd-Katalysatormenge

Tabelle VI

Menge und Molekulargewicht des entstandenen Polymeren als Funktion der Menge des auf BaSO₄ niedergeschlagenen Palladiumkatalysators. (Nach Messungen von CsÜRÖS, GÉCZY, ZSUFFA und ERDÖS [61, 62], Acrylnitrilkonzentration: 1 Mol/l, Persulfatkonzentration: 0,0125 Mol/l, Temperatur: 25° C, Gesamtvolumen: 15ml)

Katalysatormenge (Palladium auf Bariumsulfat) in mg	Trübungsdauer in Minuten	Menge	Molekulargewicht
		des entstandenen Polyacrylnitrils	
		in %	× 10 ⁻³
—	120	26,0	418
0,5	70	41,6	357
1	40	44,5	261
2	20	57,6	220
5	13	72,8	104
10	10	73,0	92
25	8	81,2	—
50	5	73,7	66
100	3	71,3	51

Mit der Erhöhung der Acrylnitrilkonzentration nimmt die Menge und das Molekulargewicht des entstandenen Polymeren zu (Abb. 6). Das Molekular-

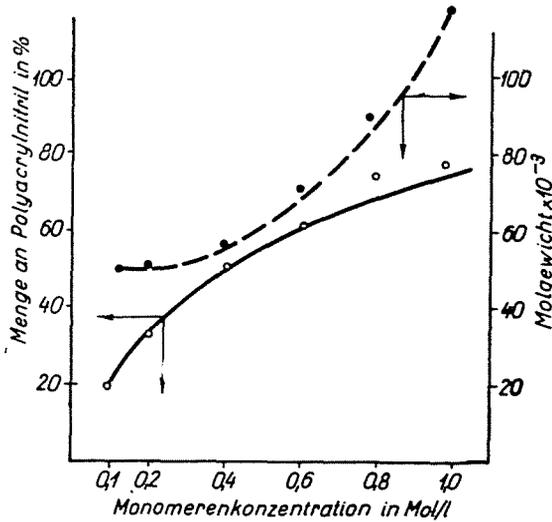


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Monomerenkonzentration und Menge bzw. Molekulargewicht des entstandenen Polyacrylnitrils

gewicht bei niedrigen Monomerenkonzentrationen bleibt beinahe unverändert, während später ein rascher Zuwachs erfolgt. Bei der Menge des Polymeren ist dagegen eine rasche Anfangserhöhung zu beobachten; später weist dieser Wert keine bemerkenswerten Änderungen auf.

Mit der Erhöhung der Kaliumpersulfatkonzentration vermindert sich die Trübungsdauer und das Molekulargewicht des entstandenen Polymeren, d. h. die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt — in vollem Einklang mit den Versuchen von KERN und QUAST — zu, gleichzeitig steigt die Menge des entstandenen Polymeren (Abb. 7). Zusätze wie KClO_4 , KMnO_4 erwiesen sich als unwirksam. Von den untersuchten Perverbindungen zeigte nur das Ammo-

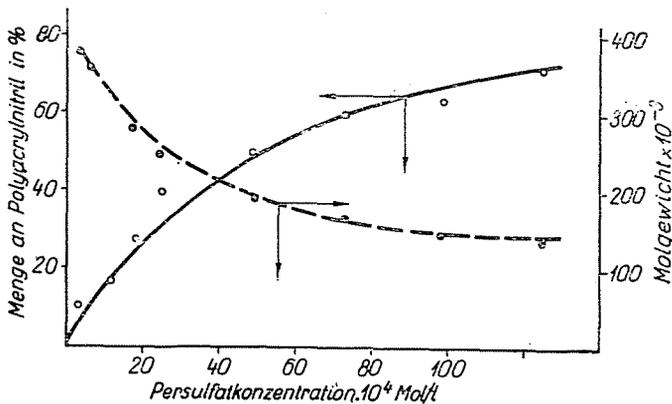


Abb. 7. Zusammenhang zwischen der Persulfatkonzentration und der Menge bzw. dem Molekulargewicht des entstandenen Polyacrylnitrils

niumpersulfat eine ähnliche Wirkung wie das Kaliumpersulfat. Die Ammonium- bzw. Kalium-Ionen üben auf die Reaktion keine spezifische Wirkung aus (Tab. VII), und bei den verschiedenen Initiatoren ist das Anion der Perverbindung wirksam. Je höher die Konzentration dieses Anions, desto rascher ist der Umsatz und größer die Ausbeute an Polymerisat.

Tabelle VII

Einwirkung verschiedener Verbindungen auf die heterogene katalytische Redoxpolymerisation des Acrylnitrils (Acrylnitril: 1 Mol/l, Katalysatormenge: 5 g Pd auf BaSO₄, Temperatur: 25° C)

Angewandte Verbindung in 0,0125 Mol/l	Trübungsdauer in Minuten	Menge	Molekulargewicht
		des entstandenen in %	Polyacrylnitrils × 10 ⁻³
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	5	72,8	124
K ₂ S ₂ O ₈	5	68,2	104
H ₂ O ₂	90	Spuren	—
tert. Butyl-hydroperoxid	>180	20,2	25
KClO ₄	—	—	—
KMnO ₄	—	—	—

Unter den verschiedenen heterogenen Katalysatoren zeigten sich nur jene wirksam, die Edelmetall (Pd) enthielten. Nickel-Katalysator (aus Nickelformiat) war wirkungslos. Der Katalysatorträger übt keinen spezifischen Einfluß auf Menge und Molekulargewicht des entstandenen Produktes aus (Tab. VIII).

Tabelle VIII

Einfluß der Katalysatoren von verschiedener Art auf die Menge bzw. das Molekulargewicht des entstandenen Polymeren (Acrylnitrilkonzentration: 1 Mol/l, Persulfatkonzentration 0,0125 Mol/l, Katalysatormenge: 50 mg, Temperatur: 25° C)

Katalysator	Trübungsdauer in Minuten	Menge	Molekulargewicht
		des entstandenen in %	Polyacrylnitrils × 10 ⁻³
Palladium auf Bariumsulfat	5	73,7	122
Palladium auf Knochenkohle	8	70,6	103
Nickel	über 24 Stunden	Spuren	—

Den Einfluß des pH-Wertes im Intervall pH 2—12 auf die Menge bzw. auf das Molekulargewicht des entstandenen Polymeren untersuchend, wurde festgestellt, daß die Polymerisation — den Literaturangaben gemäß [65] — in saurem Medium höhere Ausbeuten ergibt und Produkte von verhältnismäßig höheren Molekulargewichten liefert als in alkalischem Medium (Abb. 8). Oberhalb von pH 12 färbt sich das Produkt — infolge Nebenreaktionen — kräftig gelb.

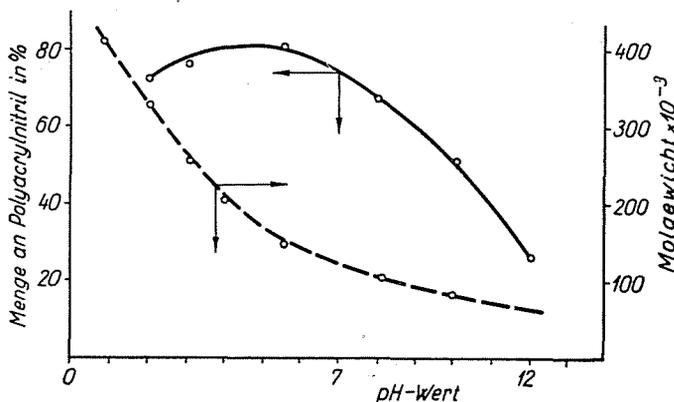


Abb. 8. Zusammenhang zwischen dem pH-Wert des bei der Polymerisation angewandten Mediums und der Menge bzw. dem Molekulargewicht des entstehenden Polyacrylnitrils

Kinetik und Mechanismus der durch atomaren Wasserstoff ausgelösten Polymerisation

CsÜRÖS, GÉCZY und ZSUFFA [63, 64] untersuchten die Kinetik und den Mechanismus der durch atomaren Wasserstoff auslösbaren Polymerisation in wäßriger Lösung von Acrylnitril und stellten fest, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation mit zunehmender Monomerenkonzentration ein Maximum erreicht, um dann wieder abzufallen (Abb. 9). Derselbe

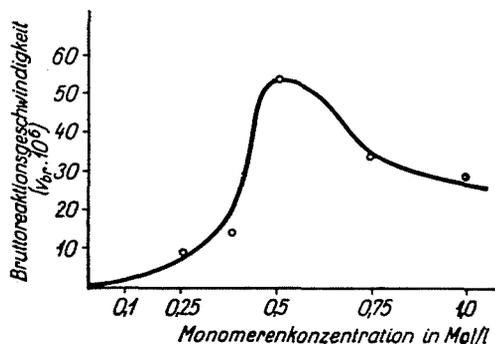


Abb. 9. Änderung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Monomerenkonzentration

Zusammenhang wurde auch bei anderem Monomeren (Methylmethacrylat, Vinylacetat, Methylacrylat) gefunden [66]. Diese Erscheinung wurde in der Kinetik der Polymerisation bisher nicht beobachtet und scheint dadurch erklärbar zu sein, daß oberhalb einer gewissen Monomerenkonzentration der reaktionsgeschwindigkeitbestimmende Faktor die Adsorption des Monomeren an der Katalysatoroberfläche ist, und die Adsorption der anderen Kompo-

nente (des Wasserstoffes) an der Oberfläche des Katalysators zurückgedrängt wird. Die obigen Beobachtungen können nicht nur qualitativ, sondern auch mengenmäßig wie folgt gedeutet werden [67]:

An der Oberfläche des Katalysators werden sowohl der Wasserstoff wie das Monomere adsorbiert. Das Verhältnis der von den beiden Komponenten eingenommenen Oberflächenanteile wird von den Konzentrationen des Wasserstoffes bzw. des Monomeren bestimmt. Für die auf das Monomere bezogene Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gilt jedenfalls:

$$v_{br} = k_1 [M]^n,$$

wobei $n \geq 1$, $[M]$ = Konzentration des Monomeren. Die Konstante k_1 ist nicht die wirkliche Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, da in ihr auch der Wert eines Adsorptionskoeffizienten miteinbegriffen ist. Folglich ist k_1 als $k \cdot k_2$ aufzufassen, bei der die eine Konstante (k) die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit-Konstante ist, die andere (k_2) hingegen zugleich einen Faktor enthält, der sich auf die Wasserstoffadsorption an der Oberfläche des Katalysators bezieht. Deswegen kann k_2 als $k_3 F_H$ aufgeschrieben werden, wobei F_H den von Wasserstoff besetzten Anteil der Oberfläche des Katalysators bedeutet. Wenn der vom Monomeren besetzte Anteil der Katalysatoroberfläche mit F_M bezeichnet wird, kann gezeigt werden, daß sich das Verhältnis von F_H zu F_M schon dann ändert, wenn die Konzentration des Monomeren erhöht wird. (In den Versuchen wurden Konzentration bzw. Druck des Wasserstoffes konstant gehalten.)

Die Veränderung des vom Monomeren besetzten Katalysatoroberflächenanteiles mit der Konzentration des Monomeren kann mit folgender Differentialgleichung aufgeschrieben werden:

$$\frac{dF_M}{dM} = a [M] (F - F_M)$$

angenommen, daß diese Veränderung der Konzentration des Monomeren und des noch durch das Monomere unbesetzten Oberflächenanteiles des Katalysators proportional ist. ($(F - F_M)$, worin F die Gesamtoberfläche des Katalysators bedeutet.) Wenn $[M] = 0$ und $F_M = 0$ ist (Anfangsbedingung), ergibt sich nach Integrieren:

$$F_M = F - F e^{-\frac{a}{2} [M]^2} \text{ so, daß } F_H = F e^{-\frac{a}{2} [M]^2}$$

Werden der Ausdruck von F_H in die Gleichung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit substituiert und die $k \cdot k_3 F$ Konstanten in eine Konstante zusammen-

gefaßt (K), so läßt sich (da bei einer gegebenen Katalysatormenge F konstant ist) folgende Gleichung aufschreiben :

$$v_{br} = k \cdot k_3 F e^{-\frac{a}{2} [M]^2} [M] = K e^{-\frac{a}{2} [M]^2} [M]$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, daß sie bei einem bestimmten Wert von $[M]$ ein Maximum durchläuft.

Das Ergebnis ist zumindest formal demjenigen sehr ähnlich, das man bei katalytischen bimolekularen Gasreaktionen erhalten hat, bei denen eine reagierende Komponente stärker, die andere aber schwächer an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert wird. Hält man die Menge der stärker adsorbierbaren Komponente konstant und verändert die der schwächer adsorbierbaren, dann zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls ein Maximum [68].

Im weiteren wurde erwiesen [63, 64], daß für niedrigere Monomerenkonzentrationen — als für diejenigen, die zur maximalen Bruttogeschwindigkeit gehören — die Reaktionsordnung zur $3/2$ -Potenz der Monomerenkonzentration proportional ist. (Log v_{br} als Funktion von $\log [M]$ dargestellt, erhält man eine Gerade, deren Tangente m beträgt 1,48 [Abb. 10].)

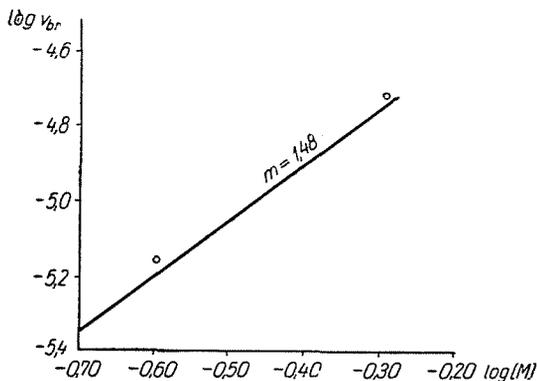


Abb. 10. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Monomeren

Dasselbe Resultat hat auch MORGAN [69] bei der Polymerisation des Acrylnitrils in wäßriger Lösung in Anwesenheit des Redoxsystems Kaliumpersulfat/Ferrosalz erhalten.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zeigte sich der Quadratwurzel aus der Kaliumpersulfatkonzentration proportional (Abb. 11). Zwischen der Wurzel aus der Persulfatkonzentration und dem Reziprokwert des Polymerisationsgrades wurde ein linearer Zusammenhang gefunden (Abb. 12). Daraus folgt, daß der Kettenabbruch durch Reaktion von zwei Makroradikalen hervorgerufen wird. Es wurde bei der Bestimmung der Kettenübertragungskoeffizienten festgestellt, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen keine

Kettenübertragung durch den Initiator bzw. das Monomere stattfindet: v_{br} als Funktion des Wertes $1/\bar{P}_n$ dargestellt, ergibt eine Gerade, die durch den Origo läuft (Abb. 13).

Um die Übertragung in dem Lösungsmittel zu bestimmen, wurde $1/P$ als Funktion des Verhältnisses der Konzentrationen [Lösungsmittel]/[Mono-

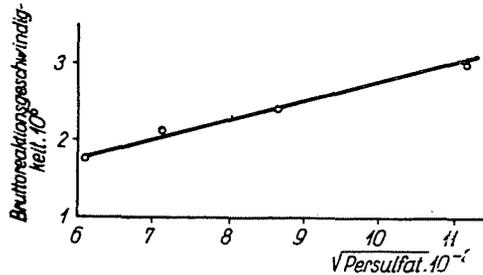


Abb. 11. Änderung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Quadratwurzel aus der Persulfatkonzentration

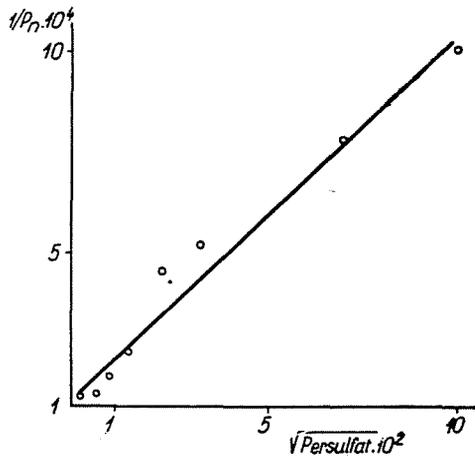


Abb. 12. Der Reziprokwert des durchschnittlichen Polymerisationsgrades $1/\bar{P}_n$, als Funktion der Quadratwurzel aus der Persulfatkonzentration

mer] bestimmt. Es zeigte sich, daß bei kleineren Monomerenkonzentrationen ($[M] < 0,5$ Mol/l) keine Kettenübertragung durch das Lösungsmittel stattfindet, bei höherer Monomerenkonzentration verhält sich das Lösungsmittel — obwohl in keineswegs bedeutendem Maße — als Kettenüberträger. Der berechnete Wert der Kettenübertragungskonstante C_L beträgt $3,7 \times 10^{-5}$ (Abb. 14).

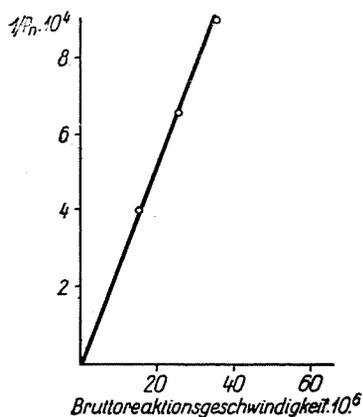


Abb. 13. Reziprokwert des Polymerisationsgrades ($1/P_n$), als Funktion der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

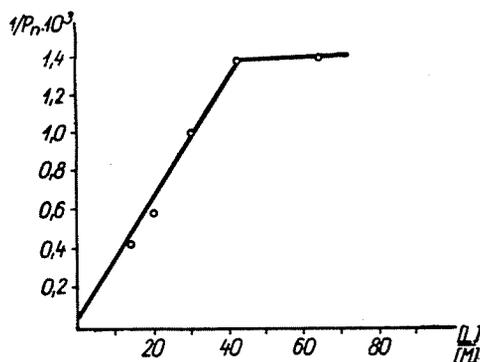
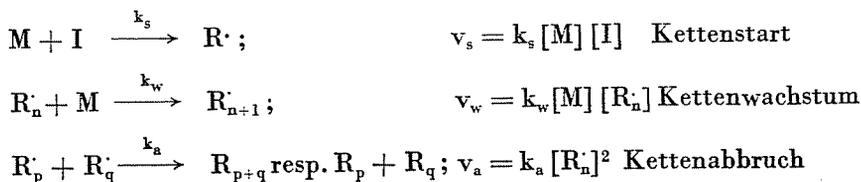


Abb. 14. Reziprokwert des Polymerisationsgrades ($1/P_n$) als Funktion des Konzentrationsverhältnisses $[L]/[M]$

Auf Grund des Obigen kann man die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von Acrylnitril bei der Monomerenkonzentration $[M] < 0,5$ Mol/l mit der Gleichung

$$-\frac{d[M]}{dt} = k [M]^{1,5} [I]^{0,5}$$

beschreiben. Diese Gleichung ist nur dann gültig, wenn die heterogene katalytische Redoxpolymerisation des Acrylnitrils unterhalb der Monomerenkonzentration 0,5 Mol/l mit folgenden Elementarprozessen zu beschreiben ist:



worin M das Monomer, $R \cdot$ das Makroradikal, I den Initiator bedeutet. Für die Entstehung langer Ketten liefert dieser Mechanismus — stationäre Verhältnisse vorausgesetzt — den gefundenen Zusammenhang. Die erwähnte Gleichung wird bei konstanter Initiatorkonzentration durch Integration in die folgende Form

$$\frac{1}{\sqrt{[M]}} - \frac{1}{\sqrt{[M_0]}} = kt [I]^{0,5}$$

überführt, wobei $[M_0]$ die Anfangskonzentration an Monomeren und $[M]$ die momentane Monomerenkonzentration bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt, daß man Geraden bekommt, wenn die Werte von $1/\sqrt{[M]}$ als Funktion von t dargestellt werden. Abb. 15 zeigt die so dargestellten kinetischen Kurven für verschiedene Persulfatkonzentrationen. Die gemessenen Werte liegen in guter Näherung zu Geraden. Es zeigt sich, daß die Polymerisation eine Induk-

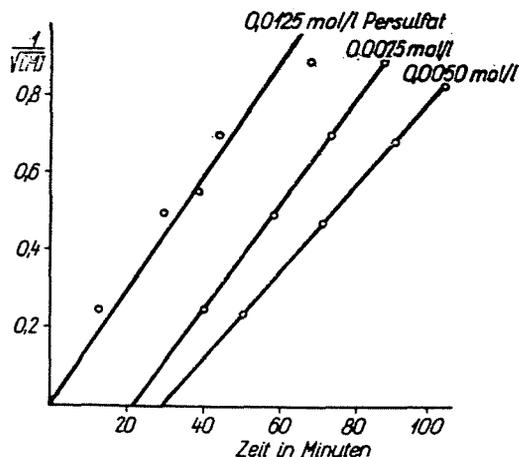


Abb. 15. Ablauf der durch katalytisch aktivierten Wasserstoff hervorgerufenen Redoxpolymerisation des Acrylnitrils bei verschiedenen Persulfatkonzentrationen

tionsperiode aufweist, deren Dauer durch Erhöhung der Persulfatkonzentration bis Null herabgesetzt werden kann.

Es ist zu bemerken, daß MORGAN [69] bei der Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Lösung in Anwesenheit von Kaliumpersulfat und Reduktionsmittel zu ähnlichen Ergebnissen gelangte.

Für das Redoxsystem Kaliumpersulfat/katalytisch aktivierter Wasserstoff sind dieselben Gesetzmäßigkeiten gültig, wie sie für andere Redoxsysteme bei der Polymerisation von Acrylnitril schon früher festgestellt wurden. Daraus folgt, daß die Polymerisation primär nicht auf der Oberfläche des Katalysators, sondern im Inneren der Lösung ausgelöst wird. Unterhalb einer gewissen Monomerenkonzentration (0,5 Mol/l) spielt der Katalysator lediglich beim Beginn der Startreaktion eine Rolle.

Diese Feststellung unterstützt die Tatsache, daß die Redoxsysteme nur auf die Startreaktion (auf den ersten Elementarprozeß der Polymerisation) eine Wirkung ausüben, nicht aber auf die Kettenwachstum- und Kettenabbruchreaktion.

Zusammenfassung

Verfasser behandeln — hauptsächlich auf Grund eigener Versuche — den jetzigen Stand der Gesetzmäßigkeiten der durch katalytisch aktivierten Wasserstoff auslösbaren Polymerisation.

Literatur

1. TAYLOR, H. S.—HILL, D. G.: Z. physik. Chem. (B) **2**, 449 (1929).
2. MELVILLE, H. W.: Proc. Roy. Soc. Lond. A. **163**, 511 (1937).
3. BONHOEFFER, K. F.: Z. physik. Chem. **113**, 199 (1924).
4. NAGEL, B. W.—TREDEMANN, E.: Wiss. Veröfl. d. Siemenswerke **8**, 187 (1929).
5. KROEPELIN, H.—VOGEL, E.: Naturwiss. **20**, 821 (1932).
6. BOGDÁNDY, I.—POLÁNYI, M.—VÉSZI, G.: Angew. Chem. **46**, 14 (1933).
7. KROEPELIN, H.—VOGEL, E.: Berichte **68**, 684 (1935).
8. HOUTMAN, I. P. W.—BERG, van den K.—HEERTJES, P. M.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **62**, 672 (1943).
9. BOELHOEVER, C.—HEERTJES, P. M.—STEENIS, van J.—WATERMAN, H. J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 769 (1950).
10. BOELHOEVER, C.—STEENIS, van J.—WATERMAN, H. J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 769 (1950).
11. RIENÄCKER, R.: Angew. Chem. **61**, 490 (1949).
12. TAMARU, K.: Bull. Chem. Soc. Jap. **23**, 180 (1950); Chem. Zbl. (1953), 9439.
13. TAMARU, K.: Bull. Chem. Soc. Jap. **24**, 177 (1951); Chem. Zbl. (1953), 5478.
14. SMITH, H. A.—BEDOIT, W. C.: J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1085 (1951).
15. BOND, T. C.—SHERIDAN, J.: Trans. Farad. Soc. **48**, 651 (1952).
16. CSÚRÖS, Z.—GÉCZY, I.—POLGÁR, J.: Acta Chim. Hung. **1**, 417 (1952).
17. WEIDLICH, H. A.—MEYER-DELIUS, M.: Ber. **74**, 1195 (1941).
18. GORIN, J. A.—DEREWJAGINA, N. L.: (Горин, Я. А.—Деревягина, Н. Л.): Ж. О. Х. (J. allg. Chem.) **26** (88), 1087 (1956); Chem. Zbl. (1957) 10.441.
19. TWIGG, F. H.: Discuss. Farad. Soc. **1950**, 159.
20. WAGNER, C. D.—WILSON, S. N.—ÖTVÖS, J. W.—STEVENSON, D. P.: J. Chem. Phys. **20**, 338, 1331 (1952).
21. WILSON, J. N.: Ind. Eng. Chem. **45**, 1480 (1953).
22. LAIDLER, K. J.—WALL, M. C.—MARKHAM, H. C.: J. Chem. Phys. **21**, 949 (1953).
23. LAIDLER, K. J.—WALL, M. C.—MARKHAM, H. C.: J. Chem. Phys. **20**, 1331 (1952).
24. FLANAGAN, T. B.—RABINOVITCH, B. S.: J. physic. Chem. **61**, 664 (1957).
25. CSÚRÖS, Z.—GÉCZY, I.—NÓGRÁDI, T.: Acta Chim. Hung. **1**, 168 (1951).
26. DINEEN, E.—SCHWAN, T. C.—WILSON, C. L.: Trans. Elektrochem. Soc. **96**, 226 (1949).
27. PARRAVANO, F.: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 628 (1951).
28. KERN, W.—QUAST, H.: Makromol. Chem. **10**, 202 (1953).
29. CSÚRÖS, Z.—GÉCZY, I.—FEHÉRVÁRI, M.: unveröffentlichte Versuche.
30. FAILEBIN, M.: Ann. Chim. **4**, 156 (1925); Chem. Zbl. 1926. I. 1150.
31. FAILEBIN, M.: Ann. Chim. **4**, 410 (1925); Chem. Zbl. 1926. I. 1150.
32. ADAMS, R.—CARVEY, B. S.: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 477 (1926).
33. TULEY, W. F.—ADAMS, R.: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 3061 (1925).
34. BRAY, R. H.—ADAMS, R.: J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2101 (1927).
35. SAUER, I.—ADKINS, H.: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1 (1937).
36. SHABROVA, G. M.: Жаброва Г. М. Усп. хим. (Fortschritte der Chemie) **20**, 450 (1951); Chem. Zbl. (1952), 3308.
37. GÉCZY, I.: Doktordissertation, Budapest, 1944.
38. CSÚRÖS, Z.—ZECH, K.—GÉCZY, I.: Acta Chim. Hung. **1**, 1 (1946).
39. CSÚRÖS, Z.—ZECH, K.—GÉCZY, I.: Magy. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közl. (Ber. d. chem. Abt. d. ung. Akad. d. Wiss.) **1**, 23 (1952).
40. WILLSTÄTTER, R.—WALDSCHMIDT-LEITZ, E.: Ber. **54**, 113 (1921).
41. WILLSTÄTTER, R.—SEITZ, F.: Ber. **56**, 1397 (1923).
42. WILLSTÄTTER, R.—HATT, D.: Ber. **45**, 1474 (1912).
43. WILLSTÄTTER, R.—KING, V. L.: Ber. **46**, 534 (1913).
44. WILLSTÄTTER, R.—SEITZ, F.: Ber. **56**, 1388 (1923).
45. BOESEKEN, L.—HOFSTEDE, R.: Akad. van Wetensch. Amsterd.: Proc. **29**, 424 (1917).
46. KERN, I. W.—SHRINER, R. L.—ADAMS, R.: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1147 (1925); Chem. Zb. (1925), II. 170.

47. THOMSON, G. : J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2744 (1934) ; Chem. Zbl. 1935, I. 2344.
48. KERN, W. : Makromol. Chem. **1**, 209 (1948).
49. KERN, W. : Makromol. Chem. **1**, 249 (1948).
50. KERN, W. : Angew. Chem. **61**, 471 (1949).
51. ДОЛГОПЛОСК, В. А.—ТИНЯКОВА, Ж. Ж. (Долгоплоск, В. А. — Тинякова, Е. И.) :
Химическая наука и промышленность (Chemische Wissenschaft u. Industrie) **2**,
280 (1957). (Zusammenfassendes Referat mit 133 Literaturzitaten.)
52. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—SALÁNKI, L. : Acta Chim. Hung. **3**, 283 (1955).
53. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—SALÁNKI, L. : Magy. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közl. **6**, 403 (1955).
54. CSÜRÖS, Z.—ZECH, K.—PFLIEGEL, T. : Hung. Acta Chim. **1**, 24 (1946).
55. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—SZABÓ, D. : Acta Chim. Hung. **2**, 33 (1952).
56. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—SZABÓ, D. : Magy. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közl. **3**, 209 (1953).
57. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—POLGÁR, I. : Magy. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közl. **3**, 191 (1953).
58. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I. : unveröffentlichte Versuche.
59. BEKEY, H. D.—GROTH, W. : Z. für Elektrochemie **60**, 978 (1956).
60. GÉCZY, I. : Kandidaturdissertation, Budapest 1955.
61. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—ZSUFFA, B.—ERDŐS, E. : Makromol. Chem. (1958 im Druck.)
62. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—ZSUFFA, B.—ERDŐS, E. : Magy. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közl. **9**,
415 (1958).
63. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—ZSUFFA, B. : Makromol. Chem. (1958 im Druck.)
64. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I.—ZSUFFA, B. : Magy. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közl. **9**, 423 (1958).
65. BACON, R. G. F. : Trans. Farad. Soc. **42**, 140 (1946).
66. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I. : unveröffentlichte Versuche.
67. CSÜRÖS, Z.—GÉCZY, I. : Chemische Gesellschaft, Sonderheft, (1957), 43.
68. ERDEY-GRÚZ, T. : Die Katalyse (ungarisch) S. 62, K. Ung. Universitätsdruckerei, Buda-
pest 1944.
69. MORGAN, L. B. : Trans. Farad. Soc. **42**, 169 (1946).

Prof. Z. Csűrös }
I. Géczy } Budapest XI. Műegyetem rakpart 3.