

## Zur Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 17. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die wohlbekannte, auf *F. Haber*<sup>1</sup> zurückgehende Deutung der Wirkungsweise von Wasserstoffsuperoxyd als Oxydations- und Reduktionsmittel hat in den letzten Jahren durch *M. G. Evans* und seine Schule<sup>2</sup> ihre experimentelle Bestätigung gefunden, und zwar in besonders eindrucksvoller Weise an Hand der Polymerisierungsfähigkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch in Freiheit gesetzte OH-Radikale. So wichtig und aufschlußreich diese Arbeiten sind,<sup>3</sup> die auf Grund der experimentellen Ergebnisse entwickelte Kinetik scheint mir nach manchen Richtungen einer Diskussion zu bedürfen. Dies mag wohl mit der Wahl der die Polymerisation initiierenden oder — richtiger — begleitenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion zusammenhängen; denn wiewohl in gewiß naheliegender Weise die Polymerisationen, an deren Hand die Kinetik entwickelt worden ist, in Zusammenhang mit jener  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion durchgeführt wurden, an der *Haber* und *Weiß*<sup>1, 4</sup> den von ihnen erkannten Mechanismus exemplifizierten, so scheint dennoch diese Wahl keine ganz glückliche zu sein. Ist die *Habersche* Formulierung zutreffend, woran doch wohl kaum gezweifelt werden kann, so hängt,

<sup>1</sup> *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *F. Haber* und *J. Weiß*, Naturwiss. **20**, 948 (1932); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **147**, 332 (1934).

<sup>2</sup> *J. H. Baxendale*, *M. G. Evans* und *G. S. Park*, Trans. Faraday Soc. **42**, 155 (1946). — *J. H. Baxendale*, *M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, Trans. Faraday Soc. **42**, 668 (1946). — *J. H. Baxendale*, *S. Bywater* und *M. G. Evans*, Trans. Faraday Soc. **42**, 675 (1946). — *J. H. Baxendale* und *M. G. Evans*, Trans. Faraday Soc. **43**, 210 (1947). — *M. G. Evans*, J. chem. Soc. London **1947**, 266. — S. auch *J. H. Baxendale*, *M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, J. Polymer Sci. **1**, 466 (1946).

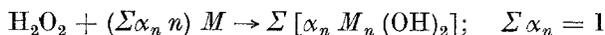
<sup>3</sup> Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß die vielgeübte Polymerisierung durch organische Peroxyde ihre Analogie in der Polymerisierung durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  findet.

<sup>4</sup> S. indessen hierzu *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 457 (1948).

soweit ich sehe, die Polymerisierbarkeit durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  lediglich von dem Verhältnisse ab, in welchem sich OH zwischen dem zu polymerisierenden System und der zu oxydierenden Molgattung aufzuteilen vermag, dürfte also keineswegs auf die  $\text{Fe}^{++}$ -Oxydation beschränkt sein. Deren außerordentlich schneller Ablauf macht sie vielmehr für eine Einsicht in die Polymerisationskinetik von vornherein nicht sehr geeignet, vorausgesetzt, daß sich langsamere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktionen finden lassen, die den vorhin genannten Voraussetzungen genügen und ansonsten die Polymerisation nicht spezifisch beeinflussen.

Die nachfolgenden Bemerkungen tragen zur Theorie der Polymerisation nur in beschränktem Umfange bei; sie wollen — im Gebiete der Polymerisation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wäßriger Lösung — die Aufmerksamkeit auf nicht nur rechnerisch, sondern, wie es scheint, auch experimentell<sup>5</sup> zugängliche Polymerisationsmechanismen lenken, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gewähren dürften, der der vereinfachenden Annahmen, wie solche vielfach herangezogen werden, weniger bedarf.

Es sei  $M$  das der Polymerisation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  anheimfallende Monomer und  $\varphi [= k (\text{H}_2\text{O}_2) (X^{\mu+})]^6$  zur Zeit  $t$  die Geschwindigkeit des der *Stöchiometrie* des Polymerisationsvorganges



parallel gehenden Oxydationsvorganges, mit dessen zweiter Stufe (Geschwindigkeit  $\varphi' = k' (\text{OH}) (X^{\nu+})^7$  die Bruttoreaktion der Polymerisation konkurriert:

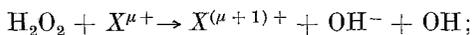
<sup>5</sup> Es mag nicht unangezeigt sein, ein paar bimolare  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktionen mit ihren „Halbwertzeiten“ hier anzuführen, den Zeiten des hälftigen Umsatzes des in hinreichendem Unterschub befindlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Partners ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration 0,1 molar):

Reaktion: $\text{H}_2\text{O}_2 +$	Geschw.-Koeff. (25° C) (Mol/L) <sup>-1</sup> Min <sup>-1</sup>	$t$ Min.
J-	0,69	10'
$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	1,53	4,5'
$\text{Cu}^+$	3000	0,007'
$\text{Fe}^{++}$	4000	0,0017'

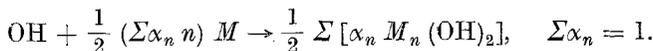
Langsam polymerisierende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktionen gäben den Vorteil, das Konzentrationsniveau ihrer Komponenten während des Polymerisationsvorganges möglichst konstant halten zu können. Auf allfällig andere, den gleichen Zweck verfolgende Anordnungen [Bodenkörper; Katalysator (z. B.  $\text{Cu}^+$ ; *E. Abel*, *Mh. Chem.* **34**, 1349 (1913))] sei verwiesen.

<sup>6</sup> Rund geklammerte Symbole bedeuten Konzentrationen, Mol/l.

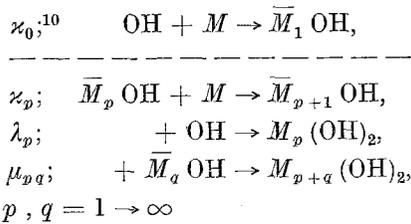
<sup>7</sup>  $\nu = \mu$  oder  $= \mu + 1$ .



hierzu parallel:



Ihr *Mechanismus*<sup>8</sup> wird durch die nachfolgende Kettenreaktion sinnbildlicht:<sup>9</sup>



Die Erreichung des *quasistationären* Zustandes für die Konzentrationen sämtlicher Radikale bedingt den Bestand nachfolgender *Stationaritätsgleichungen*:

für OH:

$$\varphi = k' (X^{\nu+}) (\text{OH}) + 2 (\Sigma_\lambda + \Sigma_\mu),$$

wo

$$\Sigma_\lambda = (\text{OH}) \sum_1^\infty \lambda_p (\bar{M}_p \text{OH}),$$

$$\Sigma_\mu = \sum_{\substack{p, q \\ 1, p}}^{\infty, \infty} \mu_{pq} (\bar{M}_p \text{OH}) (\bar{M}_q \text{OH});$$

für jedes der Radikale  $\bar{M}_p \text{OH}$  ( $p = 1 \rightarrow \infty$ ):

$$\alpha_{p-1} (\bar{M}_{p-1} \text{OH})^{11} (M) =$$

<sup>8</sup> Es werden hier nur jene Reaktionswege in Betracht gezogen, die den Gegenstand der eingangs zitierten Arbeiten (siehe Anmerkung 2) bilden; Transfer- (Übergangs-) Reaktionen sind daher an dieser Stelle nicht in den Mechanismus mit einbezogen.

<sup>9</sup> Die  $M$  enthaltenden Radikale sind zum Zeichen einer offenen Bindung über  $M$  gequert.

<sup>10</sup> Die nebenstehenden Bezeichnungen bedeuten den betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten, bezogen auf die Zahl der in der Zeiteinheit pro Volumeinheit vor sich gehenden „Reaktionslinien“ in der angeschriebenen Form, also, da es sich hier durchaus um bimolare Reaktionen handelt, bezogen auf die Zahl der in der Zeiteinheit pro Volumeinheit gebildeten Mole Reaktionsprodukt.

<sup>11</sup>  $p = 1$  gibt  $(\bar{M}_0 \text{OH})$ , eine der Einheitlichkeit halber gewählte Bezeichnung, die ersichtlicherweise  $(\text{OH})$  bedeutet.

$$= (\bar{M}_p \text{ OH}) \left[ \lambda_p (\text{OH}) + \sum_{1, p+1}^{p-1, \infty} \mu_{pq} (\bar{M}_q \text{ OH}) + 2 \mu_{pp} (\bar{M}_p \text{ OH}) + \kappa_p (M) \right],$$

$$\mu_{pq} = \mu_{qp}$$

wobei für die Summe der beiden mittleren Glieder natürlich auch  $\sum_1^{\infty} \mu_{pq} (\bar{M}_q \text{ OH}) + \mu_{pp} (\bar{M}_p \text{ OH})$  geschrieben werden kann.

Diesen  $p + 1$  ( $p \rightarrow \infty$ ) Stationaritätsgleichungen schließt sich die *stöchiometrische* Beziehung an, wonach die Zahl der in der Zeiteinheit von  $M$  aufgenommenen OH-Radikale gleich sein muß der Zahl der in gleicher Zeit durch die  $\lambda$ -Reaktionen gebildeten Polymere vermehrt um die doppelte Zahl der durch die  $\mu$ -Reaktionen gebildeten:

$$\kappa_0 (M) (\text{OH}) = \Sigma_\lambda + 2 \Sigma_\mu.$$

Dies gibt in seiner Gesamtheit ein Gleichungssystem von  $p + 2$  ( $p \rightarrow \infty$ ) Gleichungen, die die  $p + 2$  ( $p \rightarrow \infty$ ) Unbekannten<sup>12</sup> prinzipiell zu errechnen erlauben.

Die *Kinetik*<sup>13</sup> der Polymerisation (innerhalb des Zeitraumes der Gültigkeit der Stationaritätsbedingungen) ist durch die beiden Gleichungen gegeben:

$$\frac{d(M)}{dt} = v = (\text{OH}) \sum_1^{\infty} p \lambda_p (\bar{M}_p \text{ OH}) + \sum_{1, p}^{\infty, \infty} (p + q) (\bar{M}_p \text{ OH}) (\bar{M}_q \text{ OH}) =$$

$$= (M) \sum_0^{\infty} \kappa_p (\bar{M}_p \text{ OH}),$$

$$\frac{d(M_n (\text{OH})_2)}{dt} = \lambda_n (\bar{M}_n \text{ OH}) (\text{OH}) + \sum_1^{\frac{n}{2}} \mu_{p, n-p} (\bar{M}_p \text{ OH}) (\bar{M}_{n-p} \text{ OH}).$$

Bezeichnen wir der Kürze halber  $\frac{1}{2} \Sigma \alpha_n n$ , den — zeitabhängigen — stöchiometrischen Koeffizienten von  $M$  (bezogen auf ein OH) mit  $s$ ,  $\Sigma_\lambda + \Sigma_\mu$ , die Zahl der zum Zeitpunkt  $t$  per Zeiteinheit gebildeten Polymere mit  $S$ , so ist

$$s = \frac{v}{2S}, \quad \alpha_n = \frac{\frac{d(M_n (\text{OH})_2)}{dt}}{S}$$

<sup>12</sup>  $p$  Konzentrationen ( $\bar{M}_p \text{ OH}$ ), ferner (OH) und  $(M)$ , sämtliche Konzentrationen zugeordnet dem Zeitpunkt  $t$ .

<sup>13</sup> S. Anmerkung 8.

<sup>14</sup> Das in Anmerkung 11 für  $p = 1$  Gesagte gilt hier für  $p = 0$ .

<sup>15</sup> Ist  $n$  eine ungerade Zahl, so ist  $\frac{n}{2}$  durch  $\frac{n-1}{2}$  zu ersetzen.

und der mittlere Polymerisationsgrad  $\bar{\pi}$  (mittlere Kettenlänge) innerhalb des Zeitraumes Null bis  $t$  [Abnahme von  $(M)_{t=0} = A_t(M)$ ]

$$\bar{\pi} = \frac{A_t(M)}{\int_0^t S dt}.$$

Es ist ersichtlich und aus der Literatur bekannt, daß die hier geschilderte Reaktionsweise zweier Sonderwege fähig ist, der Bildung der Polymere durch Reaktion der  $\bar{M}_p$  OH-Radikale ausschließlich mit OH-Radikalen („ $\lambda$ -Weg“<sup>16</sup>) einerseits, ausschließlich mit Radikalen gleicher Art ( $\bar{M}_q$  OH) („ $\mu$ -Weg“<sup>16</sup>) andererseits.

Was die Kennzeichnung dieser beiden Wege betrifft, so kann wohl kaum ein Zweifel sein, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten  $\lambda_p$  des  $\lambda$ -Weges größer — offenbar beträchtlich größer — sind als die entsprechenden Koeffizienten  $\mu_{pq}$  des  $\mu$ -Weges, und zwar für jedes  $p$  unabhängig von dem Betrage von  $q$ . Dies scheint mir dafür zu sprechen, daß alleiniger Bestand des  $\mu$ -Weges im Gesamtbereich der Polymerisation nicht sehr wahrscheinlich sein dürfte, wohl weniger wahrscheinlich als alleiniger Bestand des  $\lambda$ -Weges, und daß im allgemeinen mit „Mischung“<sup>16</sup> beider Reaktionsarten zu rechnen sein wird. Die Aufteilung von  $\bar{M}_p$  OH in die Partnerschaft mit OH,  $M$  und  $\bar{M}_q$  OH ( $q \rightarrow \infty$ ) bedingt, daß der  $\lambda$ -Weg bevorzugt sein wird, je kleiner  $(M)$  und/oder je größer  $\varphi$  ist; die gegenteiligen Verhältnisse fördern den  $\mu$ -Weg. Bei Konstanz von  $\varphi$ , also bei möglichster Aufrechthaltung<sup>16</sup> der Konzentrationen der Partner der  $H_2O_2$ - $X^{u+}$ -Reaktion, muß das „Mischungsverhältnis“<sup>16</sup>  $\frac{\lambda\text{-Weg}}{\mu\text{-Weg}}$  mit Fortschreiten der Reaktion, also mit wachsender Reaktionszeit offenbar automatisch ansteigen. Geht umgekehrt die polymerisierende Reaktion bei praktisch noch vorhandenem Monomer ihrem praktischen Aufbruch entgegen, so wird relativ zum  $\lambda$ -Weg der  $\mu$ -Weg überwiegen. Auf jedem der beiden Wege kürzt vom experimentellen Standpunkte großes  $\varphi$  und/oder kleines  $(M)$  die praktisch ermittelbare Kettenlänge,<sup>17</sup> mit dem Grenzwert  $M(OH)_2$  des  $\lambda$ -Weges,  $M_2(OH)_2$  des  $\mu$ -Weges.

Im folgenden sei vorausgesetzt, daß  $\varphi'$  gegenüber  $2(\Sigma_\lambda + \Sigma_\mu)$  vernachlässigbar ist, so daß die  $H_2O_2$ -Reaktion durch  $M$  praktisch quantitativ in Richtung der Polymerisation abgelenkt wird; es ist dann

<sup>16</sup> S. Anm. 5.

<sup>17</sup> Ist  $n_{\text{exp max}}$  der „ $M$ -Gehalt“<sup>16</sup> des „höchsten“ experimentell noch auffindbaren Polymers, so ist im Falle des  $\lambda$ -Weges  $p_{\text{exp max}} = n_{\text{exp max}}$ , während in Gegenwart von  $\mu$ -Reaktionen eine Aussage über  $p_{\text{exp max}}$  naturgemäß nicht gemacht werden kann.

$$\frac{1}{2} \sum \alpha_n n = \frac{dx}{d\xi},$$

wenn mit  $x$  bzw.  $\xi$  zur Zeit  $t$  der Verbrauch an  $M$  bzw. an  $H_2O_2$  (Mol/l) bezeichnet wird.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die *Kinetik des isoliert angenommenen  $\lambda$ -Weges* exakt durchführen:

$$\varphi = 2 \sum \lambda = 2 \kappa_0 (M) (OH);$$

aus dem Zusammenhalt der Stationaritätsbedingungen für  $(\bar{M}_p OH)$  und  $(\bar{M}_{p+1} OH)$  ergibt sich leicht

$$(\bar{M}_p OH) = \frac{\varphi}{2(\bar{M})} \cdot \frac{1}{\kappa_p \prod_{q=1}^{q=p} \left( 1 + \frac{\lambda_q}{\kappa_q} \frac{\varphi}{2 \kappa_0 (M)^2} \right)}$$

und hieraus in weiterer Folge unter Einsetzung dieses Wertes für  $(\bar{M}_p OH)$ :

$$-\frac{d(M)}{dt} = v = \frac{\varphi}{2 \kappa_0 (M)} p \sum_1^{\infty} p \lambda_p (\bar{M}_p OH) = (M) p \sum_0^{\infty} \kappa_p (\bar{M}_p OH),$$

$$\frac{d(M_p(OH)_2)}{dt} = \lambda_p \frac{\varphi}{2 \kappa_0 (M)} (\bar{M}_p OH).$$

Kann die Aufteilung von  $\bar{M}_p OH$  in die Partnerschaft mit  $M$  und  $OH$  als unabhängig von  $p$  angenommen werden,  $\frac{\lambda_p}{\kappa_p} = \gamma$ , so vereinfachen sich diese Formeln, wenn

$$\frac{\gamma}{2 \kappa_0} \cdot \frac{\varphi}{(M)^2} = \zeta$$

gesetzt wird, zu

$$(\bar{M}_p OH) = \frac{\varphi}{2(M)} \cdot \frac{1}{\kappa_p (1 + \zeta)^p}.$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = v = \frac{\varphi}{2} \zeta p \sum_1^{\infty} \frac{p}{(1 + \zeta)^p} =$$

$$= \frac{\varphi}{2} \zeta \cdot \frac{1 + \zeta}{\zeta^2} = \frac{\kappa_0}{\gamma} (M)^2 + \frac{\varphi}{2}$$

$$\frac{d[M_p(OH)_2]}{dt} = \frac{\varphi}{2} \frac{\zeta}{(1 + \zeta)^p}; \quad \alpha_p = \frac{\zeta}{(1 + \zeta)^p}.$$

Da der Ausdruck  $\frac{\zeta}{(1 + \zeta)^p}$  ein Maximum passiert, wenn  $\zeta = \frac{1}{p-1}$ , so bildet sich zur Zeit  $t$  jenes Polymer pro Volumeneinheit am reichlichsten, und zwar mit der Geschwindigkeit  $\frac{\varphi}{2} \frac{(p-1)^{p-1}}{p^p}$ , dessen „ $M$ -Gehalt“  $p$  der Beziehung  $v = \frac{\varphi}{2} p$  entspricht.

Ist, wie dies im allgemeinen der Fall ist,  $\varphi \ll v$ , so entartet die Polymerisationsgeschwindigkeit zu

$$-\frac{d(M)}{dt} = v \doteq \frac{\kappa_0}{\gamma} (M)^2;^{18} \quad \frac{(M)_0 - (M)}{(M)} \doteq (M)_0 \frac{\kappa_0}{\gamma} t;^{19} \quad \zeta \doteq \frac{\varphi}{2v};$$

$$\frac{1}{2} \sum \alpha_n n = \frac{dx}{d\xi} = \frac{v}{\varphi} \doteq \frac{\kappa_0}{k\gamma} \cdot \frac{((M)_0 - x)^2}{(a - \xi)(b - \xi)},$$

wenn  $(M)_0$ ,  $a$  und  $b$  die Anfangskonzentrationen von  $M$ ,  $H_2O_2$  und  $X^{\mu+}$  sind, woraus sich durch Integration der Zusammenhang zwischen  $x$  und  $\xi$  ergibt. Dieser ist für den Fall  $a = b$ :

$$\frac{x}{(M)_0 - x} \doteq \frac{\kappa_0 (M)_0}{k\gamma a} \frac{\xi}{a - \xi};$$

für den gleichen Fall ergibt sich

$$\bar{\pi} \doteq \frac{2 \frac{\kappa_0}{\gamma} (M)^2}{k a^2} \cdot \frac{1 + a k t}{1 + (M)_0 \frac{\kappa_0}{\gamma} t}.$$

Die *Kinetik des isoliert angenommenen  $\mu$ -Weges* läßt sich nicht exakt durchführen. Soweit ich sehe, sind es hier lediglich zwei Sonderfälle, die einer Berechnung zugänglich sind; der folgende<sup>20</sup> erscheint mir vom

<sup>18</sup> Daß in dem Bereiche  $\varphi \ll v$  die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der polymerisierenden  $H_2O_2$ -Reaktion praktisch unabhängig ist, hat seinen Grund darin, daß  $\varphi$  und  $(\bar{M}_p \text{ OH})$  ( $\lim p = \infty$ ) einander antiparallel sind. — Diese praktische Unabhängigkeit muß zur Folge haben, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit eines gegebenen Monomers gegebener Konzentration in dem Bereiche  $\varphi \ll v$  von der Natur der polymerisierenden  $H_2O_2$ -Reaktion praktisch nicht beeinflusst wird.<sup>5</sup>

<sup>19</sup> Die Ableitung in der Publikation von *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, l. c., S. 670, setzt  $\lambda_p$  und  $\kappa_p$  von vornherein unabhängig von  $p$  voraus; unter der dortigen Bezeichnung (A), „the concentration of growing polymer chains“, ist wohl  $p \sum_1^{\infty} (\bar{M}_p \text{ OH})$  zu verstehen (?).

<sup>20</sup> Der andere, kinetisch jedoch kaum in Betracht kommende Fall wäre der, daß jedes der  $\bar{M}_p \text{ OH}$ -Radikale ausschließlich mit sich selbst reagiere, unter Bildung von  $\bar{M}_{2p}(\text{OH})_2$ . Immerhin ist das Ergebnis dieser Reaktionsweise interessant genug, um angemerkt zu werden: Ist

$$\beta_p = \frac{\kappa_p}{4 \mu_{pp}}, \quad R_1 = \sqrt{1 + \frac{2\varphi}{\kappa_1 \beta_1 (M)^2}} - 1;$$

$$R_p = \sqrt{1 + 2 \frac{\kappa_{p-1} \beta_{p-1}}{\kappa_p \beta_p} R_{p-1}} - 1,$$

so wird

$$(\bar{M}_p \text{ OH}) = \beta_p (M) R_p \quad \text{und} \quad -\frac{d(M)}{dt} = v = (M) p \sum_0^{\infty} \kappa_p (\bar{M}_p \text{ OH}) = \infty.$$

kinetischen Standpunkte aus als Grenzfall wert, diskutiert zu werden: jedes der  $\bar{M}_p$  OH-Radikale ( $p = 1 \rightarrow \infty$ ) reagiere praktisch lediglich mit  $\bar{M}_1$  OH, jenem Radikal, das in überwiegender Konzentration gebildet wird, und das in Partnerschaft mit jedem der  $\bar{M}_p$  OH's unter allen  $\bar{M}_q$  OH's wohl sicherlich den größten Geschwindigkeitskoeffizienten aufweist. Diesfalls gilt für die Stationarität von ( $\bar{M}_1$  OH):

$$\varphi = \kappa_0(M) (\text{OH}) = (\bar{M}_1 \text{ OH}) \left[ p \sum_1^{\infty} \mu_{p1} (\bar{M}_p \text{ OH}) + \mu_{11} (\bar{M}_1 \text{ OH}) + \kappa_1(M) \right],$$

welche Bedingung im Verein mit der stöchiometrischen Beziehung<sup>21</sup>

$$\varphi = 2 \Sigma_{\mu} = 2 (\bar{M}_1 \text{ OH}) p \sum_1^{\infty} \mu_{p1} (\bar{M}_p \text{ OH})$$

zu

$$(\bar{M}_1 \text{ OH}) [\mu_{11} (\bar{M}_1 \text{ OH}) + \kappa_1(M)] = \frac{\varphi}{2}$$

und mithin zu

$$(\bar{M}_1 \text{ OH}) = \frac{\kappa_1(M)}{2 \mu_{11}} \left[ \sqrt{\frac{2 \varphi \mu_{11}}{\kappa_1^2(M)^2} + 1} - 1 \right]$$

führt.

Aus dem Zusammenhalt der Stationaritätsbedingungen für ( $\bar{M}_p$  OH) und ( $\bar{M}_q$  OH) ergibt sich

$$(\bar{M}_p \text{ OH}) = \frac{\kappa_1(\bar{M}_1 \text{ OH})}{\kappa_p \left( 1 + \varepsilon \frac{(\bar{M}_1 \text{ OH})}{(M)} \right)^{p-1}},$$

sofern die Aufteilung von  $\bar{M}_p$  OH in die Partnerschaft mit  $\bar{M}_1$  OH und  $M$  unabhängig von  $p$  angesehen wird:  $\frac{\mu_{p1}}{\kappa_p} = \varepsilon$ .

Demnach ist

$$\begin{aligned} -\frac{d(M)}{dt} &= v = p \sum_1^{\infty} \mu_{p1} (p+1) (\bar{M}_p \text{ OH}) (\bar{M}_1 \text{ OH}) = (M) p \sum_0^{\infty} \kappa_p (\bar{M}_p \text{ OH}) = \\ &= \kappa_1(M) \left[ \frac{(M)}{\varepsilon} + (\bar{M}_1 \text{ OH}) \right] + \varphi = \\ &= \frac{\kappa_1(M)^2}{\varepsilon} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{\varepsilon}{\kappa_1} \frac{\varphi}{(M)^2} + 1} - 1 \right) \right] + \varphi. \end{aligned}$$

Ist  $\frac{\varepsilon}{\kappa_1} \frac{2 \varphi}{(M)^2} \ll 1$ , so daß  $\frac{\varphi}{v} \ll 1$ , so wird

$$-\frac{d(M)}{dt} = v \doteq \frac{\kappa_1}{\varepsilon} (M)^2,$$

<sup>21</sup> Wieder unter der Annahme, daß  $\varphi'$  gegenüber  $2 \Sigma_{\mu}$  vernachlässigbar ist.

formal derselbe Zusammenhang wie im Falle des — isoliert angenommenen —  $\lambda$ -Weges, unter Ersatz des Geschwindigkeitskoeffizienten  $\frac{\kappa_0}{\gamma}$  durch  $\frac{\kappa_1}{\varepsilon}$ ; die übrigen Beziehungen ergeben sich analog.

Um den  $\mu$ -Weg in seiner Allgemeinheit rechnerisch zugänglich zu machen, wird vielfach so vorgegangen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten  $\mu_{pq}$ <sup>22</sup> in den Summanden von  $\Sigma_\mu$  in je zwei, lediglich je von  $\bar{M}_p$  OH bzw.  $\bar{M}_q$  OH abhängige Faktoren, „reactivities“ representative of the two active polymers,<sup>23</sup> zerlegt werden, in der Weise,<sup>24</sup> daß

$$\begin{aligned}\mu_{pq} &= \mu_p \mu_q \text{ für } p \neq q, \\ &= \frac{\mu_p^2}{2} \text{ „ } p = q;\end{aligned}$$

dann entartet  $2 \Sigma_\mu$  zu einem Quadrat  $\left( \left[ p \sum_1^\infty \mu_p (\bar{M}_p \text{ OH}) \right]^2 \right)$ , wodurch die Schwierigkeit der rechnerischen Behandlung des  $\mu$ -Weges behoben wäre.

Die genannte Annahme, die weitgehend die Literatur über Polymerisation beherrscht, an dieser Stelle aber lediglich in bezug auf Polymerisation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  diskutiert sei, scheint mir indessen theoretisch nicht hinreichend fundiert. Laut dieser Annahme sind die Faktoren  $\mu_p$  dahin definiert, daß zur Zeit  $t$  für die Geschwindigkeit  $G_{p+p}$  der Bildung von  $M_{2p}(\text{OH})_2$  gilt:  $G_{p+p} = \frac{\mu_p^2}{2} (\bar{M}_p \text{ OH})^2$ ; das heißt, daß zum gleichen Zeitpunkt für die Geschwindigkeit  $G_{p+q}$  der Bildung von  $M_{p+q}(\text{OH})_2$  gilt:  $G_{p+q} = 2 \sqrt{G_{p+p} \cdot G_{q+q}}$ . Die genannte Annahme schließt also eine Beziehung ein, die, soweit ich sehe, sonst in der chemischen Kinetik nirgends Bestätigung gefunden hat, daß nämlich die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen zwei Molgattungen  $A$  und  $B$  berechenbar ist aus der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen  $A$  und  $A$  einerseits und jener zwischen  $B$  und  $B$  andererseits; sie enthält die Annahme, daß die Zahl

<sup>22</sup> Es sei bemerkt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten  $\mu_{pq}$  in der Literatur offenbar vielfach auf die Zahl der pro Zeiteinheit verschwindenden Radikale und nicht auf die der entstehenden Polymere (s. Anmerkung 10) bezogen sind, was für den Fall  $p = q$  von Bedeutung wird; eine solche Definition ist natürlich durchaus möglich, doch sollte sie ausdrücklich vermerkt werden; die gelegentliche Benennung solcher Geschwindigkeitskoeffizienten als „Reaktionskonstante“ („reaction constant“) [E. F. G. Herington und Allan Robertson, Trans. Faraday Soc. **38**, 490 (1942)] scheint mir keine glückliche.

<sup>23</sup> A. C. Cuthbertson, G. Gee und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **170**, 303 (1939).

<sup>24</sup> S. bezüglich der Definition der Geschwindigkeitskoeffizienten Anmerkung 10.

wirksamer Zusammenstöße lediglich durch die Eigenschaften der Partner, nicht auch durch die Eigenart der Zusammenstöße bedingt ist; sie führt zu der Folgerung — mit  $P$  sei ein sehr hoher Betrag von  $p$  bezeichnet —, daß, wenn die Geschwindigkeit zwischen zwei  $\overline{M}_p$  OH-Radikalen nahezu Null (oder schlechthin Null) ist, diese auch zwischen  $\overline{M}_p$  OH und  $\overline{M}_q$  OH für jedes noch so kleine  $p$  äußerst klein (oder schlechthin Null) ist.

Ein weiterer Schritt in gleicher Richtung innerhalb der hier behandelten Kinetik der Polymerisation durch  $H_2O_2$  ist die Gleichsetzung<sup>25</sup> aller Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen zwischen den  $\overline{M}_p$  OH's und  $\overline{M}_q$  OH's, unabhängig von dem Betrage von  $p$  und  $q$ , eine Annahme, gleichbedeutend mit der Aussage, daß den  $\overline{M}_p$  OH-Radikalen in ihren Reaktionen untereinander ( $p, q = 1 \rightarrow \infty$ ) jedes individuelle kinetische Verhalten fehlt.<sup>26</sup>

Die außerordentliche Kompliziertheit der Polymerisationsvorgänge mit ihren theoretisch „mehrfach unendlich vielen“ Geschwindigkeitskoeffizienten erheischt selbstverständlich eine Reihe vereinfachender Annahmen, um ihre Kinetik beherrschen zu können. Unbeschadet der experimentellen Bestätigung, die solche Annahmen finden, wie eine solche z. B. in dem vielfach aufgefundenen „Wurzelgesetz“ vorliegt, dürfte es wünschenswert sein, womöglich über diese offenbaren Mittelwertergebnisse hinaus schrittweise zu einem detaillierteren Einblick in die Reaktionslinien vorzudringen. Es mag sein, daß die Vielfältigkeit der  $H_2O_2$ -Reaktionen mit ihrer außerordentlich großen Abstufung ihrer Geschwindigkeit<sup>27</sup> und bei möglichst weiter Variation ihrer Partner-

<sup>25</sup> In richtigerer Ausdrucksweise: Geschwindigkeitskoeffizient  $\mu$ , wenn  $p \neq q$ ;  $\frac{\mu}{2}$ , wenn  $p = q$ . Diese Annahme [J. H. Baxendale, S. Bywater und M. G. Evans, Trans. Faraday Soc. **42**, 675 (1946)] schließt völlige kinetische Identität aller  $\overline{M}_p$  OH-Radikale ein; nur eine solche, in ihrer Allgemeinheit doch wohl wenig wahrscheinliche Koeffizientenwahl würde im Sinne obiger Ausführung zu allgemeiner Berechenbarkeit des  $\mu$ -Weges führen.

<sup>26</sup> S. J. H. Baxendale und M. G. Evans, Trans. Faraday Soc. **43**, 210 (1947).

<sup>27</sup> Es ist offenbar, wie bereits eingangs erwähnt, der großen Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen  $H_2O_2$  und  $Fe^{++}$  zuzuschreiben, daß sich die an Hand dieser speziellen  $H_2O_2$ -Reaktion der Diskussion unterworfenen Messungen (s. die Gruppe der in Anmerkung (2) erwähnten Arbeiten) auf Zeitpunkte beziehen, zu welchen rund 40%, ja selbst 75% der polymerisierenden  $H_2O_2$ -Reaktion bereits abgelaufen waren. Demgegenüber wäre es offenbar gerade der Anfangsverlauf — die ( $M$ ),  $t$ -Kurven (l. c.) zeigen keinerlei Störung, etwa in Hinblick auf Induktionsperioden — und der Zusammenhalt der einsetzenden Reaktionsgeschwindigkeit mit möglichst weit abgeänderten Anfangsbedingungen, die einem Einblick in die Kinetik förderlich wären. Dieser Anfangsverlauf läßt sich indessen, wie auch von den Autoren<sup>2</sup> vermerkt wird, der von ihnen entwickelten Kinetik nicht einordnen. Vielmehr scheint dieser für eine „Zumischung“ des  $\lambda$ -Weges (oder etwa des

konzentrationen ein Mittel an die Hand geben kann, in diesem Sinne — trotz des engen Gebietes erreichbarer Homogenität — einige Fortschritte zu erzielen.<sup>28</sup>

### Zusammenfassung.

Die Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsperoxyd wird in Zusammenhang mit der in der Literatur entwickelten Theorie diskutiert.

Meinem Kollegen und Freund Dr. *H. Tompa* danke ich für vielfache klärende Diskussionen.

erörterten  $\mu_{p1}$ -Weges) zu sprechen. Denn mit steigendem  $\varphi$ , der Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{++}$ -Reaktion, und bei festgehaltener Konzentration des Monomers scheint die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v$  in der Tat einem Werte zuzustreben, der von  $\varphi$  unabhängig ist, wie dies der isoliert angenommene  $\lambda$ - bzw. — unter gewissen Voraussetzungen —  $\mu_{p1}$ -Weg verlangt; man beachte die nachfolgende Tabelle, der die Ergebnisse von *J. H. Baxendale*, *M. G. Evans* und *J. K. Kilham* [Trans. Faraday Soc. **42**, 668 (1946)] zugrunde gelegt sind:

$$(M_0) = 0,175; (\text{H}_2\text{O}_2) = (\text{Fe}^{++}); k = 4 \times 10^3.$$

$(\text{H}_2\text{O}_2)_{t=0} \cdot 10^5$	$v_{t=0} \cdot 10^2$	$\left(\frac{\Delta v}{\Delta \varphi}\right)_{t=0} \cdot 10^{-3}$
2,41	1,00	
4,83	1,76	1,08
9,67	2,8	0,37
19,34	3,8	0,09

Das Verhältnis zwischen den Anfangsgeschwindigkeiten  $(v)_{t=0}$  für  $(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^5 = 2,41$  und  $19,34$  müßte nach der l. c. entwickelten Kinetik 8,0 anstatt 3,8 sein. Desgleichen spricht bei festgehaltenem  $\varphi$  die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Monomers, die leider lediglich im Verhältnis 1 : 2 variiert worden ist, eher für eine Kinetik, an der die oben erörterten Mechanismen ihren Anteil haben.

In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß in der in Anmerkung 2 an dritter Stelle zitierten Arbeit die S. 678 angegebene Summation bzw. Integration nicht zutreffend ist; die auf derselben Seite wiederholt auftretenden Faktoren  $(r - 2)$  bedürfen gleichfalls einer Korrektur.

<sup>28</sup> In diesem Zusammenhange sei auf meine Diskussionsbemerkung zu den Ausführungen von *H. W. Melville* und *G. M. Burnett* verwiesen [Discussions of the Faraday Society, **2**, 369 (1947)].