

## Über Polymerisierbarkeit durch Sauerstoff.

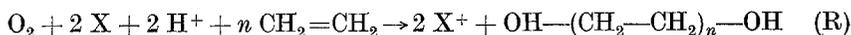
Von

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

(Eingelangt am 4. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Der kürzlich<sup>1</sup> entwickelte Mechanismus, der mir den Weg zu kennzeichnen scheint, auf welchem Sauerstoff oxydierend wirkt, schließt, soweit ich sehe, den Mechanismus ein, der — unter gleichzeitiger Oxydation von X zu X<sup>+</sup>,<sup>3</sup> — zu Polymerisation zu führen vermag.

Bezeichnet M (z. B. CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) [der Konzentration [Y] (Mol/L)] das zu einheitlichem (n)-Polymerisat<sup>4</sup> sich polymerisierende Monomer, und wird, um die Hauptlinie herauszuschälen, Beschränkung der X → X<sup>+</sup>-Oxydation auf die durch (R) gegebene Stöchiometrie<sup>3</sup> angenommen, so zersplittert sich die dann vorliegende Polymerisierungsreaktion

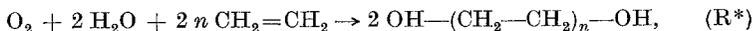


in die Teilschritte:

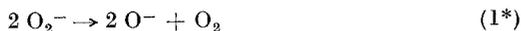
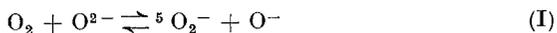
<sup>1</sup> Mh. Chem. 82, 39 (1951); siehe auch ibid. 80, 771 (1949).

<sup>2</sup> Über die Bezeichnungen siehe die in vorstehender Anmerkung ersitzitierte Arbeit.

<sup>3</sup> Oxydation, wie eine solche hier formuliert wird — die Polymerisation in stöchiometrischem Ausmaße begleitend —, stellt sich in bezug auf das Polymerisationsprodukt gewissermaßen als katalytischer Nebenweg dar zu der direkten Polymerisationsreaktion



die sich (siehe weiter unten) aus



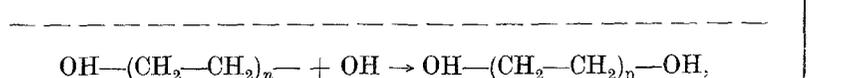
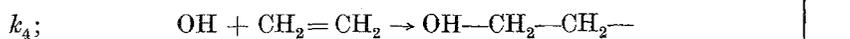
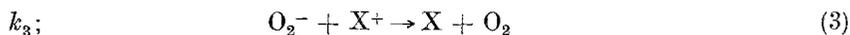
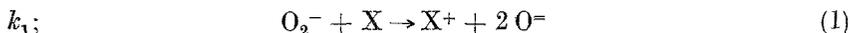
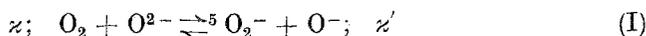
und (4) zu

$$(\text{R}^*) = 2 \cdot (\text{I}) + 1 \cdot (\text{1}^*) + 2 \cdot (w) + 2 \cdot (4)$$

zusammensetzt, sofern (1\*) sich überhaupt betätigt.

<sup>4</sup> Dies wird in vorliegender Notiz vorausgesetzt.

<sup>5</sup> Der obere Pfeil bezeichnet die Richtung.



$$\text{sich nach dem Schema } \frac{4 \cdot (1) + 3 \cdot (1) + 4 \cdot (2) + 1 \cdot (3) + 3 \cdot (4)}{3} = (R)$$

zusammensetzend.

Soweit Homogenität vorliegt, ergibt sich sonach für die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v$

$$v = \frac{d(\text{OH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(\text{X}^+)}{dt} = \frac{1}{n} \left( - \frac{d(\text{CH}_2=\text{CH}_2)}{dt} \right) = - \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = k_4 [\text{Y}] [\text{O}^-].$$

Bezeichnen wieder, wie in der vorausgegangenen Publikation<sup>1</sup>,  $\zeta (= [\text{O}_2^-]_{\text{st}})$  und  $\eta (= [\text{O}^-]_{\text{st}})$  die Konzentration der Radikale  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}^-$  im stationären Zustand (st), so gilt

$$\text{für } \zeta: \quad \varkappa p [\text{O}_2^-] = \{ \varkappa' \eta + k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+] \} \zeta,$$

$$\text{für } \eta: \quad \varkappa p [\text{O}_2^-] + 2 k_1 [\text{X}] \zeta = \{ \varkappa' \zeta + k_2 [\text{X}] + 2 k_4 [\text{Y}] \} \eta.$$

Mit den Bezeichnungen

$$\varkappa p [\text{O}_2^-] = A; \quad k_1 [\text{X}] = \gamma_1; \quad k_2 [\text{X}] = \gamma_2; \quad k_3 [\text{X}^+] = \gamma_3; \\ k_4 [\text{Y}] = \gamma_4,$$

in Zusammenhang mit den sich für den Oxydationsmechanismus ergebenden Ableitungen<sup>1</sup>, läßt sich  $\eta$  — für die nachfolgenden Formulierungen allein in Betracht kommend — unmittelbar anschreiben:

$$\eta = [\text{O}^-]_{\text{st}} = [\text{OH}]_{\text{st}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_3}{2 \varkappa'} \left\{ \sqrt{1 + 4 A \varkappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)^2 (\gamma_2 + 2 \gamma_4)}} - 1 \right\} \\ = \frac{k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]}{2 \varkappa'} \cdot Q,$$

wo

$$Q = \sqrt{1 + 4 A \varkappa' \frac{3 k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]}{\{k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]\}^2 \{k_2 [\text{X}] + 2 k_4 [\text{Y}]\}}} - 1,$$

und mithin

$$v = \frac{k_4[\text{Y}]\{k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\}}{2\kappa'} \cdot Q.$$

Die Zusammenhänge vereinfachen sich in Extremfällen<sup>2</sup>:

Ist  $\gamma_3 = k_3[\text{X}^+] \doteq 0$ , so wird

$$\eta_{\gamma_3 \doteq 0} \doteq \frac{\gamma_1}{2\kappa'} \left\{ \sqrt{1 + \frac{12 A \kappa'}{\gamma_1(\gamma_2 + 2\gamma_4)}} - 1 \right\}$$

und

$$v_{\gamma_3 \doteq 0} (= v_t^6 = 0) \doteq \frac{k_1 k_4}{2\kappa'} [\text{X}][\text{Y}] \left\{ \sqrt{1 + \frac{12 A \kappa'}{k_1[\text{X}]\{k_2[\text{X}] + 2k_4[\text{Y}]\}}} - 1 \right\}.$$

Ist

$$\begin{aligned} & 4 A \kappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)^2 (\gamma_2 + 2\gamma_4)} = \\ & = \sim K^7 \frac{p}{[\text{H}^+]^2 \{k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\} \{k_2[\text{X}] + 2k_4[\text{Y}]\}} \ll 1, \end{aligned}$$

so wird

$$\begin{aligned} \eta &= A \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)(\gamma_2 + 2\gamma_4)}, \\ v = \gamma_4 \eta &\doteq \Gamma_1^8 \frac{p}{[\text{H}^+]^2} \frac{[\text{Y}]\{3k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\}}{\{k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\} \{k_2[\text{X}] + 2k_4[\text{Y}]\}}, \end{aligned}$$

$$v_{\gamma_3 \doteq 0} (= v_t^6 = 0) \doteq 3 A \frac{\gamma_4}{\gamma_2 + 2\gamma_4} = 3 \Gamma_1 \frac{p}{[\text{H}^+]^2} \frac{[\text{Y}]}{k_2[\text{X}] + 2k_4[\text{Y}]};$$

ist außerdem

$$\frac{k_2[\text{X}]}{2k_4[\text{Y}]} = \varphi \ll 1,$$

so wird

$$v_{\gamma_3 = 0; \varphi \ll 1} (= v_t^6 = 0) \doteq \frac{3}{2} A = \Gamma_2 \frac{p}{[\text{H}^+]^2}$$

eine Beziehung, die man gemäß der dann herrschenden Bruttoreaktion  $\text{O}_2 + \text{O}^{2-} + \text{X} \rightarrow \text{X}^+ + 3 \text{O}^-$  unmittelbar hätte anschreiben können.

Ist

$$4 A \kappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)^2 (\gamma_2 + 2\gamma_4)} \gg 1,$$

so wird

$$\begin{aligned} \eta &\doteq \sqrt{\frac{A}{\kappa'} \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 + 2\gamma_4}}, \\ v &\doteq \Gamma_3 \frac{[\text{Y}]}{[\text{H}^+]} \sqrt{p \frac{3k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]}{k_2[\text{X}] + 2k_4[\text{Y}]}} \\ v_{\gamma_3 \doteq 0} (= v_t^6 = 0) &\doteq \Gamma_4 \frac{[\text{Y}]}{[\text{H}^+]} \sqrt{p \frac{[\text{X}]}{k_2[\text{X}] + 2k_4[\text{Y}]}}; \end{aligned}$$

<sup>6</sup> Sofern  $[\text{X}^+]_{t=0} = 0$ .

<sup>7</sup>  $K = 4\kappa\kappa' K_w$ , wo  $K_w = [\text{H}^+]^2 [\text{O}^{2-}]$ .

<sup>8</sup> Die  $\Gamma$  bedeuten die bezüglichen Proportionalitätskonstanten.

ist außerdem  $\varphi \ll 1$ , so wird

$$v_{\gamma_3} \doteq 0; \varphi \ll 1 (= v_t^6 = 0) \doteq \gamma_4 \sqrt{\frac{A}{2'} \frac{3\gamma_1}{2\gamma_4}} \doteq \sqrt{\frac{A}{2'} \frac{3}{2} \gamma_1 \gamma_4} = \\ \doteq \Gamma_5 \frac{1}{[\text{H}^+]} \sqrt{p[\text{X}][\text{Y}]}.$$

### Zusammenfassung.

In Anlehnung an den für Oxydation durch Sauerstoff erwogenen Mechanismus<sup>1</sup> wird der Mechanismus der Polymerisierbarkeit durch Sauerstoff<sup>9</sup> in seinen Hauptlinien entwickelt.

---

<sup>9</sup> Ein Beispiel einer solchen Polymerisation glaube ich in einer jüngst erschienenen Arbeit „Über die Polymerisation von Vinylverbindungen durch das Sulfit-Radikal“ (*B. Dudley Sully, J. chem. Soc. London 1950, 1498*) zu sehen, obwohl der Verfasser, wie der Titel besagt, das polymerisierende Agens dem Sulfit und nicht (auch) dem — wenn auch nur in Spuren vorliegenden — Sauerstoff zuschreibt. Es scheint mir hier im wesentlichen eine Analogie zu der von mir seinerzeit empfohlenen Polymerisierungsreaktion  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{2+}$  [*E. Abel, Mh. Chem. 80, 186 (1949)*] vorzuliegen.