

setzt, daß das primär gebildete Mono-Radikal M^* nicht nur sich zu polymerisieren, sondern auch rückzureagieren vermag, in einem Tempo, das nach Maßgabe der Versuchsbedingungen mit der Wachstumsgeschwindigkeit konkurriert:



dann folgt aus der Stationaritätsbedingung

$$k_s(M) = \{k_s' + k_w(M)\}(M^*)$$

für die Polymerisationsgeschwindigkeit:

$$v_P = k_s(M) - k_s'(M^*) = k_w(M^*)(M) = k_w k_s \frac{(M)^2}{k_s' + k_w(M)};$$

die Reaktionsordnung läge zwischen 1 und 2, mit den Grenzfällen der Mono- bzw. Bi-Molarität, je nachdem

$$k_w(M) \gg k_s'; \quad v_P = k_s(M),$$

bzw.

$$k_w(M) \ll k_s'; \quad v_P = k_w K_s (M)^2; \quad {}^4K_s = \frac{k_s}{k_s'} = \left(\frac{(M^*)}{(M)} \right)_{\text{Gl.}}$$

Ob durch Erhöhung der Konzentration von M in der Tat eine zwischen 1 und 2 gelegene „gebrochene“ Reaktionsordnung und schließlich Monomolarität des Polymerisationsvorganges zu erreichen wäre, entzieht sich meiner Beurteilung.

⁴ Der Bestand eines solchen Gleichgewichtes bzw. solch angenäherter Gleichgewichtslage zwischen stabilem Mol und Radikal ist gewiß auffällig; der Zusammenhalt zwischen dem experimentellen Ergebnis und dem von den Autoren entwickelten Mechanismus, den diese kurze Notiz in seinen Hauptzügen in Richtung der aus ihm ableitbaren Kinetik übernimmt, scheint indessen diese Folgerung zu bedingen.

Erratum

In der Arbeit „Löslichkeitsprobleme der Basensalze der Penicilline. II“ von R. Brunner und H. Margreiter, Mh. Chem., 86, 958 (1955), soll es auf S. 983 in der 5. Zeile von unten statt Penicillin V-Kation *Penicillin V-Anion* und in der 4. Zeile von unten statt Penicillin G-Kation *Penicillin G-Anion* heißen.