

## Das kathodische Verhalten von Acrylnitril in Gegenwart quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze

Von

F. Sommer, J. W. Breitenbach und O. F. Olaj

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien\*

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1968)

Zur Aufklärung der Elektrodenvorgänge bei der kathodischen Polymerisationsanregung von Acrylnitril in Gegenwart quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze wurden die Halbwellenpotentiale der entsprechenden Kationen an der Quecksilbertropfelektrode und an der rotierenden Platinelektrode in Acetonitril als Lösungsmittel in Gegenwart und Abwesenheit von Acrylnitril gemessen. Die Zugabe von Acrylnitril verändert weder die Lage noch die Höhe der Reduktionsstufe der Salze. Die Reduktionspotentiale der untersuchten Phosphonium- und Ammoniumionen liegen teils bei negativeren, teils bei positiveren Werten als das des Acrylnitrils. Copolymerisationsversuche ergaben, daß die Polymerisation in beiden Fällen nach anionischem Mechanismus verläuft. Reaktionsmechanismen werden für beide Fälle diskutiert.

The electrode processes in the cathodic initiation of acrylonitrile polymerization in the presence of quaternary ammonium and phosphonium salts have been investigated by measuring the half wave potentials of the corresponding cations at the dropping mercury cathode and the rotating platinum electrode, acetonitrile with and without acrylonitrile being used as a solvent. By addition of acrylonitrile neither the position nor the height of the polarographic wave of the salt is changed. The phosphonium and ammonium ions investigated were reduced partly at more positive, partly at more negative potentials than acrylonitrile. Copolymerization experiments have shown that the polymerization mechanism is anionic in either case. Reaction mechanisms are discussed.

---

\* A-1090 Wien, Währinger Straße 42.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>1</sup> wurde der Einfluß verschiedener quartärer Ammonium- und Phosphoniumsalze auf die kathodisch angeregte Polymerisation von Acrylnitril (*AN*) untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese Salze unterschiedliche Polymerisationsausbeuten und Polymere verschiedener Viskositätszahlen liefern. Diese Versuche waren in reinem *AN* unter Verwendung einer dreiteiligen Zelle mit zwei Platinelektroden durchgeführt worden.

*Murphy*<sup>2</sup>, *Funt*<sup>3</sup> und *Lazarov*<sup>4</sup> konnten durch polarographische Untersuchungen in Dimethylformamid (*DMF*) nachweisen, daß *AN* direkt an der Quecksilberkathode reduziert wird, und zwar bei einem weit positiveren Potential als dem des Grundelektrolyten (Tetraalkylammoniumsalz).

*Beck*<sup>5</sup> untersuchte die kathodische Dimerisierung von *AN* in wäßriger Lösung an einer Bleiamalgamelektrode. Durch Strom—Spannungsmessungen wurde festgestellt, daß *AN* bei — 1,88 V (gesätt. Kalomelektrode) reduziert wird, während  $\text{NR}_3\text{H}^+$  bei — 2,15 V und  $\text{NR}_4^+$  bei — 2,5 V entladen werden.

Aus den polarographischen Untersuchungen geht daher hervor, daß *AN* an einer Quecksilberkathode eine Reduktionsstufe zeigt, die wesentlich positiver liegt als die Zersetzungsspannung des den Grundelektrolyten bildenden Tetraalkylammoniumsalzes. Daher würde man zumindest bei einer Reihe von Ammoniumsalzen erwarten, daß die Polymerausbeute vom verwendeten Salz unabhängig ist. Tatsächlich liefert aber das Tetraäthylammoniumsalz eine elektrochemische Polymerausbeute von 100 Mol *AN/F*, das Tetrabutylammoniumsalz hingegen eine solche von 3170 Mol *AN/F* (Stromdichte 0,4 mA/cm<sup>2</sup>). Ähnlich hohe Polymerausbeuten wie beim Tetrabutylammoniumsalz wurden auch mit alkyl- und phenyl-substituierten Phosphoniumsalzen erhalten, während Benzyl- oder Benzylphenyl-Phosphonium- und -Ammoniumsalze Polymerausbeuten zwischen 100 und 400 Mol *AN/F* liefern<sup>1</sup>. Diese Ergebnisse lassen auf einen Einfluß der Salze auf die Reduktion bzw. auf die Polymerisationsanregung von *AN* schließen. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die Halbwellenpotentiale der verwendeten Salze sowohl an einer Quecksilber- als auch an einer rotierenden Platinelektrode in Acetonitril als Lösungsmittel gemessen.

### Experimentelles

Quecksilberelektrode: Diese hatte in Acetonitril eine Tropfzeit von 3 Sek. bei 50 cm Niveauhöhe.

<sup>1</sup> O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und B. Buchberger, *Angew. Makromol. Chem.* **3**, 160 (1968).

<sup>2</sup> M. Murphy, M. G. Carangelo, M. B. Ginaire und M. C. Markham, *J. Polymer Sci.* **54**, 107 (1961).

<sup>3</sup> B. L. Funt und F. D. Williams, *J. Polymer Sci. A* **2**, 865 (1964).

<sup>4</sup> S. Lazarov, A. Trifonov und T. Vitanov, *Z. Physik. Chem.* [Leipzig] **226**, 221 (1964).

<sup>5</sup> F. Beck, *Chem. Ing. Technik* **37**, 607 (1965).

Platinelektrode: Unter den verschiedenen in der Literatur<sup>6</sup> beschriebenen Formen von Scheibenelektroden wurde die von *Vielstich*<sup>7</sup> verwendete Elektrode ausgewählt. Diese besteht aus dem Ende eines Platin-Drahtes von 1 mm Durchmesser, der axial in ein Glasrohr mit 6 mm Durchmesser eingeschmolzen ist. Das Ende des Zylinders ist plangeschliffen und poliert. Das Glasrohr ist gut zentriert in eine Messingachse gekittet. Der Antrieb der Achse erfolgt durch einen Synchronmotor mit stufenlos regelbarem Getriebe. Mit dieser Anordnung ist es möglich, Umdrehungszahlen zwischen 20 und 300 UpM einzustellen. Diese Elektrode wurde mittels Schlißverbindung so auf die Polarographierzelle aufgesetzt, daß ein Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Überdruck möglich war.

Zwischen 50 und 250 Umdrehungen pro Min. stimmt für einen diffusionsbedingten Strom die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Wurzel aus der Umdrehungszahl mit der theoretisch nach *Levich*<sup>8</sup> zu erwartenden überein (Abb. 4):

$$i_a = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot w^{1/2}}{1,75 v^{1/2}}$$

$F$  = Faradaysche Zahl;  $w$  = Umdrehungen pro Sek.;  $D$  = Diffusionskoeffizient;  $v$  = kinematische Viskosität;  $n$  = Anzahl der Elektronen;  $A$  = Fläche;  $c$  = Konzentration.

Da Platin sehr leicht vergiftet wird, ist es nötig, die Elektrode nach jeder Aufnahme einer  $i$ - $V$ -Kurve zu reinigen. Das geschieht am besten durch Abschleifen mit feinstem Polierpapier, so daß jedes Mal eine völlig neue Oberfläche geschaffen wird. Diese Methode hat gegenüber einer Reinigung mit HNO<sub>3</sub> den Vorteil, daß sie rasch durchzuführen ist und die Bildung von Oxidfilmen verhindert wird.

Bezugslektrode: Um das Eindringen von Wasserspuren zu verhindern, besonders aber auch, um das undefinierte Flüssigkeitspotential, wie es bei der Verwendung einer Kalomel-Elektrode auftritt, auszuschalten, wurde eine nichtwäßrige Bezugslektrode verwendet. Als solche bietet sich die von *Popov* und *Geske*<sup>9</sup> beschriebene Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril an. Die in dieser Arbeit verwendete Elektrode enthielt Benzylphenyldimethylammoniumchlorid als Bodenkörper. Wegen der Ausbildung von Polyhalogenidkomplexen in organischen Lösungsmitteln war es nötig, die Elektrode altern zu lassen. Nach drei Tagen blieb das Potential auf einem konstanten Wert.

Leitsalz: Als Grundelektrolyt wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> verwendet.

Lösungsmittel: Acetonitril, welches als Lösungsmittel diente, wurde nach einer Vorschrift von *Coetzee*<sup>10</sup> gereinigt und getrocknet. Die 0,1 molare Lösung des Grundelektrolyten wurde jeweils frisch bereitet und unter möglichstem Feuchtigkeitsschluß in die Zelle gefüllt. Sodann wurde die Lösung 10 Min. mit gereinigtem N<sub>2</sub> gespült.

Salze: Die Darstellung und Reinigung aller verwendeten Salze, sowie die Reinigung des Acrylnitrils, wurden schon beschrieben<sup>1</sup>.

<sup>6</sup> A. C. Riddifort, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 3756.

<sup>7</sup> W. Vielstich und D. Jahn, Z. Elektrochem. **64**, 43 (1960).

<sup>8</sup> B. Levich, Discuss. Faraday Soc. **1**, 37 (1947).

<sup>9</sup> A. I. Popov und D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2074 (1957).

<sup>10</sup> J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. McGuire und G. R. Padmanabhan, Anal. Chem. **34**, 1139 (1962).

Tabelle 1. Polarographische Reduktion verschiedener Ammonium- und Phosphoniumionen an der Quecksilbertropfelektrode in Acetonitril. Grundelektrolyt 0,1*M*-Tetraäthylammoniumperchlorat

Nr.	Depolarisator	Konzentration ( <i>m/l</i> ) · 10 <sup>3</sup>	1. Stufe		2. Stufe				
			$E_{1/2}$ (Salz) — $E_{1/2}$ (AN)	$i_d \cdot 10^6$ (A)	$E_{1/2}$ (V)	$i_d \cdot 10^6$ (A)	$E_{1/2}$ (V)	$i_d \cdot 10^6$ (A)	$(i_d/c) \cdot 10^3$
8-1	<i>Ph</i> <sub>3</sub> <i>Bz</i> P <sup>+</sup>	0,875	+ 0,30	3,4	1,56	2,30	3,9	2,7	3,1
2-6	<i>Ph</i> <i>Bz</i> <i>Me</i> <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	1,2	+ 0,22	6—9*	1,64				
10-1	<i>Ph</i> <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	0,7	+ 0,19	1,7	1,67	2,40	2,43	0,7	1,0
10-2	<i>Ph</i> <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	1,23	+ 0,19	3,3	1,67	2,39	2,68	1,4	1,1
7-3	<i>Ph</i> <sub>3</sub> <i>Bu</i> P <sup>+</sup>	0,9	+ 0,17	3,4	1,69	2,51	3,8	1,7	1,9
5-4	<i>Ph</i> <sub>3</sub> <i>Me</i> P <sup>+</sup>	1,06	+ 0,10	4,2	1,76	2,50	3,95	1,5	1,9
5-3	<i>Ph</i> <sub>3</sub> <i>Me</i> P <sup>+</sup>	0,79	+ 0,10	3,1	1,76	2,51	3,9	2,0	1,9
26-2	Acrylnitril	1,57	0	5,7	1,86		3,63		
4-2	<i>Bz</i> <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	0,77	— 0,37	2,2	2,23		2,85		
3-2	<i>Ph</i> <i>Me</i> <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0,97	— 0,37	6,5—9,5*	2,23				
	(Alkyl) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		— 0,81	Zersetzungsspannung	2,67				
	(Alkyl) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>		— 0,81	Zersetzungsspannung	2,67				

\* Auftreten eines Maximums.

*Ph* = Phenyl-, *Bz* = Benzyl-, *Me* = Methyl-, *Bu* = n-Butyl-.

## Versuchsergebnisse

## 1. Quecksilbertropfelektrode

Die Ergebnisse der polarographischen Messungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die angegebenen Halbwellenpotentiale sind um den Widerstand der Lösung ( $i \cdot R$ ) korrigiert.

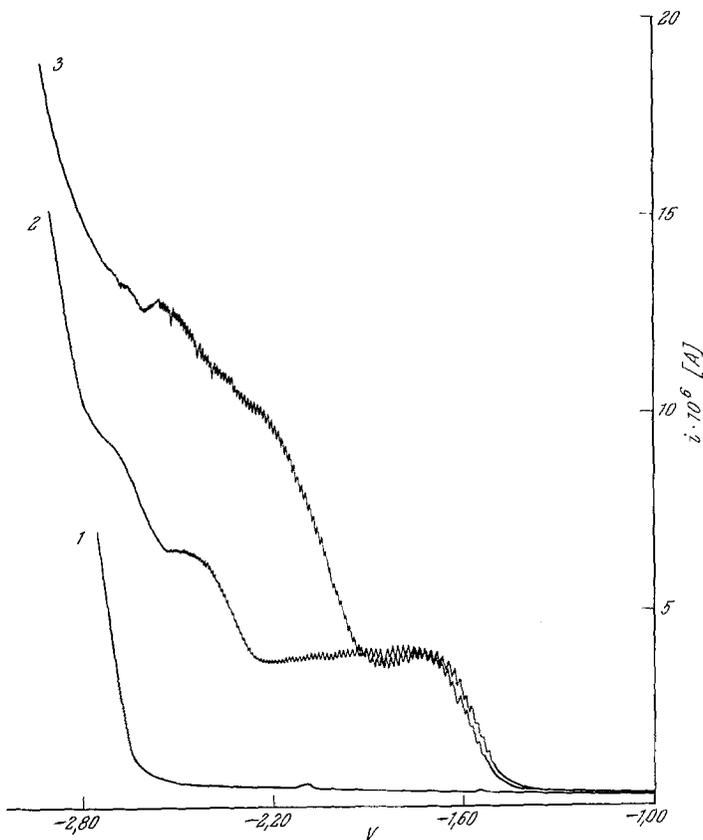


Abb. 1. Polarographische Strom—Spannungskurven an der Quecksilbertropfelektrode. Kurve 1: Grundelektrolyt (0,1*m*-Tetraäthylammoniumperchlorat in Acetonitril). Kurve 2:  $0,875 \cdot 10^{-3}m\text{-Ph}_3\text{BzN}^+$ . Kurve 3:  $0,875 \cdot 10^{-3}m\text{-Ph}_3\text{BzN}^+$  und  $2,06 \cdot 10^{-3}m\text{-AN}$

Die Tab. zeigt, daß sich Ammonium- und Phosphoniumsalze, die eine oder mehrere aromatische Gruppen besitzen, von den Tetraalkylsalzen unterscheiden.

Bei Verwendung von Tetraalkylammonium- bzw. -phosphoniumsalz als Leitsalz wurde unabhängig von der Art der Alkylgruppe (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-) immer derselbe Wert für die Zersetzungsspannung ( $-2,67$  V) gefunden.

Durch Zugabe von Acrylnitril wird weder die polarographische Stufe eines Salzes verschoben, noch ihre Höhe beeinflußt (Abb. 1). Man erhält immer zwei unabhängige Stufen, es sei denn, die Halbwellenpotentiale des Salzes und des *AN* liegen bei ähnlichen Werten. Eine Komplexbildung Salz—*AN*, und somit eine Beeinflussung des Elektrodenvorganges durch *AN*-Zugabe, scheint nicht zu bestehen.

Die Reduktionsstufe des *AN* besteht aus zwei überlagerten Halbwellen, die sich äußerst schlecht vermessen lassen (Tab. 2, Abb. 2). Die Gesamtstufenhöhe ist der Wurzel aus der Höhe des Niveaugefäßes proportional. Außer bei der niedrigsten Konzentration ist auch eine annähernde Proportionalität zur Konzentration vorhanden. Obwohl auf möglichsten Ausschluß von Feuchtigkeit Bedacht genommen wurde, scheint die Gesamthöhe der *AN*-Stufe vom (spurenweisen) Wassergehalt der Lösung abzuhängen. Das würde auch die geringe Reproduzierbarkeit der  $i_d/c$ -Werte erklären. Der Wassereinfluß auf die Stufenhöhe wurde schon von *Lazarov*<sup>4</sup> untersucht. Es stellte sich heraus, daß schon ein geringer Wassergehalt (> 0,2%, allerdings in *DMF* als Lösungsmittel) die Höhe beider Stufen wesentlich beeinflußt. In wasserfr. Lösung ist nur die erste Stufe proportional der Konzentration und proportional der Wurzel aus der Niveauhöhe (*H*) des Gefäßes. Die zweite Stufe ist von  $\sqrt{H}$  und Konzentration unabhängig und entspricht einem kinetisch begrenzten Vorgang. Dieses eigenartige Verhalten wird von *Lazarov* darauf zurückgeführt, daß unter diesen Bedingungen eine kathodische Polymerisation des *AN* auftritt<sup>4</sup>.

In Tab. 2 findet man die Halbwellenpotentiale von Acrylnitril bei

Tabelle 2. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials und der Stufenhöhe von der Acrylnitrilkonzentration und der Niveaugefäßhöhe bei der polarographischen Reduktion von Acrylnitril an der Quecksilbertropfelektrode

Konzentr. (m/l) · 10 <sup>3</sup> <i>AN</i>	Halbwellenpotentiale		Stufenhöhen			Höhe des Niveaugefäßes cm
	$-E_{1/2}(I)$ (V)	$-E_{1/2}(II)$ (V)	$i_d(I)$ · 10 <sup>6</sup> A	$i_d(II)$ · 10 <sup>6</sup> A	$i_d(\text{ges.})$ · 10 <sup>6</sup> A	
2,06	1,845	2,03	4,1	1,1	5,2	45
2,06	1,85	2,05	3,7	0,8	4,5	35
2,06	1,85	2,05	3,2	0,6	3,8	25
					$(i_d/c) \cdot 10^3$	
1,57	1,86	2,93	4,6	1,1	5,7	50
3,05	1,86	2,47	7,5	1,5	9,0	50
4,45	1,86	2,45	10,9	1,7	12,6	50

verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Höhen des Niveaugefäßes. Für die Gesamtstufe wird immer ein Halbwellenpotential von  $-1,86$  V (gegen Ag/AgCl in Acetonitril) gefunden.

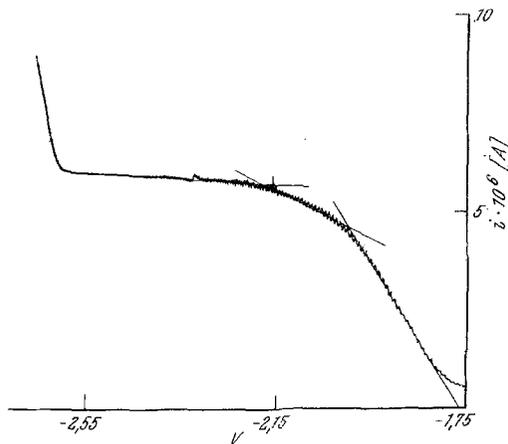


Abb. 2. Polarographische Strom—Spannungskurve an der Quecksilber-tropfelektrode:  $1,57 \cdot 10^{-3}$  m-AN

## 2. Rotierende Platinelektrode

Da die Polymerisationsversuche an Platinelektroden durchgeführt wurden und darüber hinaus eine Amalgambildung der Ammoniumradikale — allerdings bei tiefen Temperaturen — aus der Literatur<sup>11</sup> bekannt ist, erwies es

Tabelle 3. Polarographische Reduktion verschiedener Ammonium- und Phosphoniumionen an der rotierenden Platinelektrode in Acetonitril (Grundelektrolyt 0,1m-Tetrabutylammonium-perchlorat) 2,94 Umdrehungen pro Sek.

Depolarisator	Konzentr. (m/l) · 10 <sup>3</sup>	$-E_{1/2}$ (V)	$i_a \cdot 10^6$ (A)	$(i_a/c) \cdot 10^3$
$Ph_3BzP^+$	3,6	1,535	11,0	3,06
$Ph_4P^+$	5,1	1,64	14,0	2,75
$PhBzMe_2N^+$	8,0	1,64	22,6	2,82
$Ph_3BuP^+$	4,65	1,70	12,6	2,72
$Ph_3MeP^+$	5,6	1,73	16,0	2,86
Acrylnitril	2,50	2,13	11,4	4,55
Acrylnitril	3,96	2,13	18,0	4,5
Acrylnitril	5,03	2,13	22,2	4,4
(Alkyl) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (Alkyl) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>		2,50 = Zersetzungsspannung		

<sup>11</sup> B. C. Southworth, R. Osteryoung, K. D. Fleischer und F. C. Nachod, Anal. Chem. **33**, 208 (1961); G. Brauner und C. Düsing, Z. Anorg. Chem. **328**, 154 (1964).

sich als zweckmäßig, die Salze auch an einer rotierenden Platinelektrode zu untersuchen.

Tab. 3 bringt die Ergebnisse der Untersuchungen, die mit einer rotierenden Platinelektrode durchgeführt wurden. Vergleicht man die Halbwellen-

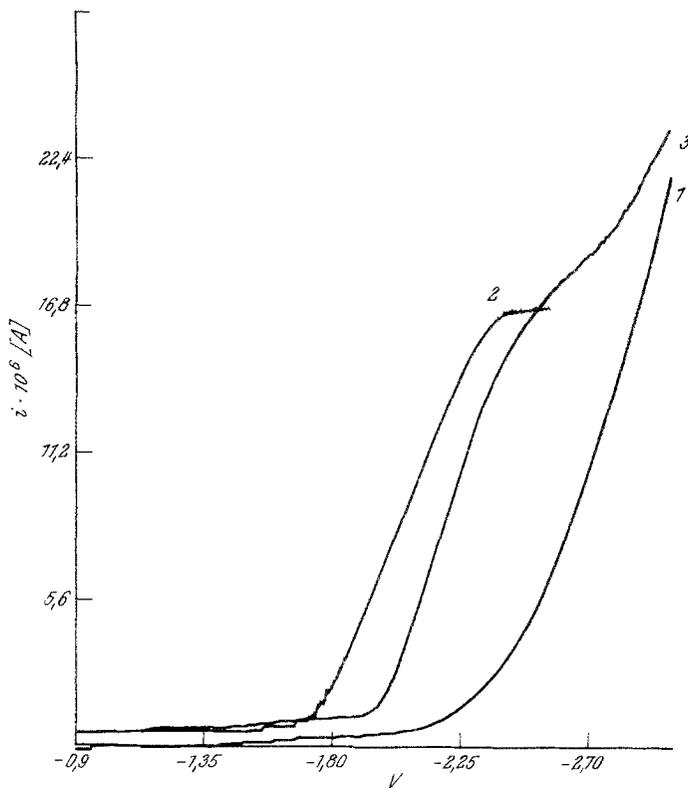


Abb. 3. Polarographische Strom—Spannungskurven an der rotierenden Platinelektrode. Kurve 1: Grundelektrolyt ( $0,1m\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  in Acetonitril). Kurve 2:  $5,6 \cdot 10^{-3}m\text{-Ph}_3\text{MeP}^+$ . Kurve 3:  $3,96 \cdot 10^{-3}m\text{-AN}$

potentiale an der rotierenden Platinelektrode mit den an einer Hg-Tropf-elektrode gefundenen, so sieht man, daß die phenyl- bzw. benzylsubstituierten Salze an beiden Elektroden fast denselben Wert liefern.

Wie an der Hg-Tropfelektrode liefern auch an der rotierenden Platin-Elektrode die Tetraalkylammonium- und -phosphoniumsalze alle denselben Wert für die Zersetzungsspannung, nur erreicht man diese an der rotierenden Platinelektrode schon bei  $-2,50$  V gegenüber  $-2,67$  V an der Hg-Tropf-elektrode (Abb. 3). Dieses Ergebnis könnte man in dem Sinne interpretieren, daß bei diesem Potential bereits das Lösungsmittel (Nitrilgruppe), und nicht das Tetraalkyl-Ammoniumion, reduziert wird. Die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons am Ammonium-Stickstoff — falls eine solche überhaupt möglich sein sollte — erfordert wahrscheinlich ein wesentlich höheres Potential als die Reduktion der Nitrilgruppe des Acetonitrils.

Für Acrylnitril findet man an der rotierenden Platin-Elektrode ein um etwa 200 mV negatives Potential. Diese Differenz ist auf eine erhöhte Durchtrittsüberspannung zurückzuführen. Die Gesamtstufe, die auch hier wieder aus zwei Stufen zu bestehen scheint, ist proportional der Konzentration

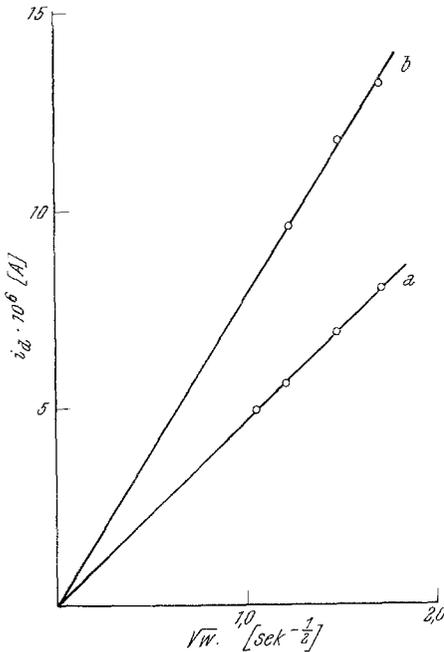


Abb. 4. Abhängigkeit des Grenzstromes ( $i_d$ ) an der rotierenden Platinelektrode von der Wurzel der Umdrehungszahl ( $w$ ) bei Depolarisation durch  $Ph_3MeP^+$  (Gerade a) und durch Acrylnitril (Gerade b)

niumjodid ( $Bu_4NJ$ ) als Leitsalz wurde der Widerstand der Zelle auf einen niedrigen Wert gebracht, so daß die Möglichkeit der Kontrolle des Potentials vorhanden war, und somit mit Bestimmtheit nur ein einziger Elektrodenprozeß abläuft. Aus diesem Grunde wurde auch die Stromdichte niedrig gehalten (0,2 bis 0,4 mA/cm<sup>2</sup>) und eine hohe Depolarisatorkonzentration verwendet. Die bei den Versuchen Nr. 1 ( $BzPhMe_2N^+$ ,  $E_{1/2} = -1,64$  V) und Nr. 2 ( $Ph_3BzP^+$ ,  $E_{1/2} = -1,53$  V) verwendeten Salze hatten positivere Halbwellenpotentiale als Acrylnitril. Bei Versuch Nr. 3 ( $Et_4N^+$ , Zersetzungsspannung =  $-2,50$  V) hingegen kam ein Salz mit negativerem Potential als dem des AN zur Verwendung. Die detaillierten exper. Daten dieser Versuche sind im Anhang wiedergegeben. Durch die niedrige Stromdichte und die hohe Depolarisatorkonzentration ist die Gewähr gegeben, daß bei den Versuchen Nr. 1 und 2 die Entladung der Kationen potentialbestimmend ist und nicht AN reduziert wird, obwohl sich wegen der hohen Konzentration des AN dessen Reduktionspotential zu positiveren Werten verschiebt. Das

und der Wurzel aus der Umdrehungszahl (Abb. 4). Es handelt sich demnach um einen rein diffusionsbedingten Strom. Die Zugabe von AN beeinflusst weder die Form, noch die Lage der Reduktionsstufen der Salze.

### 3. Copolymerisationsversuche

Betrachtet man die Halbwellenpotentiale der einzelnen Salze im Hinblick auf die Anregung der Polymerisation, so lassen sich hier zwei Grenzfälle diskutieren.

a) Das Kation wird reduziert und startet die Polymerisation von AN entweder nach radikalischem oder nach anionischem Mechanismus.

b) AN selbst wird an der Kathode zu einem Radikalanion oder Dianion reduziert und polymerisiert nach anionischem Mechanismus.

Um einen Einblick in den Startmechanismus zu bekommen, wurden nun für jeden Grenzfall Copolymerisationsversuche am System Styrol—Acrylnitril durchgeführt.

Die Versuche wurden, wie schon beschrieben<sup>1</sup>, in einer dreiteiligen Ganzglaszelle unter Anwendung der Hochvakuumtechnik durchgeführt. Durch Zugabe von Acetonitril als Lösungsmittel und Tetrabutylammo-

Potential einer starren Elektrode in einer nicht gerührten Lösung und bei einem Überschuß von Leitsalz läßt sich bei konstantem, diffusionskontrolliertem Strom in Abhängigkeit von der Zeit berechnen<sup>12</sup>. Führt man dies für die hier verwendete Konzentration und Stromdichte durch, so sieht man, daß innerhalb der von uns verwendeten Zeitspanne die Entladung des Salzes immer der potentialbildende Vorgang ist. Die Reduktion des AN würde erst bei um 300 mV (*BzPhMe<sub>2</sub>N<sup>+</sup>*) bzw. bei um 400 mV (*PhBzP<sup>+</sup>*) negativeren Potentialen stattfinden. Dagegen ist beim Versuch Nr. 3 die Reduktion des AN der potentialbestimmende Vorgang.

Obwohl die Polymeren in der Lösung unlöslich sind, bleibt die Elektrode blank, das weiße flockige Polymere verteilt sich über den ganzen Kathodenraum. Der Versuch wird beendet, bevor die Spannung infolge der Bedeckung der Elektrode mit einer Polymerschichte zu steigen beginnt (d. s. 30 Min. bei 2 mA).

Tab. 4 gibt die Analysenwerte der bei den Copolymerisationsversuchen gebildeten Polymeren wieder.

Tabelle 4. Zusammensetzung der bei der kathodisch angeregten Copolymerisation von Acrylnitril und Styrol ( $x_{AN} \sim 0,8$ ) in Acetonitril als Lösungsmittel erhaltenen Copolymeren

Nr.	Salz	Analysenwerte			Molprozent AN im Copolymeren		
		C	H	N	aus C	aus N	Mittelwert
1	<i>BzPhMe<sub>2</sub>N<sup>+</sup></i>	66,49	6,00	25,07	102,8	97,5	100,1
2	<i>Ph<sub>3</sub>BzP<sup>+</sup></i>	66,56	5,50	24,37	102,8	96	99,4
3	<i>Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup></i>	66,63	5,56	22,87	102,6	92,7	97,6

Für einen Acrylnitrilmolenbruch im Monomeren von 0,8, wie er bei den Versuchen verwendet wurde, würde man bei einer radikalischen Polymerisation 51,3 Molprozent Acrylnitril, bei einer anionischen Polymerisation 98 Molprozent Acrylnitril im Copolymeren erwarten. Aus diesen Werten geht eindeutig hervor, daß die Polymerisation sowohl für den Fall, daß die Entladung des Salzes der einzige Elektrodenvorgang ist (Versuch Nr. 1 und 2), als auch im Falle der direkten Reduktion des Acrylnitrils an der Kathode (Versuch Nr. 3) nach anionischem Mechanismus abläuft.

Der Ablauf der Polymerisation von AN in Anwesenheit eines Tetraalkylammoniumsalzes, falls also die Reduktion des AN der potentialbestimmende Elektrodenprozeß ist, wurde auch in der Literatur mehrfach untersucht<sup>1, 3, 4, 13</sup>. Dabei wurde eindeutig eine Polymerisation nach anionischem Mechanismus festgestellt.

### Diskussion der Ergebnisse

Die polarographischen Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Elektrolyse eines quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzes in

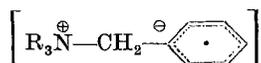
<sup>12</sup> P. Delahay, New Instrum. Methods in Electrochem., Interscience Publ., New York und London 1954, p. 186.

<sup>13</sup> Ch. Srna, Dissertation, Universität Wien 1962.

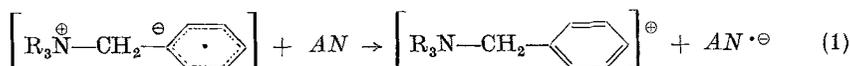
Gegenwart von *AN* je nach der Art des Salzes entweder das Salz oder das *AN* an der Kathode reduziert wird. Bei Zugabe von *AN* verändert sich weder die Höhe noch die Lage der Reduktionsstufen. Es laufen demnach vollkommen getrennte Elektrodenvorgänge ab. Die Copolymerisationsversuche ließen erkennen, daß die Polymerisation in jedem Falle nach anionischem Mechanismus abläuft.

Für den Startschritt kommen daher folgende Mechanismen in Frage:

a) Das Salz wird bei positiveren Potentialen als *AN* reduziert und startet die Polymerisation durch einen Elektronentransferschritt, wie dies auch beim Start durch Alkalimetalle angenommen wird. Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Formulierung des primären Reduktionsproduktes des Ammoniumsalzes. Vielleicht beteiligt sich besonders der aromatische Rest an der Elektronenaufnahme, so daß man das primäre Reduktionsprodukt schematisch als

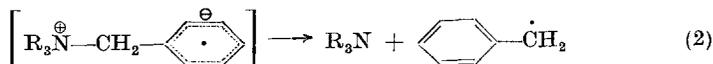


formulieren könnte. In Anwesenheit eines Elektronenakzeptors wie *AN* kann dieses Produkt nach



weiterreagieren, womit die aus kinetischen Gründen an der Elektrode nicht mögliche Reduktion des Acrylnitrils durch einen Elektronentransferschritt umgangen wird.

Bei der Elektrolyse verschiedener Ammoniumsalze in Abwesenheit eines Elektronenakzeptors haben *Finkelstein* und Mitarb. gefunden<sup>14</sup>, daß z. B. aus *BzPhMe<sub>2</sub>N<sup>+</sup>* in *DMF* 40% Bibenzyl, 35% Toluol und 3% Benzol entstehen. *PhEt<sub>3</sub>N<sup>+</sup>* gibt 68% Benzol in *DMF* und 53% Benzol in Acetonitril. Daraus ersieht man, daß in Abwesenheit eines Elektronenakzeptors das reduzierte quartäre Ammoniumion in das tertiäre Amin und das entsprechende Radikal maximaler Stabilität zerfällt.

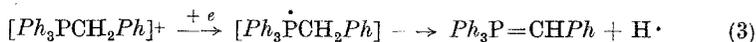


Dieses Radikal kann sich entweder dimerisieren oder ein Wasserstoffatom abstrahieren. In Anwesenheit eines Elektronenakzeptors ist die Tendenz zur Abgabe des Elektrons, d. h. zur Rückkehr in den stabilen Zustand des quartären Ions, größer als die zum Zerfall in Amin und Radikal, sonst müßte nämlich zumindest in gewissem Umfang eine radikalische

<sup>14</sup> *M. Finkelstein, R. C. Petersen und S. D. Ross, Electrochim. Acta [London] 10, 465 (1965).*

Polymerisation auftreten\*. Außerdem wurde bei der Elektrolyse von  $BzPhMe_2NClO_4$  in Acetonitril in Gegenwart von  $AN$  nur 1—2% Dimethylanilin ( $DMA$ ) gefunden, während ohne  $AN$  über 90%  $DMA$  entstehen. Die Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen läßt sich aus der Höhe des Diffusionsgrenzstromes abschätzen. Dabei findet man, daß bei der Reduktion der Kationen an der rot. Platinelektrode nur ein Elektron aufgenommen wird. Diese Befunde sprechen für den in Gleichung (1) vorgeschlagenen Mechanismus.

Bei der Entladung von Phosphoniumionen scheint einerseits die direkte Bildung „eigentlicher“ Phosphoniumradikale durch Oktettaufweitung am Phosphor möglich, andererseits kommt hier auch (wahrscheinlich ebenfalls bevorzugt in Abwesenheit eines Elektronenakzeptors) die Bildung von Phosphoryliden und Wasserstoffatomen aus dem Phosphoniumradikal als möglicher Reaktionsweg in Frage<sup>16</sup>.



b)  $AN$  wird direkt an der Kathode reduziert. Für diesen Fall wurden beide Reaktionsmechanismen bereits in der Literatur diskutiert. *Funt*<sup>3</sup> nahm an, daß bei der Reduktion von  $AN$  unter Aufnahme eines Elektrons ein Radikal anion gebildet wird, das sich anschließend zum Dianion dimerisiert. *Lazarov*<sup>4</sup> hingegen fand durch galvanostatische und mikrocoulometrische Messungen, daß  $AN$  bereits in der ersten Stufe unter Aufnahme von zwei Elektronen zum Dianion reduziert wird; allerdings wird dieser Grenzwert nur bei geringer  $AN$ -Konzentration erreicht (möglicherweise ist im wasserfreien System die Ermittlung der Anzahl der aufgenommenen Elektronen durch die Polymerisation gestört). Bildet sich ein Radikal anion, so wird dieses wegen der in der Elektrodennähe herrschenden hohen lokalen Konzentration wahrscheinlich sehr rasch einer Dimerisierung unterliegen. Fände eine solche Dimerisierung nicht statt, so müßte wieder (allerdings ebenfalls mit den zuvor erwähnten Einschränkungen) zumindest teilweise radikalisches Wachstum erfolgen. Die weitere Polymerisation verläuft daher dann in jedem Fall über ein Dianion.

Wie bereits zu Beginn erwähnt, wurde ein gewisser Einfluß der Salze auf die Viskositätszahlen der gebildeten Polymeren und auf die elektrochemische Polymerausbeute festgestellt<sup>1</sup>. Diese Versuche waren allerdings ohne Leitsalz und ohne Rühren durchgeführt worden; wegen der geringen

\* Die beim Zerfall von 1-Azo-1-phenyläthan gebildeten Phenyläthylradikale ( $Ph-\dot{C}H-CH_3$ ) wirken durchaus polymerisationsanregend<sup>15</sup>. So ist zu erwarten, daß auch das Benzylradikal Starterwirksamkeit besitzt.

<sup>15</sup> O. F. Olaj, Makromol. Chem. **114**, 1 (1968).

<sup>16</sup> S. Musamune, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2728 (1968).

Salzkonzentration ( $\sim 10^{-3} m$ ) mußten dort relativ hohe Spannungen, in Einzelfällen bis zu 800 V, verwendet werden. Aus diesem Grund sind diese Versuche nicht ohne weiteres mit den bei kontrolliertem Potential ausgeführten vergleichbar.

Unabhängig von der Potentialkontrolle leidet die kinetische Behandlung aller derartigen, zur elektrolytischen Polymerisationsanregung von *AN* verwendeten Systeme sowohl unter der Unlöslichkeit des gebildeten Polymeren im Reaktionsansatz als auch darunter, daß die Polymerisation heterogen an einer Fläche, der Elektrodenoberfläche, gestartet wird. In bezug auf die übrige Lösung ist daher die Konzentration an der bestimmten, für die Polymerisation verantwortlichen Species an der Elektrode sehr groß; hinsichtlich dieser Teilchen muß daher ein Konzentrationsgradient von der Elektrodenfläche in Richtung Lösungsinneses bestehen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in einem System mit genügender Leitsalzkonzentration und bei ausreichendem Rühren je nach der Art des Salzes verschiedene Elektrodenprozesse ablaufen. Trotzdem entsteht das Polymere praktisch quantitativ durch anionisches Wachstum. Dies läßt den Schluß zu, daß das im Fall a) indirekt [durch Elektronentransfer nach Gl. (1)] ebenso wie das im Fall b) direkt (durch Reduktion von *AN*) gebildete Acrylnitril-Radikalanion dank seiner Anionenfunktion für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Sofern die radikalische Polymerisation des Acrylnitrils auf Grund der Größe ihrer Wachstums- und Abbruchkonstanten überhaupt als Konkurrenz für die anionische Polymerisation in Frage kommt, muß ein neben dem Elektronentransfer bei a) stattfindender Zerfall des reduzierten Kations [nach Gl. (2) oder Gl. (3)] für das Polymerisationsgeschehen von untergeordneter Bedeutung sein.

## Anhang

### Experimentelle Daten der Copolymerisationsversuche

#### Versuch Nr. 1

Ansatz: 30 ml Acetonitril*	Widerstand: 330 Ohm
15 ml Acrylnitril*	Stromstärke: 2 mA
6 ml Styrol*	Spannung: 5,5 V
801 mg <i>Bu</i> <sub>4</sub> NJ**	Zeit: 30 Min.
188 mg Benzylphenyldimethyl- ammoniumperchlorat	Temp.: 25°
Ausb.: 445,6 mg Polymeres	elektrochem. Polymerausbeute: 234 Mol <i>AN/F</i>

An der Anode wird Jod gebildet. Beim nächsten Versuch wurde die Elektrode versilbert.

\* Über  $\text{CaH}_2$  eingeschmolzen.

\*\* Getrocknet über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und im Hochvak. bei 90°.

*Versuch Nr. 2*

Ansatz:	35 ml Acetonitril *	Widerstand: 500 Ohm
	17 ml Acrylnitril *	Stromstärke: 1 mA
	7 ml Styrol *	Spannung: 2,8 V ***
	676 mg Bu <sub>4</sub> NJ **	Zeit: 15 Min.
	168 mg Triphenylbenzyl- phosphoniumperchlorat	Temp.: 25°
Ausb.:	137 mg Polymeres	elektrochem. Polymerausbeute: 288 Mol AN/F

*Versuch Nr. 3*

Diese Werte wurden aus der Dissertation von *Buchberger*<sup>4</sup> übernommen (Versuch Nr. 74).

Ansatz:	35 ml Acrylnitril	Stromstärke: 2 mA
	15 ml Styrol	Zeit: 20 Min.
	11,6 mg Tetraäthyl- ammoniumperchlorat	Temp.: 25°
Ausb.:	100 mg Polymeres	elektrochem. Polymerausbeute: 78 Mol AN/F

\* Über CaH<sub>2</sub> eingeschmolzen.

\*\* Getrocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und im Hochvak. bei 90°.

\*\*\* Anode versilbert.