

absorption wird allgemein auf eine Wirkung des innermolekularen Potentials dieser, und zwar sowohl der elektrostatischen als auch der elektromagnetischen Anteile desselben zurückzuführen sein unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der als Chromophore in Frage kommenden gestörten Oktette.

5. Schlußbetrachtung.

Die Bedeutung der neuen Chromophortheorie auf dem Boden der Elektronentheorie der Valenz dürfte darin liegen, daß sie die richtigen Erkenntnisse der älteren chemischen Theorien in keiner Weise aufhebt, sondern in sich vereinigt. Werden doch sowohl Vorstellungen von der wechselnden Valenzzahl, wie der unvollständigen

Koordinationszahl, als auch von den unvollständig gesättigten Valenzkräften für die anorganischen und für die organischen Verbindungen einheitlich auf den Begriff der gestörten Edelgaskonfiguration der Elektronenhülle zurückgeführt. Über diese einheitliche Beschreibung der chemischen Erkenntnisse hinaus erscheint aber die unmittelbare Verbindung mit den quantitativen Ergebnissen der Untersuchungen von Bandenspektren von Molekülen im Gaszustand, dem Studium der Molekülerme, einerseits und mit den durch weitere physikalische Eigenschaften, wie Paramagnetismus, Dipolmoment, Molrefraktion u. a. m., zugänglichen Vorstellungen von der Molekülstruktur anderseits als ein durch die neue Chromophortheorie erzielter Gewinn für die Darstellung der Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution. [A. 57.]

[A. 57.]

Über die Kinetik von Polymerisationsreaktionen

Von Dr. H. DOSTAL und Prof. Dr. H. MARK

I. Chem. Laboratorium der Universität Wien

Bingg. 4. Februar 1937

Einleitung.

Es ist noch nicht lange Zeit verstrichen, seit sich die Überzeugung, daß die hochpolymeren Natur- und Kunststoffe aus Einheiten von echt molekularem Charakter bestehen, vollständig und widerspruchslös durchgesetzt hat¹⁾. Heute herrscht die Überzeugung vor, daß die polymeren Einheiten, obgleich sie oft Molekulargewichte von 10^4 bis 10^5 haben können²⁾, in sich durch chemische Hauptvalenzen³⁾ zusammengehalten und in genügend verdünnten Lösungen praktisch nicht assoziiert sind⁴⁾. An diesen Stoffen tritt der Zusammenhang zwischen dem chemischen Aufbau und der makroskopisch beobachtbaren mechanischen Festigkeit mit größerer Deutlichkeit hervor als irgendwo sonst; die Festigkeitseigenschaften der aus kleinen Molekülen aufgebauten Kristalle können daneben nur in gebührendem Abstande angeführt werden.

Die grundlegenden Einsichten über die hochmolekularen Stoffe verdankt man den Arbeiten einer großen Zahl von Forschern, unter denen im Hinblick auf die synthetischen Produkte in erster Linie *H. Staudinger* zu nennen ist, der mit einer Reihe von Mitarbeitern das Gebiet seit 1920 systematisch bearbeitet, sowie *W. Carothers*, der in den letzten Jahren besonders erfolgreich in die Strukturaufklärung hochpolymerer Butadienderivate eingegriffen hat. Überaus groß ist die Zahl jener Forscher, die von den natürlichen Hochpolymeren ausgehend, das Gebiet bearbeitet haben und noch weiter bearbeiten⁶.

Erheblich später hat man sich erst dem Studium der Kinetik jener Prozesse zugewendet, die bei der Bildung der Hochmolekularen in Frage kommen. Aber auch auf diesem Gebiet sind in den letzten Jahren Untersuchungen erschienen, welche eine zusammenfassende Darstellung zu rechtfertigen scheinen⁶⁾, um so mehr als diese Reaktionen

von großer technischer Wichtigkeit bei der Herstellung der künstlichen Hochpolymeren sind, welche wieder ihrerseits als Kunststoffe⁷⁾ im weitesten Sinn des Wortes eine große technische und auch volkswirtschaftliche Rolle spielen. Im folgenden sollen daher jene Grundsätze, die man aus der Gesamtheit der Erscheinungen bei Polymerisationsreaktionen bereits heute mit Sicherheit herausschälen kann, kurz dargestellt und hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Verlauf der Gesamtreaktionen besprochen werden. Dabei wird sich die Gelegenheit ergeben, auch einige bisher noch nicht veröffentlichte Mitteilungen und Bemerkungen einzuflechten.

Zunächst ist es wesentlich, vorauszuschicken, daß der Gesamtverlauf von Polymerisationsreaktionen sicherlich überaus verwickelt ist und daß seine vollständige Entwirrung in einem bestimmten gegebenen Fall -- wenn überhaupt -- nur schrittweise und nur in Anlehnung an besonders sorgfältige und unter besonders einfachen Umständen durchgeführte Versuche gelingen kann. Wenn man bedenkt, daß nach unserer gegenwärtigen Kenntnis selbst die einfachsten, im homogenen Gasraum sich abspielenden Zersetzungsreaktionen kleiner organischer Moleküle -- z. B. des Acetaldehyds oder des Azomethans -- wahrscheinlich sehr kompliziert verlaufen, so muß man von vorneherein damit rechnen, bei den Polymerisationsreaktionen auf Verhältnisse zu treffen, die nicht leicht quantitativ wiedergegeben werden können.

Daher sollen zunächst nur solche Systeme in Betracht gezogen werden, bei welchen die Polymerisation nur oder wenigstens fast nur zur Bildung langer kettenförmiger Moleküle führen kann, wo also Verzweigungen und Vernetzungen nicht oder zumindest nur in untergeordnetem Maße auftreten. Als Beispiel sei hier die Polymerisation von Vinylchlorid und Vinylacetat angeführt, welche wohl so gut wie ganz nach dem Schema⁸⁾

¹⁾ Z. B. H. Staudinger, diese Ztschr. **42**, 37 [1929]; Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2427 [1929]; K. H. Meyer, diese Ztschr. **42**, 76 [1929].

²⁾ K. H. Meyer u. H. Mark: Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Leipzig AVG 1930; H. Staudinger: Die hochmolekularen Verbindungen, Springer 1932.

3) Deren Trennungsarbeit von der Größenordnung 50—100 kcal pro Mol ist.

⁴⁾ Grad, Temperaturbereich und Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation hängt sehr weitgehend von dem gerade betrachteten System ab.

⁸⁾ Eine ausführliche Literaturzusammenstellung findet man in den bereits erwähnten Büchern sowie auch in zahlreichen zu-

$$\begin{array}{l}
 \text{HXC=CH}_2 + \text{HXC=CH}_2 \rightarrow \text{HXC-CH}_2-\text{HXC-CH}_2 \\
 -\text{HXC-CH}_2 + \text{HXC-CH}_2 + \text{HXC=CH}_2 \rightarrow \text{HXC-CH}_2 \\
 -\text{HXC-CH}_2 + \text{HXC-CH}_2 \text{ usw. usw.} \\
 \text{X} = \text{Cl oder CH}_3, \text{COO}
 \end{array}$$

X = Cl oder CH_3COO

verlaufen dürfte. Auch hier ist natürlich die Bildung hochpolymerer Ringe nicht ausgeschlossen und beim Vinylchlorid eine Vernetzung durch HCl-Abspaltung aus zwei ver-

⁷⁾ Vgl. die Vorträge beim Reichstreffen Deutscher Chemiker in München 1936, diese Ztschr. **49**, 550 [1936].

*) Ob allerdings die Substituenten so regelmäßig über die entstehende Kette verteilt sind, steht nicht fest und ist angesichts der röntgenographischen Befunde auch unwahrscheinlich.

schiedenen Ketten bei höherer Temperatur in Betracht zu ziehen.

Auch beim Polystyrol dürfte unter geeigneten Verhältnissen⁹⁾ die Bildung langer Ketten im Vordergrund stehen, doch sind hier — wie auch von *Staudinger* in der letzten Zeit angenommen wird¹⁰⁾ — Nebenreaktionen, welche zu Verzweigungen und Ringbildungen Anlaß geben, ins Auge zu fassen¹¹⁾. Noch erheblich schwieriger wird ein quantitatives Verständnis jener Polymerisationsreaktionen sein, in deren Verlauf Verzweigungen und Vernetzungen häufiger vorkommen, wie dies bei der Polymerisation des Butadiens und seiner Derivate der Fall ist. Auch in dieser Richtung liegt bereits eine Reihe interessanter und wichtiger Versuche vor, doch wollen wir in der vorliegenden Mitteilung auf diese nicht näher eingehen.

Zerlegung der Polymerisation in die Teilprozesse: Keimbildung, Wachstum, Abbruch.

Auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen darf man wohl unter den soeben gemachten Einschränkungen annehmen, daß die Polymerisation der Vinylderivate von der Form $\text{HXC}=\text{CH}_2$ dadurch erfolgt, daß sich zunächst aus dem Grundmolekül durch eine geeignete Energiezufuhr ein Keim von der Form

$\text{HXC}=\text{CH}_2^*$ oder $\text{HXC}-\text{CH}_2^+$ oder $-\text{HXC}-\text{CH}_2-\text{HXC}-\text{CH}_2$ bildet. Dies kann photochemisch (also monomolekular) oder durch einen genügend energiereichen thermischen Zusammenstoß (also bimolekular) oder aber auch durch Einwirkungen katalytisch wirkender Substanzen (O_2 , Superoxyde usw.) geschehen, wobei diese Substanzen sowohl durch vorübergehende hauptvalenzmäßige Anlagerungen als auch im Umweg über eine losere Bindung, mit oder ohne Hilfe einer festen Wand, wirksam werden können. Als Ergebnis dieses ersten Schrittes entsteht in den meisten Fällen ein Keim, der an einem Ende oder auch an beiden eine freie Valenz besitzt, an welche sich nun schrittweise neue Grundmoleküle als Kettenglieder anlagern können, und zwar so, daß diese freie Valenz immer wieder regeneriert wird. Der Beginn des Wachstumsvorganges ist hierbei durch die wegen des hohen Energiebedarfes verhältnismäßig langsame Keimbildungsreaktion gegeben, d. h. durch die Bildung eines Moleküls mit einer oder zwei freien Valenzen, an welchen nunmehr ein Wachstum einsetzen kann. Die große Aktivierungsenergie (etwa 30000 cal pro Mol) hat zur Folge, daß der in die Reaktionskonstante der Keimbildung eingehende Energiefaktor $e^{-\frac{RT}{E}}$ bei den üblichen Arbeitstemperaturen von etwa 500° abs. von der Größenordnung 10^{-10} bis 10^{-12} ist. Dagegen erfordert ein Kettenwachstumsschritt wegen der freien Valenz bloß eine geringe Aktivierungsenergie (etwa 2000—5000 cal pro Mol). Dadurch wird die relativ sehr langsame Keimbildung verständlich.

Das Wachstum setzt sich aber auch unter den eben gemachten vereinfachten Voraussetzungen nicht ins Ungeheure fort; es gibt vielmehr verschiedene Einflüsse, die zu seinem Ende und damit zum Abbruch der wachsenden Ketten führen können. Eine solche Beendigung der individuellen Reaktionskette — des durch Anlagerungen von Monomeren heranwachsenden Moleküls — kann in verschiedener Weise geschehen:

1. Durch allmäßlichen Verbrauch der Grundsubstanz. Wenn nämlich während des Wachstums einer

Kette immer wieder neue Keime entstehen, dann konkurrieren diese mit den bereits vorhandenen heranwachsenden Molekülen um die noch monomeren Moleküle und verhindern, daß die gesamte vorhandene Grundsubstanz zum Aufbau einer einzigen Kette herangezogen werden kann. Man hat also ein ineinandergreifen von Keimbildung und Wachstum vor sich, das zur Folge hat, daß nur Ketten von endlicher Länge¹²⁾ entstehen können. Meist aber gibt es andere Einflüsse, die schon früher einen Abschluß des Kettenwachstums bedingen; nämlich

2. die allmäßliche Abnahme der Wachstums geschwindigkeit durch die Abnahme des sterischen Faktors¹³⁾. Man weiß aus der Kinetik der Assoziationsreaktionen niedrigmolekularer Stoffe, daß für die Zusammenlagerung zweier Moleküle oder Radikale nicht nur die früher genannte Aktivierungswärme maßgebend ist, sondern auch noch ein von der Molekülstruktur abhängiger Faktor, der mit zunehmender Molekülgröße sehr stark abnimmt und so zu einem allmäßlichen „Einschlafen“ des Wachstums führt.

3. Man muß auch in Betracht ziehen, daß die freien Valenzen an den Kettenenden, welche das Wachstum bedingen, in verschiedenartiger Weise vernichtet werden können, was natürlich zu einem plötzlichen Abbruch des Kettenwachstums führen muß.

Verschiedene Möglichkeiten für die Beendigung des Kettenwachstums.

Für das endgültige Ergebnis der Polymerisation ist natürlich die Beendigung des Kettenwachstums von besonderer Bedeutung, und es seien daher die verschiedenen, hier aufgezählten Möglichkeiten etwas genauer besprochen.

ad 1. Das Zusammenwirken von Keimbildung und Wachstum allein, d. h. die Beschränkung der Kettenlänge durch Konkurrenz der neu entstehenden Ketten mit den bereits heranwachsenden läßt sich — wie *Dostal* und *Mark* gezeigt haben — formelmäßig ziemlich einfach erfassen¹⁴⁾

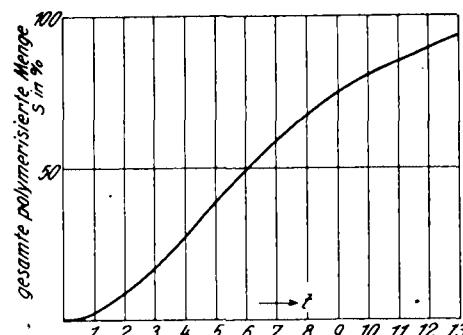


Abb. 1. Theoretische S-t-Kurve für den Fall, daß die Keime bis zum Verbrauch der Grundsubstanz fortwachsen.

und ergibt für den gesamten Verlauf der Reaktion — d. h. für die Abhängigkeit der gesamten polymerisierten Menge S von der Zeit t — das in Abb. 1 gezeigte Bild. Man erhält eine deutliche Induktionsperiode, dann einen ziemlich linearen Anstieg und schließlich ein allmäßliches Übergehen in einen Sättigungszustand; die Reaktion kommt wegen Mangel an Reaktionsprodukten zum Stillstand. Für diesen besonders einfachen Fall läßt sich auch die Verteilung der Kettenlängen über die jeweils vorhandenen Moleküle berechnen; man findet, daß bei gegebener Gesamtmenge S eine bestimmte Kettenlänge bevorzugt ist, daß aber daneben

⁹⁾ H. Staudinger: Buch I. c. z. B. S. 185.
¹⁰⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 [1935].

¹¹⁾ G. Salomon, Trans. Faraday Soc. **32**, 153 [1936].

¹²⁾ H. Dostal u. H. Mark, Z. physik. Chem. Abt. B. **29**, 299 [1935].

¹³⁾ Z. B. H. Dostal u. H. Mark, Trans. Faraday Soc. **32**, 54 [1936]; G. E. H. Bawn, ebenda **32**, 179 [1936].

¹⁴⁾ Wie ¹³⁾.

auch längere und kürzere Ketten auftreten: eine quantitative Formulierung der bereits seit langem von *Staudinger* hervorgehobenen Tatsache, daß im Verlaufe von Polymerisationsreaktionen immer Gemische entstehen. Für normale thermische Polymerisationen ergibt die Rechnung¹⁵⁾ eine stetig zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit bis über die Ordinate $S = 20\%$ hinaus. Die endgültig erreichte Kettenliederanzahl wird annähernd durch die Quadratwurzel aus dem anfangs geltenden Verhältnis von Kettenwachstums- und Keimbildungsgeschwindigkeit gemessen. Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, daß so einfache Verhältnisse kaum jemals genügend realisiert sind. Das Ergebnis der Berechnung ist aber dadurch von Bedeutung, daß es einen Grenzfall darstellt, dem man sich unter geeigneten Voraussetzungen annähern kann.

ad 2. Es ist bereits erwähnt worden, daß bei bimolekularen Additionsreaktionen ein „sterischer Faktor“ auftritt, welcher der Tatsache Rechnung trägt, daß nur solche Zusammenstöße zur Reaktion führen können, welche — über den durch die Aktivierungswärme gedeckten Energiebedarf hinaus — bestimmten Anpassungsbedingungen entsprechen. Diese Bedingungen sind in einem Konfigurationsraum vorgeschrieben, dessen Dimensionszahl durch die Zahl der Freiheitsgrade beider Reaktionsteilnehmer bestimmt ist¹⁶⁾. Im Falle des polymeren Kettenwachstums ist diese Dimensionszahl der Gliederzahl n der wachsenden Kette proportional. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Reaktionskonstante k_1 mit einem sterischen Faktor behaftet ist, der näherungsweise durch

$$e^{-\alpha n}$$

dargestellt werden kann; α ist hierbei eine positive Zahl. Dieser Faktor bewirkt eine rasche Abnahme der Wachstums geschwindigkeit¹⁷⁾, die zum allmählichen Aufhören der Längenzunahme des Moleküls führen muß, sofern nicht bereits vorher ein Stabilisierungsprozeß erfolgt ist. Damit kommen wir zur dritten Art des Kettenabbruches, der im folgenden etwas ausführlicher besprochen sei.

ad 3. Das Verschwinden der freien Valenzen an den Kettenenden kann durch verschiedenartige Reaktionen erfolgen, die wir — so sehr sie chemisch auch voneinander verschieden sein mögen — insgesamt als Abbruchreaktionen zusammenfassen können. Wir wollen einige der wichtigsten hier besprechen.

a) Wenn die entstehenden Ketten freie oder fast freie Drehbarkeit hinsichtlich der einzelnen Bindungen aufweisen, dann besteht die Möglichkeit einer Ringbildung, die dann eintreten kann, wenn die beiden Enden infolge der *Brown*-schen Bewegung der Ketten einander zufällig so nahe kommen — 2 bis 3 Å —, daß ihre freien Valenzen sich gegenseitig absättigen. Die präparative Darstellung solcher Ring systeme durch *Ruzicka*¹⁸⁾ zeigt experimentell, daß diese Möglichkeit auftreten kann.

b) Es können aber die freien Valenzen auch durch eine inner- oder zwischenmolekulare Umlagerung verschwinden, z. B. durch eine der folgenden Isomerisationen:

- α_1) $\text{---H}_2\text{C---CXH}^* \dots \text{---CH}_2\text{---CXH}$ ergibt durch Wanderung des H^* an das rechte Ende der Kette $\rightarrow \text{H}_2\text{C=CX---CH}_2\text{---CXH}_2$,
 α_2) $\text{---H}_2\text{C---CXH}^* \dots \text{---CHX---CH}_2$ ergibt ebenso $\rightarrow \text{H}_2\text{C=CX---CH}_2\text{---CHX---CH}_2$,
 β_1) $\text{H}_2\text{C=CXH}^* + \text{---H}_2\text{C---CXH} \dots \text{---CH}_2\text{---CXH} \dots$ gibt $\text{H}_2\text{C=CX---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{X}$
 β_2) $\text{HXC=CHH}^* + \text{---CH}_2\text{C---CXH} \dots \text{---CH}_2\text{---CXH} \dots$ gibt $\text{HXC=CH---CHX---CH}_2\text{---CH}_2\text{X}$

¹⁵⁾ Wie ¹¹⁾.

¹⁶⁾ H. Dostal, Mh. Chem. **67**, 63 [1935].

¹⁷⁾ Z. B. C. E. H. Bawn, 1. c.

¹⁸⁾ L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **9**, 249 [1926]; vgl. G. Salomon, Trans. Faraday Soc. **32**, 153 [1936].

In den Fällen β_1 und β_2 ist hierbei angenommen, daß der Beginn der H-Atomwanderung, den wir den ersten Desaktivierungsschritt nennen wollen, in unmittelbarer Verbindung mit einem Wachstumsschritt erfolgt. Wenn dem so ist, dann müssen beim Fehlen von Fremdeinflüssen Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit einander während der gesamten Reaktionsdauer proportional sein. Dies ist, wie *G. V. Schulz* zeigen konnte, in manchen Fällen tatsächlich in Einklang mit der Erfahrung¹⁹⁾.

Der Einbau des freien H-Atoms am zweiten Kettenende möge im folgenden der zweite Desaktivierungsschritt genannt werden; in der Zeit zwischen dem ersten und zweiten Schritt ist das Kettenmolekül einseitig wachstumsfähig. Diese Zeit dürfte der endgültigen Kettenlänge etwa proportional sein.

Wir wollen annehmen, daß der erste Desaktivierungsschritt an den beiden Kettenenden mit Wahrscheinlichkeiten erfolgen kann, die sich wie $1:w$ verhalten; bei symmetrisch gebauten Molekülen, wie Äthylen, CHCl=CHCl usw., würde $w=1$ sein. Die Verbindung der beiden Desaktivierungsschritte ergibt die gesamte Stabilisierungsreaktion; ihre Geschwindigkeit läßt sich durch zwei Reaktionskonstanten ausdrücken, je nachdem man die Reaktion monomolekular oder bimolekular ansetzt.

Ist M die Konzentration der monomeren Grundsubstanz, M' die Konzentration der wachsenden Ketten einer bestimmten Entstehungszeit, so ist nach den beiden Auffassungen zu setzen

$$(1) \frac{dM'}{dt} = -kM' \quad \text{monomolekular,}$$

bzw.

$$(1') \frac{dM'}{dt} = -k'MM' \quad \text{bimolekular.}$$

Die mittlere Wachstumszeit eines Kettenmoleküls oder, was dasselbe ist, die mittlere Lebensdauer einer individuellen Reaktionskette, wird im ersten Falle durch

$$(2) \frac{1}{\tau} = \frac{1}{k}$$

im zweiten durch

$$(2') \frac{1}{\tau} = \frac{1}{k'M}$$

dargestellt. All dies gilt natürlich nur unter der (wohl meist erfüllten) Voraussetzung, daß dieser Zeitabschnitt sehr kurz ist und daher M während seines Ablaufs als konstant angesehen werden kann. Falls die Größen k oder k' von der Kettenlänge abhängen, sind sie durch geeignete Mittelwerte zu ersetzen.

Aus den Formeln¹⁶⁾ läßt sich ferner herleiten, daß für Kettenreaktionen von der hier besprochenen einfachen Art die mittlere Wachstumsdauer einer individuellen Reaktionskette als Dauer der Induktionsperiode der Beobachtung zugänglich ist. Im gegebenen Falle hängt es von der Geschwindigkeit der Beobachtungsmöglichkeit ab, ob man auch kurze Induktionsperioden feststellen kann. Häufig gehen die S-t-Kurven linear aus dem Nullpunkt hervor; aus dem Fehlen einer Induktionsperiode kann man dann auf eine sehr kurze Lebensdauer der wachsenden Ketten schließen.

Es sei noch kurz auf die Möglichkeit einer Autokatalyse eingegangen. Nach einer Bemerkung von *G. V. Schulz*²⁰⁾ ist es denkbar, daß der Wachstumsabbruch mit der Entstehung eines neuen Polymerisationskeimes verknüpft ist. In diesem Falle hat die entsprechende Aneinanderreihung von einzelnen Wachstumsprozessen als einzelne Reaktionskette zu gelten. Der Abbruch der Reaktionskette ist dann dadurch gegeben, daß einmal ein Wachstumsabbruch ohne Entstehung eines neuen

¹⁹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **177**, 453 [1936].

²⁰⁾ G. V. Schulz 1. c.

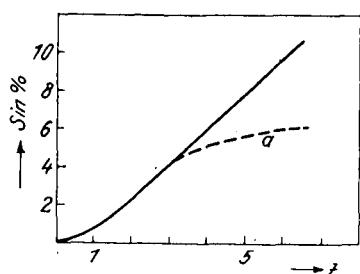


Abb. 2. Theoretische S-t-Kurve bei Vorhandensein einer Abbruchreaktion.

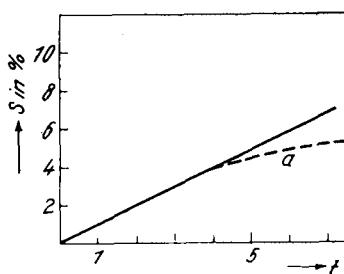


Abb. 3. Theoretische S-t-Kurve bei Vorhandensein einer raschen Abbruchreaktion.

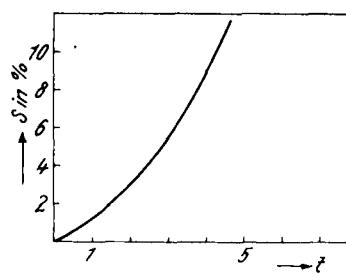


Abb. 4. Theoretische S-t-Kurve bei sterischer Verlangsamung, ohne Abbruchreaktion.

Polymerisationskeimes erfolgt. Als Dauer der Induktionsperiode ist dann ein entsprechendes Vielfaches von $\bar{\tau}$ in Rechnung zu stellen. Formel (3) mit ihren Folgerungen bleibt in Kraft, wenn man k entsprechend abgeändert interpretiert.

Zusammenfassendes über die Beendigung des Wachstums und Angabe einiger Formeln.

Im Gesamtprozeß wird der tatsächliche Abbruch des Kettenwachstums voraussichtlich überwiegend entweder auf Rechnung der Stabilisationsreaktion oder der sterischen Verlangsamung erfolgen. Wenn man Versuchsreihen über thermische Polymerisation ausführt, bei denen die Menge S des gewonnenen Polymeren als Funktion der Zeit t bestimmt wird, kann man eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten treffen. Für die eben genannte, direkt beobachtbare Funktion läßt sich nämlich unter Zugrundelegung jeder der beiden Annahmen eine theoretische Formel angeben. Falls man sich auf einen Zeitabschnitt beschränkt, in welchem die Konzentration der monomeren Grundsubstanz nahe dem Anfangswert (also praktisch konstant) bleibt, wird die theoretische Kurve S als Funktion von t im Stabilisierungsfalle durch Abb. 2 und 3 (je nach Größenordnung der Stabilisierungsgeschwindigkeit), im Fall der sterischen Wachstumsbegrenzung aber durch Abb. 4 dargestellt.

Die Funktion der Abb. 2 entspricht der Formel²¹⁾

$$(3) \quad S = \text{const} [e^{-kt} - 1 + kt]$$

Abb. 3 zeigt einen Grenzfall von (3) für sehr kurze Wachstumsdauer oder, was dasselbe bedeutet, für sehr rasch erfolgenden Kettenabbruch, also für verschwindende Induktionsperiode; man erhält dann einen linearen Anstieg.

Abb. 4 entspricht der Formel

$$(4) \quad S = \text{const} \int_{1/kt}^1 \ln x \, dx$$

(α ist eine mit x proportionale Konstante.) Die Beziehung (4) ergibt sich bei alleiniger Wirksamkeit des sterischen Effektes²²⁾. Wenn die Größenordnungen derart liegen, daß beide Abbrucheffekte gleichzeitig berücksichtigt werden müssen, gilt in erster Näherung eine Funktion, die man erhält, wenn man die Kurve der Abb. 4 von einem gewissen Punkte an durch ihre Tangente ersetzt.

Zum Zwecke späterer Anwendung auf katalytische Effekte sei noch die besondere Annahme gemacht, daß die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion in der kurzen Zeit von t_1 bis t_2 eine Zunahme um einen Faktor f erfährt und im übrigen konstant ist. In diesem Falle tritt, wie man leicht überlegen kann, eine Kurve vom Typus a der Abb. 2 bzw. vom Typus Abb. 3 Kurve a; die Steigerung dS/dt vermindert sich im Verhältnis $1:f$.

Es darf nicht vergessen werden, daß alle bisherigen Überlegungen nur im Gebiete der wenig fortgeschrittenen Polymerisation Geltung haben, also bei noch praktisch konstanter Konzentration des Monomeren. Die soeben hergeleitete Krümmung gegen die Abscissenachse darf also mit jener Krümmung, welche die S-t-

²¹⁾ H. Dostal, I. c. Die Bezeichnungen sind dort etwas anders.

²²⁾ Ihre Ableitung wird demnächst in den Mh. Chem. erscheinen.

Kurve bei Annäherung an die Horizontale $S = 100\%$ naturgemäß erfährt, nicht verwechselt werden. Die letztgenannte Krümmung entspricht allgemein bekannten Gesetzen für monomolekulare und ähnliche Reaktionen; wir wollen uns hier zunächst auf die Diskussion der Anfangsteile der S-t-Kurve beschränken und als Begründung auf die zu Beginn der Arbeit angeführten Umstände verweisen.

Der Einfluß der Viscosität auf den Reaktionsverlauf.

Da die Viscosität des Systems bei der Polymerisation in Substanz eine sehr erhebliche, bei der Polymerisation in Lösung eine immerhin merkliche Steigerung erfährt, möge ihr Einfluß kurz betrachtet werden²³⁾. Die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen in verdünnten Lösungen nimmt infolge der verminderten Stoßzahl irgendwie proportional der reziproken Viscosität ab. Die Anwendung auf den Polymerisationsfall erfolgt am einfachsten so, daß zwischen der Zeit t , die in den Formeln auftritt, welche ohne Berücksichtigung der Viscosität hergeleitet worden sind, und der Zeit t' , die den tatsächlichen Versuchsreihen zugrunde liegt, die folgende Beziehung gefordert wird:

$$dt = \text{const. } \eta \cdot dt'$$

Hierbei ist η die von der Zeit abhängige Gesamtviscosität der Lösung, die man in verdünnten Lösungen in erster Näherung nach der Staudingerschen Gleichung wird ansetzen dürfen. Je verdünnter die Lösung ist und je weniger hochpolymer die entstehenden Ketten sind, um so geringer ist der tatsächliche Einfluß der zunehmenden Viscosität auf den Reaktionsverlauf. Bei Polymerisation in Substanz läßt sich die Viscositätskorrektur nicht in so einfacher Weise anbringen, weil hier ein so übersichtlicher Einfluß auf die Stoßzahl nicht gegeben ist. Sollte die Keimbildung eine Wandreaktion sein oder liegt photochemische Keimbildung vor, so herrschen besondere Verhältnisse. Die Analyse der Versuchsergebnisse lieferte bisher keine Anzeichen eines merklichen Viscositätseinflusses.

Bericht über einige Versuchsreihen und vorläufiger Vergleich von Beobachtung und Theorie.

Die Beobachtungen, welche im folgenden als Beispiel für einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment mitgeteilt werden sollen, betreffen nur die Polymerisation von Styrol in Substanz und in Lösung, wobei als Lösungsmittel insbes. Toluol und Dioxan verwendet worden sind. Eine kleine Menge des Monomeren war unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln in Glas eingeschmolzen²⁴⁾ und auf konstante Temperatur gebracht worden. In einem Teil der Fälle war Luft anwesend, andere Proben wurden unter Stickstoff oder im Hochvakuum zur Reaktion gebracht. Einige der erhaltenen S-t-Kurven sind unter Angabe der Versuchsbedingungen in Abb. 5, 6, 7 und 8 wiedergegeben²⁵⁾:

²³⁾ H. Dostal u. H. Mark, Österr. Chemiker-Ztg. 40, 25 [1937].

²⁴⁾ J. W. Breitenbach u. H. Rudorfer, erscheint demnächst in den Mh. Chem.

²⁵⁾ H. Mark u. R. Raff, Z. physik. Chem. Abt. B. 81, 275 [1936].

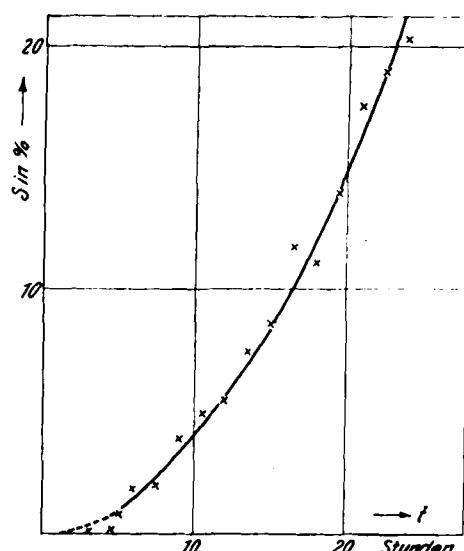


Abb. 5. Polymerisation von Styrol bei 80° und Luftzutritt.

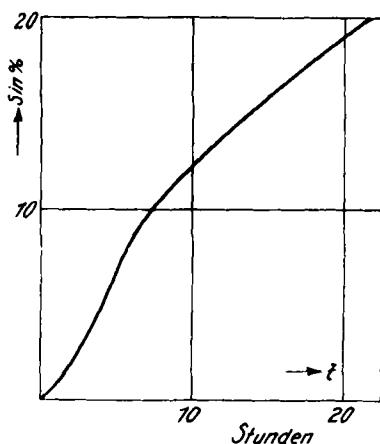


Abb. 6. Styrol in Lösung, 1 Mol Styrol auf 4 Mol Toluol, Polymerisation bei 98,2°, Luftzutritt, Thüringer Glas.

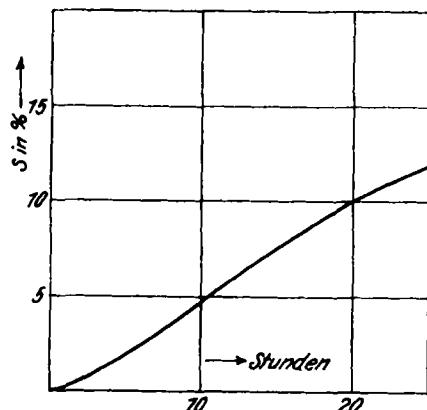


Abb. 7. Styrol in Lösung, 1 Mol Styrol auf 4 Mol Toluol, Polymerisation bei 100° unter N_2 , Jenaer Glas.

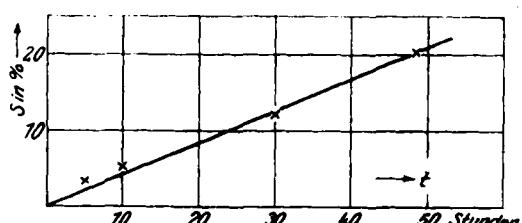


Abb. 8. Styrol in Lösung, 1 Mol Styrol auf 4 Mol Toluol, Polymerisation bei 100° im Hochvakuum.

sie können ergänzt werden durch solche, die von verschiedenen Autoren bereits früher veröffentlicht worden sind²⁶⁾.

Ein allgemeiner Vergleich dieses Beobachtungsmaterials mit den früher berechneten Kurven ergibt folgendes:

Die Dauer der Induktionsperiode ist bei Abwesenheit von Sauerstoff fast stets unmeßbar klein, bei Anwesenheit von Sauerstoff jedoch zuweilen von meßbarer Größe, besonders bei Polymerisation in Substanz. Die nach der Induktionsperiode erreichte Polymerisationsgeschwindigkeit dS/dt ist bei Luftzutritt größer als bei Abwesenheit von Sauerstoff. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Induktionsperiode bei Polymerisation in Lösung kürzer als bei Polymerisation in Substanz.

Wenn keine Induktionsperiode beobachtbar ist, entspricht die S-t-Kurve stets der Abb. 3, niemals der Abb. 3, Kurve a, d. h. ein „Knie“ tritt nicht auf. Dagegen finden wir beim Vorhandensein einer meßbaren Induktionsperiode meist einen Verlauf vom Typus der Abb. 2, Kurve a, und nicht der anderen Kurve bloß mit dem Unterschied, daß die Steigerung nach dem „Knie“ nicht aufhört, langsam abzunehmen. Bei Polymerisation in Substanz ist das Knie bisweilen nicht vorhanden. Im Falle Abb. 5 wird der Verlauf am besten durch Abb. 4 wiedergegeben; in diesen Fällen handelt es sich um Polymerisation in Substanz mit Luftzutritt.

Diskussion der Ergebnisse.

Um zu dem Verständnis der mitgeteilten Tatsachen zu kommen, sei zunächst daran erinnert, daß die Dauer der Induktionsperiode im wesentlichen die mittlere Lebensdauer einer Reaktionskette, also die reziproke Geschwindigkeit der Stabilisierungsreaktion wiedergibt. Danach scheint es, daß die Anwesenheit von gelösten Sauerstoff die Kettenabbruchgeschwindigkeit vermindert, weil Luftzutritt offenkundig die Induktionsperiode vergrößert bzw. deren Auftreten ermöglicht. Wenn man dieser Annahme zunächst einmal weiter nachgeht, dann wird auch das in Abb. 3, Kurve a, auftretende Knie verständlich. Es entspricht der Vorstellung, daß der vorhandene Sauerstoff nach einem gewissen Zeitabschnitt verbraucht ist. Durch Wegfall der Sauerstoffwirkung nähert sich offenbar die Abbruchgeschwindigkeit dem Wert, den sie bei Sauerstoffabwesenheit besitzt. Dadurch wird dS/dt entsprechend kleiner. Bei Versuchsreihen ohne Luftzutritt hat dS/dt von Hause aus diesen kleineren Wert. In solchen Fällen tritt auch das erwähnte Knie tatsächlich niemals auf. Aus dem gleichen Grunde (starke Abbruchreaktion) fehlt in diesen Fällen meist die Induktionsperiode, so daß stets der Fall Abb. 3 vorliegt. Bei fehlender Induktionsperiode gibt es niemals ein Knie; Abb. 3, Kurve a, ist daher niemals verwirklicht. Da der Sauerstoffverbrauch allmählich erfolgt, ist es auch verständlich, daß die langsame Abnahme von dS/dt noch nach dem Knie fortdauert.

Im Falle der Abb. 5 scheint die Abbruchreaktion derart zurückgedrängt zu sein, daß die sterische Verlangsamung nicht mehr gänzlich verdeckt ist, denn es liegt eine Kurve vom Typus der Abb. 4 vor.

Die Frage, wieso die Abbruchreaktion durch gelösten Sauerstoff beeinflußt werden kann, bedarf noch einer genaueren Klärung; man kann aber vielleicht daran denken, daß eine oxydative Beeinflussung des stabilisierenden Wasserstoffatoms erfolgt. Dadurch würde zwar nicht der erste Desaktivierungsschritt, wohl aber der zweite verhindert. Ein Kettenende bleibt also aktiv, sofern es nicht seinerseits einen ersten Desaktivierungsschritt erleidet. Wenn das

²⁶⁾ Z. B. R. C. Houtz u. H. Atkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 1609 [1933].

früher betrachtete Wahrscheinlichkeitsverhältnis ungefähr 1:1 ist, könnte somit der anwesende Sauerstoff nur un- wesentlich die Reaktion beeinflussen. Der Effekt kann jedoch beträchtlich sein, wenn 1:w von 1:1 sehr verschieden ist, was im Falle des Styrols zweifellos der Fall ist.

Die Anwesenheit mancher anderen Beimengungen hat möglicherweise die gleiche Wirkung wie gelöster Sauerstoff. Tatsächlich bringen ältere Arbeiten, in denen weniger auf reine Substanzen geachtet wurde, bisweilen große Induk-

tionsperioden²⁷⁾. Da aber über die Arbeitsweise in ihnen nicht viel enthalten ist, läßt sich wohl ein abschließendes Urteil nicht fällen.

Wir möchten nicht verfehlt, der Direktion der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, bestens dafür zu danken, daß sie uns das für diese Untersuchungen notwendige Ausgangsmaterial in freigebigster Weise zur Verfügung gestellt hat. [A. 29.]

²⁷⁾ H. Stobbe u. G. Posnjak, Liebigs Ann. Chem. 371, 259 [1910].

Katalytische Oxydation gelöster Stoffe an der Oberfläche pulverförmiger Kontakte¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing.

ARTUR KUTZELNIGG

Technologisches Institut

der Hochschule für Welthandel, Wien

Eingeg. 8. April 1937

Inhalt: I. Einleitung. — II. Untersuchte Verbindungen. — III. Die Katalysatoren. IV. Praktische Bedeutung. Anwendungen. — Schrifttum.

I. Einleitung.

Mit der Veröffentlichung der vorliegenden Sammlung von Schriftumsangaben wird der Zweck verfolgt, einem größeren Kreise den in zahlreichen, verstreuten, zum Teil aufeinander nicht Bezug nehmenden Einzelmitteilungen niedergelegten Tatbestand auf einem Gebiete von erheblicher Allgemeinbedeutung zugänglich zu machen.

Grenzgebiete, so z. B. die Oxydation in gasförmiger Phase, sind zum Teil mit berücksichtigt. Ferner wurden die allerdings nur spärlichen Angaben über die Katalyse des umgekehrten Vorganges, der Reduktion durch pulverförmige Stoffe, herangezogen. (Auf die Zusammengehörigkeit beider Erscheinungen haben namentlich *John* und *Weden* (47) hingewiesen.) Auch solche Fälle, bei welchen es sich nach *Wielands* Arbeiten um Dehydrierungen handelt, wurden, wenn auch nicht erschöpfend, in die Zusammenstellung mit aufgenommen. Hinsichtlich der Katalyse durch Platinmetalle wurde Vollständigkeit nicht angestrebt.

Es schien am zweckmäßigsten, von den untersuchten Verbindungen auszugehen und diese in Tabellen anzurorden, die nach Möglichkeit neben dem Katalysator noch Angaben über die Versuchsbedingungen, die Reaktionsprodukte und die Bestimmungsmethoden enthalten sollen. Eine weitere Zusammenstellung enthält eine genauere Kennzeichnung der verwendeten Katalysatoren. Die Schriftumsangaben sind, soweit es sich um Zeitschriften handelt, nach dem Erscheinungsjahr der Arbeiten gereiht, so daß dadurch eine dritte, chronologische Übersicht gewonnen wird.

Oxydationsbeschleunigungen, z. B. durch Platin, waren schon lange vor *Calvert* (1) bekannt; seine Beobachtungen, die nun schon 70 Jahre zurückliegen, sind aber dadurch bedeutungsvoll, daß sie auf die Kohle als Oxydationskatalysator hinweisen. Mit der Kohle befaßt sich auch weiterhin die Mehrzahl der Arbeiten, namentlich unter dem Einfluß *O. Warburgs*, dessen grundlegende Untersuchungen über die Oxydation von Aminosäuren an Blutkohle (Atmungsmodell) zweifellos die größte Beachtung gefunden haben und an die eine Reihe anderer Forscher anknüpft. In dem vorliegenden Bericht sollten aber gerade auch die Angaben über andere Katalysatoren gesammelt und die Gleichartigkeit der Wirkung von Platinmetallen, Kohle und Oxydpulvern besonders hervorgehoben werden.

II. Untersuchte Verbindungen

(siehe hierzu die Tabellen 1—8 auf S. 354—358).

Zu den Übersichten über die bisher auf katalytische Oxydierbarkeit untersuchten Verbindungen ist noch folgendes zu sagen:

¹⁾ 4. Mitt. über Oxydationskatalyse. — 3.: *Kutzelnigg* (52).

Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie liegt nur eine Untersuchung vor, die sich mit der Oxydierbarkeit verschiedener Verbindungen durch den gleichen Katalysator befaßt [Feigl (17)]. Gesetzmäßigkeiten sind aus ihr nicht zu entnehmen.

Dagegen wurden wiederholt bestimmte Reihen organischer Verbindungen unter den gleichen Versuchsbedingungen oxydiert, und solche Untersuchungen haben auch zu allgemeineren Erkenntnissen geführt. *Negelein* (31) stellte fest, daß die großen Unterschiede der Oxydationsgeschwindigkeit, die man erhält, wenn man Kohle mit äquimolekularen Lösungen verschiedener Aminosäuren ins Gleichgewicht bringt, im wesentlichen auf den Unterschieden der Adsorptionskonstanten beruhen, so daß sie verschwinden, wenn man die Oxydationsgeschwindigkeit nicht auf die Konzentration in der Lösung, sondern auf die adsorbierte Substanzmenge bezieht.

Allerdings fällt die „tertiäre“ Isoaminobuttersäure heraus: [76b]²⁾, Aminosäuren mit der Gruppe CH_2NH_2 oder CHNH_2 sind an Kohle bedeutend reaktionsfähiger als solche mit der Gruppe RCNC_2 .

Auch *Bergel* und *Bolz* (42) fanden die Isoaminobuttersäure an Kohle resistent [76a]. Diese Autoren studierten ferner den Einfluß verschiedener Substituierungen am Aminosäuremolekül auf die Oxydierbarkeit und fanden eine Reihe von Derivaten beständig [71], [73], [83—86], andere dagegen (N-Dialkylaminosäuren [78], [81], [82]), sehr unbeständig.

E. K. Rideal und *W. M. Wright* (32) schließen, daß Stoffe mit 2 benachbarten polaren Gruppen, von denen eine ein bewegliches H-Atom sein mag, (α -Aminosäuren, Phenylthioharnstoff [111], Oxalsäure [42], Malonsäure [44]) leicht, solche mit nur einer polaren Gruppe, wie Alkohole, Fettsäuren, dagegen nicht oxydiert werden.

Das zweite trifft aber nach den Untersuchungen von *Gompel*, *Mayer* und *Wurmser* (25) keineswegs zu, die ergaben, daß auch Ameisensäure, Essigsäure usw. an Blutkohle verbrannt werden können. *Mayer* u. *Wurmser* (33) fanden auch im Gegensatz zu *Warburg* u. *Negelein* (18) und *Meyerhof* u. *Weber* (22) Glucose an Aktivkohle oxydierbar. Ferner konnten *Mayer* u. *Wurmser* Milchsäure katalytisch oxydieren, während *Bergel* u. *Bolz* (42) „keine Spur CO_2 “ fanden. Vielleicht beruhen diese Widersprüche auf der verschiedenen Versuchsdauer (z. B. bei *Mayer* u. *Wurmser* 100 h, bei *Bergel* u. *Bolz* 5 h) und der verschiedenen Wirksamkeit der Katalysatoren. Die von *Mayer* u. *Wurmser*

²⁾ Zahlen in eckigen Klammern: laufende Nummern in den Tabellen.