

Ausblick

Durch massenspektrometrische Methoden ist es in den letzten zehn Jahren gelungen, unsere Kenntnis von den Eigenschaften und Reaktionen freier Radikale und Atome wesentlich zu erweitern. Ein großes Zahlenmaterial über die Ionisierungs- und Bindungsenergien freier Radikale und über die Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsenergien von Radikalreaktionen wurde gewonnen, und die Reaktionsschemata vieler Radikalreaktionen konnten auf Grund dieser massenspektrometrischen Arbeiten ermittelt werden. Eine gewisse Beschränkung in der Gewinnung quantitativer Ergebnisse bei komplizierten Reaktionen, bei denen zahlreiche Reaktionszwischenprodukte auftreten, liegt in manchen Fällen darin, daß vor der einwandfreien Identifizierung eines freien Radikals ausgeschlossen werden muß, daß es sich um ein durch Elektronenstoß entstandenes Bruchstück-Ion handelt, was nicht immer möglich ist.

Zwei Wege zur Überwindung dieser Schwierigkeit zeichnen sich gegenwärtig ab: erstens Ionisierung der stabilen Molekeln bzw. der Radikale nach der Methode der Photoionisation, bei der sich — wie bereits geschildert — das Massenspektrum wesentlich vereinfacht (im Idealfalle bis auf einen Peak), und zweitens Ionisierung mit Hilfe der Feldemission.

Inghram und Gomer⁴⁸⁾ entwickelten eine Feldemissions-Ionenquelle, indem sie den Leuchtschirm eines Feldionen-Mikroskops mit einer Öffnung von etwa 1 mm Durchmesser versahen, durch welche ein kleiner Teil des Ionenstromes

⁴⁸⁾ M. G. Inghram u. R. Gomer, ebenda 22, 1279 [1954], Z. Naturforsch. 10a, 863 [1955]; R. Gomer u. M. G. Inghram, J. Amer. chem. Soc. 77, 500 [1955].

in ein Massenspektrometer eintritt. Sie fanden, daß das mit dieser Ionenquelle gefundene Massenspektrum gegenüber dem durch Elektronenstoß erzeugten wesentlich vereinfacht ist. Die in der Ionenquelle befindlichen Molekeln diffundieren an eine positiv geladene Wolfram-Spitze von etwa 1000 Å Krümmungsradius heran und werden an der Spitzenoberfläche oder unmittelbar davor infolge der dort herrschenden Feldstärke von einigen 10⁸ Volt/cm durch Auto-Ionisation positiv geladen und in Richtung des Leuchtschirmes und des dahinter befindlichen Massenspektrometers beschleunigt. Im Massenspektrum treten im wesentlichen nur die Peaks der Mutter-Molekeln auf.

Beckey⁴⁹⁾ entwickelte eine fokussierende Feldemissions-Ionenquelle zum Nachweis photochemisch oder thermisch erzeugter Radikale.

Auch zum Nachweis von Radikalen, die bei Chemisorptions-Vorgängen entstehen, kann die Feldemissions-Ionenquelle benutzt werden. Inghram und Gomer zeigten, daß bei der Chemisorption von CH₃OH an der Spitze der Feldemissions-Ionenquelle das CH₃O-Radikal entsteht.

Das noch relativ junge Arbeitsgebiet der massenspektrometrischen Untersuchungen der Eigenschaften und Reaktionen von freien Radikalen und Atomen ist also weiterhin entwicklungsfähig, und es dürften sowohl mit Hilfe der zuletzt beschriebenen Methoden als auch mit Hilfe der Elektronenstoßmethode weitere Aufschlüsse über die Reaktionen freier Radikale und Atome zu gewinnen sein.

Eingegangen am 8. November 1957 [A 854]

⁴⁹⁾ H. D. Beckey, Naturwissenschaften, im Druck.

Zur Polymerisationsanregung durch Redox-Systeme

Von Dr. R. KERBER und Prof. Dr. F. PATAT

Institut für Chemische Technologie der T. H. München

An der Redox-Polymerisation von Acrylnitril mit H₂O₂/Rongalit wird gezeigt, daß es nicht stets OH-Radikale sein müssen, die derartige Reaktionen auslösen. Zieht man die Möglichkeit von Anlagerungsverbindungen als Zwischenstufen in Betracht, so ergeben sich interessante Ausblicke hinsichtlich der Spezifität von Redox-Systemen und anderen technisch bedeutsamen Fragen.

In einer Reihe von Arbeiten über redox-beschleunigte Polymerisationen wird als eigentlich polymerisationsauslösender Initiator das OH-Radikal angesetzt. Dies mag in vielen Fällen richtig sein, jedoch darf die Annahme eines derartigen Zwischenproduktes keineswegs verallgemeinert werden. Selbst eine einwandfreie analytische Bestimmung von endständigen OH-Gruppen im entstandenen Polymeren ist kein zwingender Beweis dafür, daß etwa unbedingt freie OH-Radikale für den Polymerisationsstart maßgeblich sein müssen. Es bedarf vielmehr einer genauen reaktionskinetischen Analyse aller in einem solchen System ablaufenden Reaktionen, um einigermaßen fundierte Angaben über den Kettenstart machen zu können. In den meisten Fällen scheidet ein derartiges Vorgehen allerdings bereits an den analytischen Schwierigkeiten, die sich für eine hinreichend genaue Erfassung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten während der Reaktion ergeben.

Wir untersuchten die Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Lösung in Anwesenheit des Redoxsystems Rongalit/H₂O₂¹⁾ (Rongalit = NaHSO₂·CH₂O). Für dieses

¹⁾ F. Patat, R. Jancke u. R. Kerber, Makromolekulare Chem., im Druck.

Redoxsystem wurde ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, das die Bestimmung der einzelnen Reaktionskomponenten sowie deren Folgeprodukten zu jedem Zeitpunkt der Reaktion mit genügender Exaktheit erlaubt²⁾. Auf die bei den Polymerisationsversuchen erzielten Ergebnisse soll hier nur insoweit eingegangen werden, als sie für die Diskussion des Kettenstarts von Bedeutung sind. Für die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion ergibt sich die Gleichung:

$$-\frac{d[\text{ACN}]}{dt} = k[\text{ACN}]^{1.5}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.5} \quad (1)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt demnach eine Abhängigkeit von der Monomer- und der H₂O₂-Konzentration, ist jedoch über einen weiten Bereich unabhängig von der Menge des anwesenden Rongalit. Andererseits ist aber die Reaktion zwischen H₂O₂ und Rongalit sowohl von der H₂O₂- als auch der Rongalit-Konzentration abhängig³⁾. Dafür gilt:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^{1.5}[\text{Rongalit}] \quad (2)$$

²⁾ R. Kerber u. A. Effmert, erscheint demnächst.

³⁾ G. Bruchmann, Diplomarbeit, T. H. Hannover 1955; G. Bier u. G. Meßwarb, persönl. Mitteilg.

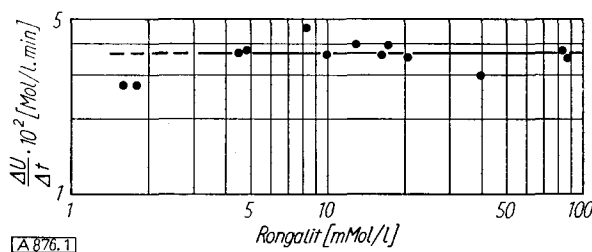


Bild 1
Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rongalit-Konzentration. $\frac{\Delta U}{\Delta t}$ = Anfangsneigung der Zeit/Umsatz-Kurven.
 H_2O_2 -Konzentration = 16 mMol/l

Die beiden Exponenten 1,5 und 1 schwanken etwas, je nach dem p_H , bei dem die Reaktion abläuft. Es ist jedoch auf dem Fall eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von beiden Reaktionspartnern festzustellen.

Nimmt man nun an, daß bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und Rongalit die für den Polymerisationsstart maßgeblichen Radikale erzeugt werden (entweder OH-Radikale aus dem H_2O_2 oder irgendwelche S-haltigen Radikale aus dem Rongalit), so ist nicht ohne weitere Annahmen zu verstehen, wieso die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion unabhängig von der Rongalit-Konzentration ist. Man könnte sich vorstellen, daß der Rongalit, der einerseits die Spaltungsgeschwindigkeit des H_2O_2 erhöht, gleichzeitig auch den Kettenabbruch bedingen könnte. Dagegen spricht aber einmal die gebrochene Ordnung der Polymerisationsgleichung in bezug auf das H_2O_2 , die auf einen Kettenabbruch durch Kombination oder Disproportionierung zwischen zwei Polymerradikalen hindeutet. Andererseits konnte auch durch Messung des mittleren Polymerisationsgrades gezeigt werden, daß die Rongalit-Konzentration (außer bei extremem Überschuß) darauf praktisch ohne Einfluß ist. Auch einer

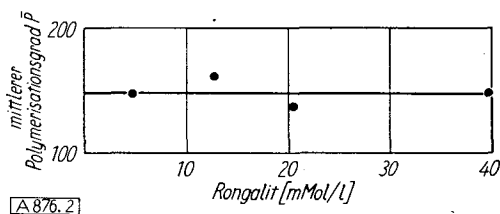


Bild 2
Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Rongalit-Konzentration

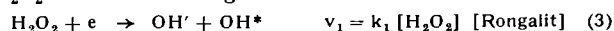
Arbeit von Bier und Krämer⁴⁾, die radioaktiv markierten Rongalit für ihre Untersuchungen benutzten, ist zu entnehmen, daß im Mittel etwa nur pro 5–6 Polyacrylnitril-Molekeln ein Schwefelatom gefunden wurde.

Die genannten Autoren geben ein Verhältnis von 2 bis 5 Polymermolekeln pro ein S an. Dies rührt davon her, daß in der Literatur verschiedene Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehungen für Polyacrylnitril angegeben sind. Wir konnten durch osmotische Messungen feststellen, daß die Formel von Houtz⁵⁾ die genauesten Werte für unsere Produkte ergab, weshalb wohl auch der Auswertung der Messungen von Bier und Krämer diese Gleichung zugrundegelegt werden darf. Überdies bleibt noch zu beachten, daß der analytisch festgestellte Schwefel-Gehalt sicher einen Ma-

ximalwert darstellt, da sich adsorbierte Substanzen erfahrungsgemäß nur sehr schwer auswaschen oder durch Umfällen gänzlich beseitigen lassen. Letztlich ist natürlich nicht zu entscheiden, ob der Schwefel-Gehalt überhaupt aus einer Abbruchs-, und nicht etwa einer Startreaktion stammt.

Eine weitere Annahme, die für eine Erklärung der unveränderten Polymerisationsgeschwindigkeit trotz variierter Rongalit-Konzentration herangezogen werden könnte, wäre folgende⁶⁾:

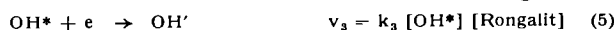
H_2O_2 nimmt vom Rongalit ein Elektron auf:



Die entstehenden OH-Radikale reagieren nun entweder mit dem Monomeren unter Kettenstart:



oder nehmen noch ein weiteres Elektron vom Rongalit auf:



Ist nun v_3 sehr viel größer als v_2 , so wird die stationäre OH^* -Konzentration in erster Näherung unabhängig von der Rongalit-Konzentration. Für unseren Fall scheidet jedoch auch diese Deutungsmöglichkeit aus, da pro Kettenstart größenordnungsmäßig nur etwa eine Molekel H_2O_2 verbraucht wird, d. h. v_3 kann unmöglich sehr viel größer als v_2 sein.

Eine Deutung, die unsere Versuchsergebnisse widerspruchsfrei beschreiben kann, besteht in der Annahme einer Anlagerungsverbindung aus Acrylnitril und H_2O_2 . Es ist bekannt, daß Acrylnitril ganz allgemein schon unter milden Bedingungen eine Reihe von Anlagerungsreaktionen eingeht⁷⁾. So ist eine Verbindung aus Acrylnitril und H_2S_2 , die sich bereits bei Temperaturen unter 25 °C bildet, in der Literatur beschrieben⁸⁾. Es besteht wohl eine gewisse Berechtigung, eine analoge Anlagerung von H_2O_2 an Acrylnitril anzunehmen, wobei ein Peroxyd entsteht, das seinerseits vom Rongalit reduktiv gespalten werden kann unter Ausbildung eines wachstumsfähigen Radikals. Sofern die Anlagerungsreaktion (wohl über ein Gleichgewicht) geschwindigkeitsbestimmend ist, resultiert sofort eine Unabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rongalit-Konzentration.

So schwierig es auch sein dürfte, im gegebenen Einzelfall einen direkten Beweis für einen derartigen Mechanismus zu erbringen, — es gelang uns nicht, das Vorliegen einer Anlagerungsverbindung eindeutig nachzuweisen — so sprechen doch außer den bereits dargelegten kinetischen Befunden der Polymerisationsreaktion verschiedene Anhaltspunkte für eine solche Formulierung. Beispielsweise wäre die Spezifität verschiedener Redox-Systeme für bestimmte Monomere vielleicht auf dieser Basis zu erklären. Auch die Effekte, die bei zeitlich verschiedener Zugabe von Oxydations- und Reduktionsmittel zum Reaktionsgemisch auftreten können⁹⁾, finden möglicherweise darin ihre Erklärung. Nach den hier dargelegten Anschauungen kann es nämlich günstiger sein, das Oxydationsmittel zuerst vorzulegen und erst später das Reduktionsmittel, — ein Vorgehen, das sich praktisch verschiedentlich als vorteilhaft erweist.

Eingegangen am 10. März 1958 [A 876]

⁶⁾ Diese Formulierung entspricht im wesentlichen der in einer Arbeit von L. B. Morgan (Trans. Faraday Soc. 42, 169 [1946]) auf das System Persulfat/Thiosulfat angewandten.

⁷⁾ O. Bayer, diese Ztschr. 67, 229 [1949].

⁸⁾ R. Stroh, DRP. J 72920 (I.G. Leverkusen) August 1942.

⁹⁾ R. C. Schulz, H. Cherdron u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 24, 141 [1957].

⁴⁾ G. Bier u. H. Krämer, Kunststoffe 46, 498 [1956].

⁵⁾ R. C. Houtz, J. Textile Res. 20, 786 [1950].