

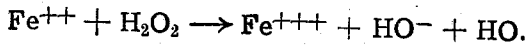
**Über den Einfluss von verschiedenen Anionen, von
Rührung, Grösse der Oberfläche und Temperatur
auf die durch das Redoxsystem $Fe^{+++} + H_2O_2$ ka-
talyisierte Polymerisation von Akrylnitril in wäs-
sriger Lösung.**

S. AYBAR C. ŞENVAR und C. AKIN

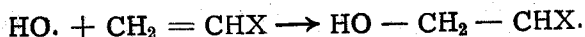
(Physikalisch - Chemisches Institut, Universität Ankara)

ÖZET : Bu araştırmada akrilonitrilin sulu çözeltide $Fe^{+++} + H_2O_2$ sistemi vasıtasıyla katalitik olarak polimerleşmesine muhtelif anyonların, karıştırmanın, yüzey büyüklüğünün ve sıcaklığın tesirleri incelenmiştir. Polimerleşme reaksiyonunda oksijenin menfi tesirini önlemek üzere çözelti içinden saf azot (% 99,8 N_2) geçirilmek suretiyle polimerleşme reaksiyonları azot muvacehesinde yapıldı. Muhtelif anyonlardan Cl^- , ClO_4^- ve NO_3^- iyonlarının hemen hemen aynı, fakat SO_4^- - iyonlarının bunlardan çok farklı tesir ettikleri, yüzey büyüklüğünün ve karıştırmanın ise azot atmosferi altında dahi polimerleşmeyi yavaşlattıkları tespit edilmiştir. 25°, 30° ve 35° C deki reaksiyon hızlarının mukayesesi yapılarak aktiflenme enerjisi $E_A = 20$ kcal olarak hesaplanmıştır.

Die Polymerisation von Monomeren der Zusammensetzung $CH_2 = CHX$ wie Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Styrol und Acrylnitril in wässrigen Lösungen durch das Redoxsystem $Fe^{++} + H_2O_2$ als Katalysator sind von Baxendale, Evans und Mitarbeitern untersucht worden [1, 2, 3]. Nach diesen Autoren werden die HO - Radikale, die nach



gebildet werden, bei Anwesenheit von Monomeren mit ihnen unter Bildung von Polymerisationskeimen reagieren :



und diese Polymerisationskeime werden sich dann in einer Kettenreaktion weiter mit anderen Monomeren binden, bis sie durch ein anderes Radikal desaktiviert werden, d.h. die Kettenreaktion abgebrochen wird :

Wasserstoffsuperoxyd kann sowohl durch Fe^{++} als auch durch Fe^{+++} zersetzt werden [4, 5, 6]. Da die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Fe^{+++} ebenfalls durch eine Kettenreaktion über HO-Radikale erfolgt, ist der Gedanke aufgekomen, dass die oben erwähnten Monomeren auch durch das $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2$ System polymerisiert werden können, und A.G. P a r t s hat in unserem Institut die Polymerisation von Akrylnitril in wässriger Lösung durch Eisen (III) Nitrat und Wasserstoffsuperoxyd untersucht. Er hat seine Versuche in Erlenmeyer - Kolben durchgeführt, indem er diese verschloss, ohne jedoch den Sauerstoff der Luft auszutreiben. Die kompletten Resultate sind, soweit uns bekannt ist, noch nicht publiziert; er hat nur im Juli 1951 in «Nature» [7] eine kurze Zusammenfassung veröffentlicht.

Um den Einfluss von Sauerstoff und von Rühren auf die Polymerisation festzustellen, hat C. Ş e n v a r in unserem Institut unter Beibehaltung der anderen Bedingungen der Experimente von P a r t s die Versuche in einem Kolben von 600 cm³ mit 3 Hälsen durchgeführt (Fig. 1) und dabei die Wirkung des Einleitens von N₂ zwecks mehr oder minder grosser Verdrängung des O₂ und Rühren, sowie die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomer - Konzentration, von der Wasserstoffsuperoxyd - konzentration und von pH untersucht [8].

Da jedoch der von C. Ş e n v a r verwandte Stickstoff O₂ haltig war, konnte der Einfluss des Sauerstoffes nicht genau untersucht werden. Durch die gütige Überlassung einer 99,8% N₂ enthaltenden Bombe von Seiten der Ana Tamir Fabrikası (Ordu Donatım Dairesi des Türkischen Verteidigungsministeriums) hatten wir jetzt Gelegenheit, in fast O₂freier Stickstoff-Atmosphäre zu arbeiten.

Die Apparatur, die bei diesen Versuchen verwendet wurde, ist unter Fig. 1 zu sehen. Sie ist die gleiche, die C. Ş e n v a r

benutzt und in seiner Arbeit beschrieben hat. Folgende Chemikalien wurden verwandt: Akrylnitril der Amerikanischen Firma Cynamide C., das vor Verwendung destilliert wurde. H_2O_2 (pro Anlysi) von Merck. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ von Baker et

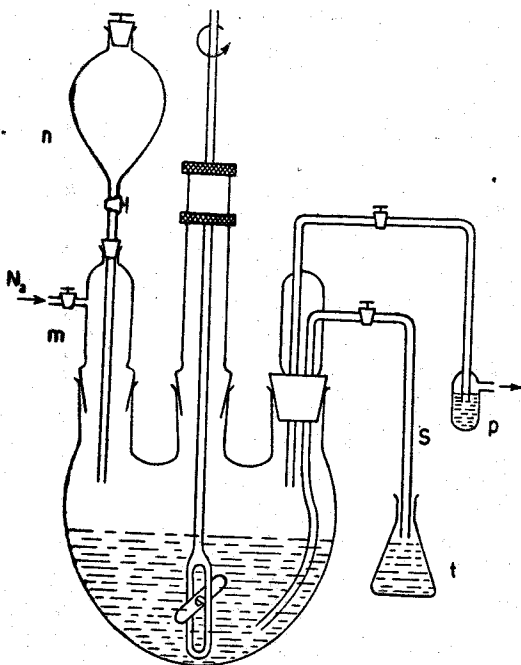


Fig. 1

Adamson Das $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ wurde aus Eisen (III) Nitrat und HClO_4 hergestellt. HClO_4 , HCl , FeCl_3 und H_2SO_4 stammten ebenfalls von Merck und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ von Eimer and Amend.

Bei dieser Arbeit sollten vor allem die folgenden 4 Punkte untersucht werden.

- 1 — Einfluss der verschiedenen Anionen.
- 2 — Einfluss des Rührens.
- 3 — Einfluss der Grösse der Oberfläche.
- 4 — Einfluss der Temperatur.

Um diese Faktoren separat untersuchen zu können, wurden die übrigen Bedingungen so weit wie möglich gleich gehalten. Bei allen Versuchen war die Konzentration von Akrylnitril 0,40 Molar, von Fe^{+++} 0,0017 Molar und von H_2O_2

0,10 Molar und der pH wurde in der Gegend von 1,70 — 1,71 gehalten.

Das dreihalsige Reaktionsgefäß wurde in einem Thermostat von $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ fixiert und zuerst mit 240 ml Akrylnitril- und 30 ml Wasserstoffsuperoxyd-Lösung gefüllt und während einer halben Stunde eine Menge von 100 - 110 ml pro Minute Stickstoff in Blasenform hindurchgeleitet. Während dieser Zeit wurde auch durch einen kleinen geschlossenen und mit 2 Öffnungen versehenen Kolben, in welchem sich saure Fe^{+++} -Lösung von 30 ml befand, Stickstoff geleitet. Auf diese Weise wurde aus beiden Lösungen, ehe sie noch zur Reaktion gebracht wurden, der Sauerstoff entfernt. Hierauf wurde die Fe^{+++} -Lösung zur anderen herübergelassen. Die Polymerisation wurde dadurch verfolgt, dass in Zeitabständen von 15 Minuten Proben entnommen wurden. Die Menge der Polymeren dieser Proben wurde durch Wiegen der Lösung, mehrmaliges zentrifugieren und Waschen, darauf Trocknen bei 70°C und erneutes Wiegen bestimmt und der prozentuale Umsatz ermittelt. Wenn der Sauerstoff nicht durch Stickstoff weggetrieben wird, verzögert sich die Polymerisation längere Zeit und wie auch C. Š e n v a r festgestellt hat, bleibt überhaupt aus, wenn gerührt wird. Wird dagegen der Sauerstoff durch Stickstoff vertrieben, so setzt die Reaktion jedes Mal mit höchstens 1 - 2 Minuten Verspätung ein.

Versuchsergebnisse :

Bevor wir auf die 4 oben erwähnten Fragen näher eingehen, wollen wir das Fortschreiten der Polymerisation in wässrigen Lösungen an Hand der Umsatz-Zeit-Kurve untersuchen. Diese Kurven erscheinen als anfangs sich erhöhende, aber dann konstant bis 30 - 40% Umsatz, und manchmal, je nach den Bedingungen der Lösung, noch weiter linear ansteigende und sich darauf wieder verflachende Kurven, die also etwa das Bild eines offenen «S» darstellen. [9, 10].

Die Tatsache, dass die Kurve in ihrem Mittelteil eine Gerade bildet, zeigt, dass sich während dieser Zeit die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht ändert, also die Reaktion als eine solche nullter Ordnung verläuft. Dies lässt sich einerseits da-

durch erklären, dass die Polymer-Radikale einen stationären Wert erreicht haben, und andererseits ihre Propagationsgeschwindigkeit in dieser Zone beinahe konstant bleibt.

Die Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Anfang hängt damit zusammen, dass sich immer mehr Polymer - Radikale bilden und gleichzeitig durch Verminderung der Inhibitoren immer weniger zerstört werden. Auf diese Weise wird zu Anfang die Konzentration der Polymer - Radikale immer grösser. Während die Konzentration der Radikale steigt, steigt die Möglichkeit ihrer gegenseitigen Abstopppung proportional zum Quadrat ihrer Konzentration, und so erreichen sie in kurzer Zeit die Zone, wo ihre Konzentration konstant bleibt.

Das Verflachen der Kurve oberhalb des linearen Gebietes geschieht durch Verlangsamung der Reaktion wegen Verminderung der Monomer-Konzentration einerseits, wodurch sich weniger Polymer-Radikale bilden und langsamer wachsen, andererseits treffen aus dem gleichen Grunde die Polymer-Radikale öfter unter gegenseitigen Abstopppung aufeinander. Auf diese Weise fällt die Konzentration der Polymer-Radikale und gleichzeitig ihre Wachstumsgeschwindigkeit.

Nachdem wir auf diese Weise die Polymer - Zeit - Kurve qualitativ, d.h. ihrer Form nach, analysiert haben, wollen wir jetzt den Einfluss von verschiedenen Anionen, Rühren, Grösse der Oberfläche und der Temperatur auf die Polymerisation der wässrigen Lösung von Akrylnitril durch das Redox-System $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2$ untersuchen.

1. Einfluss der verschiedenen Anionen

Um den Einfluss verschiedener Anionen auf die Polymerisation von Akrylnitril in wässriger Lösung durch das $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2$ - System zu untersuchen, wurden als Eisensalze FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sowie ihre Säuren verwendet. Die Ergebnisse sind auf Tab. 1 und in Fig. 2 gezeigt. Wie ersichtlich, ist der Einfluss von FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ auf die Polymerisation fast gleich, wobei FeCl_3 den stärksten Einfluss ausübt. Dagegen ist der Einfluss von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ deutlich verschieden. Um den eventuellen Einfluss der Tatsache auszuschalten, dass bei der Herstellung von Fe^{+++}

Ionen gleicher Molarität der SO_4^{--} Ionen halb so gross ist wie die der Cl^- , NO_3^- oder ClO_4^- Ionen, wurde der Lösung soviel K_2SO_4 hinzugefügt, bis die Molarität von SO_4^{--} derer von Cl^- gleich wurde. Trotzdem hat sich das Resultat nur

Tabelle 1

Polymerisation von Akrylnitril durch $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2$

bei $2,500 \pm 0,05^\circ \text{C}$

Akrylnitril = 0,40 Molar, Fe^{+++} = 0,0017 Molar, H_2O_2 = 0,10 Molar

Ohne Rühren

Mit. FeCl_3 bei $\text{pH} = 1,71$

t (Minuten)	15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz	5,95	12,6	18,6	23,8	29,8	35,2	39,5	44,2

Mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei $\text{pH} = 1,70$

t (Minuten)	15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz	5,4	11,8	17,4	22,7	27,9	31,9	37,2	41,8

Mit $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ bei $\text{pH} = 1,71$

t (Minuten)	15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz	5,3	10,5	15,2	20,8	23,9	30,2	34,0	38,1

Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bei $\text{pH} = 1,71$

t (Minuten)	15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz	1,15	2,5	3,7	5,6	6,8	8,2	10,1	11,8

wenig geändert.

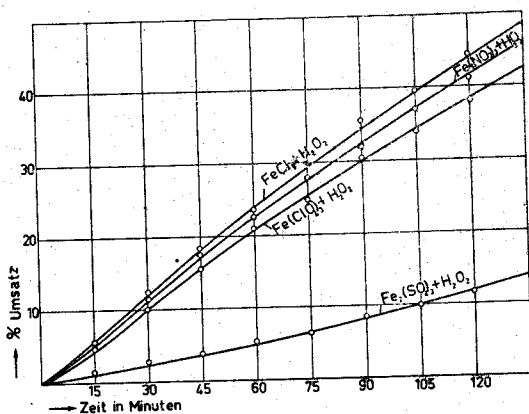


Fig. 2

2 — Einfluss des Rührens und von Ultraschall

Wenn vor der Polymerisation der Sauerstoff durch Stickstoff vertrieben wird, ist der Einfluss des Rührens ein völlig anderer, als wenn er nicht vertrieben wurde. Dies zeigt sich auch klar in den Versuchen von C. Şenvar. Wenn die Gasphase nicht ganz frei von Sauerstoff ist, kann das Rühren die Reaktion dadurch verlangsamen, dass der Lösung aus der Gasphase immer wieder Sauerstoff zugeführt wird. Wenn jedoch reiner Stickstoff verwendet wird, fällt dieser Faktor weg; trotzdem verlangsamt sich jedoch die Polymerisation, wenn gerührt wird. (Siehe Tab. 2 und Fig. 3). Der Grund dieser Ver-

Tabelle 2

Polymerisation von Akrylnitril durch $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2$
bei $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ und Konzentration wie Tab. 1.

Mit FeCl_3 bei $P_H = 1,71$								
Mit Rühren								
t (Minuten)	15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz	2,8	6,5	10,2	15,1	18,8	23,0	25,9	30,1

Mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei $P_H = 1,70$						
t (Minuten)	20	40	60	80	100	120
% Umsatz	3,4	7,1	12,2	18,0	22,4	27,6

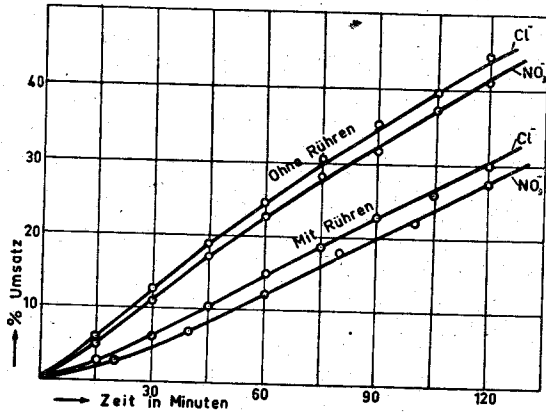


Fig. 3

langsamung beim Rühren selbst unter Stickstoffatmosphäre kann Folgender sein: Das Rühren bringt die aktiven Polymer-

Radikale, wie HO-Radikale und andere aktive Radikale leichter zusammen und bewirkt dadurch einen schnelleren Abbruch der Kettenreaktion. In diesem Falle kann sowohl die Konzentration der Polymer-Radikale kleiner werden als auch ihre Länge, d.h. ihr Polymerisationsgrad, und dadurch verringert sich der Umsatz. Da Polyakrylnitril in gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht lösbar ist, konnte nicht festgestellt werden, ob diese Annahme richtig ist. Es ist jedoch geplant, mit anderen Monomeren, deren Polymere in Lösungsmitteln leicht löslich sind, diese Frage zu untersuchen.

Eine andere Wirkung des Rührens ist die Erleichterung der Koagulierung des Polymers. Dadurch, dass die Polymer-Radikale leichter koagulieren, könnte man sich vorstellen, dass sie aus dem Reaktionsprozess ausscheiden und verhindert sind, die Kettenreaktion fortzuführen.

In Lösungen unter Stickstoffatmosphäre, die durch Ultraschall von 500 und 2000 kHz und mittlerer Stärke von ungefähr 50 W. zum Schwingen gebracht worden sind, wurde beobachtet, dass die Polymerisation sich so vollzieht, dass sich zuerst würmchenförmige Fädchen bilden, die dann etwas grösser werden und sich zusammenballen.

Unter vollständig gleichen Bedingungen, vor allem Sorge tragend, dass die Temperatur die gleiche blieb, wurden einstündige Polymerisations - Versuche mit und ohne Ultraschall durchgeführt. Die Resultate unterschieden sich nicht sehr von denen, die im Kolben mit und ohne Rühren gemacht wurden. Während der einstündige Polymerisationsumsatz mit $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ in einem zylinderförmigen Gefäss unter Stickstoffatmosphäre ohne Ultraschall 22 % betrug, war er mit Ultraschall 14 % (vgl. Tab. 2).

3 — Einfluss der Oberflächengrösse

Um den Einfluss der Oberflächengrösse zu untersuchen, wurde der 3 - halsige Kolben von 600 ml fast bis zum oberen Rand der Hälse gefüllt. Zu diesem Zwecke wurde in den Kolben 480 ml Akrylnitril - Lösung und 60 ml H_2O_2 - Lösung gefüllt und, wie beim ersten Versuch, während einer halben Stunde Stickstoff durchgeleitet. Dann wurde 60 ml Fe^{+++} - Lösung, durch die ebenfalls vorher Stickstoff geleitet worden war, dazugefüllt. Um zu verhindern, dass sich die Oberflächengrösse

durch Entnahme von Proben ändert, wurden 3 getrennte Versuche gemacht, von denen der erste nach einer halben, der zweite nach einer und der dritte nach zwei Stunden beendet wurde, wobei die Proben jeweils erst bei Ende der verschiedenen Versuche entnommen wurden.

Die gleichen Versuche wurden ein zweites Mal mit Rühren wiederholt. Die Resultate sind aus Tab. 3 zu erschen. Wenn diese Resultate mit denjenigen verglichen werden, bei welchen

Tabelle 3

Polymerisation bei $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$, wenn ein 600 ml Reaktionskolben gefüllt ist

Mit FeCl_3 bei $P_H = 1,71$

Ohne Rühren

t (Minuten)	30	60	120
% Umsatz	16,5	31,1	50,1

Mit Rühren

t (Minuten)	30	60	120
% Umsatz	8,2	18,0	35,0

der Kolben nur zur Hälfte gefüllt, d.h. die spezifische Oberfläche grösser war, so ist ersichtlich, dass der Polymerisationsumsatz sowohl mit als auch ohne Rühren grösser ist, wenn der Kolben ganz gefüllt ist.

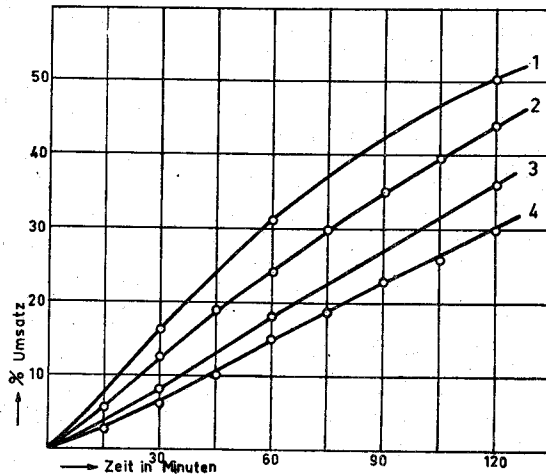


Fig. 4

Die Tatsache, dass der Umsatz grösser ist, wenn der Kolben gefüllt und daher die Oberfläche kleiner ist, kann einerseits daher rühren, dass eine eventuelle Abstopfung der aktiven Radikale an der Oberfläche weniger stattfindet und die Polymerisation daher stärker vor sich geht, andererseits dadurch, dass die Gasatmosphäre über der Lösung kleiner und daher die Menge der von dort kommenden Inhibitoren geringer ist, und schliesslich dadurch, dass die Reaktionswärme in dem vollen Kolben die Temperatur etwas erhöht. Besonders die hier beobachtete Erhöhung des Umsatzes, wenn nicht gerührt wird, dürfte mit Erhöhung der Temperatur im Zusammenhang stehen.

4 — Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Polymerisation zu untersuchen, wurde die Reaktion mit FeCl_3 bei 25° , 30° und 35°C wiederholt. Die Resultate sind in Tab. 4 und Fig. 5 zu-

Tabelle 4
Polymerisation von Akrylnitril durch $\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2$

		Mit FeCl_3 bei $P_H = 1,71$							
		Bei $30,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ — ohne Rühren							
t (Minuten)		15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz		9,7	19,2	28,6	37,2	42,8	48,1	52,2	54,9
		Bei $35,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ — ohne Rühren							
t (Minuten)		15	30	45	60	75	90	105	120
% Umsatz		12,5	31,0	42,6	50,8	55,9	59,1	62,0	65,8

sammen gestellt. Wie aus Fig. 5 deutlich ersichtlich, zeigen die Kurven — wie schon oben erwähnt — anfangs eine Verschnel-
lerung der Reaktion, darauf bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit in einer breiten Zone die gleiche, und erst, wenn der Umsatz 30 - 40 % erreicht hat, ändert sich diese infolge der geringeren Konzentration der Monomeren. Wie jedoch von **Baxendale, Evans and Kilham** in ihren Versuchen festgestellt, hält die Reaktion bei etwa 40 % Umsatz nicht an; im Gegenteil wurde bei allen Versuchen, auch bei denen von **A. G. Parts** und **C. Şenva r**, beobachtet, dass sie immer weiter fortschreitet.

Eine Erhöhung der Temperatur setzt die obere Grenze der linearen Zone (in welcher die Reaktion als Reaktion nullter

Ordnung verläuft) auf niedrigere Umsatzwerte herab. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass bei höherer Temperatur die Radikale sich leichter, d.h. schneller, mit den Monomeren vereinigen.

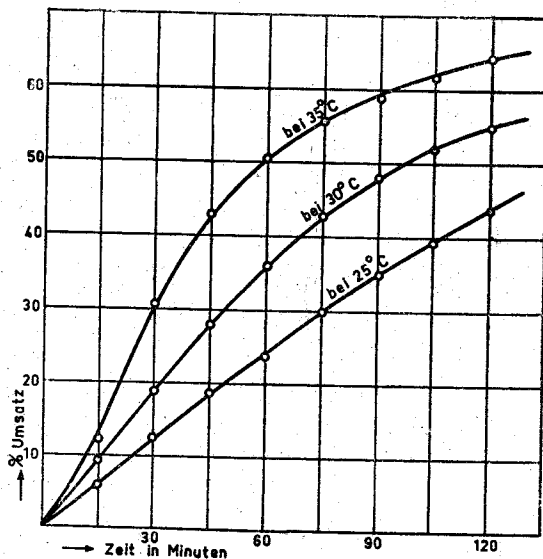


Fig. 5

Wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturvariationen ändert, lässt sich in diesem Falle am leichtesten auf folgende Weise ermitteln: Bei einem gewissen Punkt in der Zone, in welcher die Reaktionen nach nullter Ordnung verlaufen, und bei welchem neben den anderen Bedingungen auch die Monomer-konzentration die gleiche ist, werden nach einer bestimmten Zeit, z.B. nach 10 Minuten, die Umsätze verglichen. Bei Versuchen mit 25°, 30°, und 35° C läuft die Reaktion zwischen 10 % und 30 % Umsatz als eine solche nullter Ordnung. Innerhalb dieses Gebietes liest man aus den Kurven für Umsätze innerhalb von 10 Minuten der Reihe nach Werte von 4 %, 7 % und 12 %. Indem man jetzt in der Arrhenius'schen Gleichung statt der Geschwindigkeitskonstante den prozentualen Umsatz einsetzt, erhält man:

$$\log U = H - \frac{E_A}{4,575 T}$$

woraus E_A berechnet wird als :

$$E_A = \frac{4,575 \times T_2 \times T_1 \times \log U_2/U_1}{T_2 - T_1}$$

$$= \frac{4,575 \times 308 \times 298 \times 0,5}{10} = 20 \text{ kcal}$$

Dieser Wert stimmt gut überein mit den Aktivierungsenergien von anderen Polymerisationen in Lösungen[11].

Literatur

1. Baxendale J. H., S. Bywaters and M. G. Evans, Trans. Faraday Soc. 42, 675 (1946).
2. Baxendale J. H., M. G. Evans and J. K. Kilham, Trans. Faraday Soc. 42, 668 (1946).
3. Baxendale J. H., M. G. Evans and G. S. Park, Trans. Faraday Soc. 42, 155 (1946).
4. Haber F. und Willstaetter R., Ber. 64, 2844 (1931).
5. Anderson S., Acta Chem. Scand. 2, 1 (1948); 4, 207 (1951).
6. Abel E., Monath. 79, 457 (1948); 80, 77 (1949); 82, 1104 (1951).
7. Parts A. G., Nature, Vol. 168, 79 (1951).
8. Şenvar C. Communication de la Eaculté de Şci. de l'Uni. d'Ankara Tom IV. Série B p. 66.
9. Patat F. Z. Elektrochem. 47,688, (1941).
10. Mark H. and Raff R., High Polymeric Reactions, Their Theory and Practice p. 171.
11. G. V. Schulz, A. Dingler und F. Husemann Z. phys. Chem. B 43, 383 (1939).

(Eingegangen am 13.8.1952)