

Über den Mechanismus thermischer Polykondensationsreaktionen

Von

H. DOSTAL und R. RAFF

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 5. 1936)

1. Einleitung.

In vorliegender Arbeit sollen die Ergebnisse unserer Untersuchungen auf dem Gebiete der Kinetik von Polykondensationsreaktionen zusammengefaßt, sowie die bereits an anderen Stellen¹ veröffentlichten Ableitungen genauer ausgeführt und ergänzt werden; weiters werden Versuche beschrieben, welche — von Herrn E. MARECEK mit Hilfe eines Stipendiums der Akademie der Wissenschaften in Wien ausgeführt — den Kondensationsmechanismus von Bernsteinsäure mit Äthylen- und Butylenglykol untersuchen; die nötigen Chemikalien wurden uns von der I. G. Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle nochmals wärmstens danken möchten.

Bekanntlich können hochmolekulare Produkte aus kleinen Grundmolekülen auf verschiedene Weise entstehen; enthalten Polymeres und Monomeres dieselben Atome im selben Verhältnis, dann spricht man von Polymerisation. (Auf die theoretischen Vorstellungen über die Kinetik der Polymerisationsreaktionen sowie auf das vorhandene experimentelle Material² soll in dieser Arbeit

¹ H. DOSTAL und R. RAFF, Über die Kinetik einer thermischen Polykondensation. Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 117.

² H. DOSTAL und H. MARK, The Mechanism of Polymerisation. Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1. — H. DOSTAL und H. MARK, Über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen I. Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299. — H. DOSTAL, Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen (Isomerisation und negative Katalyse). Mh. Chem. **76** (1935) 1. — H. DOSTAL, Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen (II. Mitteilung). Mh. Chem. **76** (1935) 63. — H. MARK und

nur soweit Bezug genommen werden, als dies zum Verständnis und Abgrenzung des Gebietes der Polykondensationen nötig ist.)

Eine Vereinigung vieler kleiner Moleküle kann aber auch in der Weise vor sich gehen, daß Abspaltung einfacher Moleküle, wie H_2O , HCl , NH_3 usw. stattfindet; dieser Vorgang wird als Polykondensation, die entstehenden Produkte als Iso- oder Heteropolykondensate bezeichnet. Während bei Polymerisationen einer langsamen Keimbildung ein rasches Wachstum der Ketten gegenübersteht, kommt bei Kondensationsreaktionen ein Auftreten von aktiviertem Zustand oder freien Radikalen nicht in Betracht. Da es sich immer um Abspaltung desselben Moleküls handelt, kann angenommen werden, daß der erste Schritt der Kettenbildung mit ungefähr derselben Geschwindigkeit verläuft wie die folgenden. Es ist daher auch kein Grund dafür vorhanden, daß nach einer langsamen Keimbildung ein schnelles Kettenwachstum einsetzt, wie dies bei Polymerisationen der Fall ist und dort zu sehr langen Ketten führt. Wenn im Falle einer Polymerisation die entstandenen Ketten geringere Länge haben (Inden), so ist daran das Überhandnehmen einer Abbruchreaktion schuld. Bei Kondensationsreaktionen hingegen hat man es immer mit der Bildung kurzkettiger Moleküle zu tun, wie dies die Theorie verlangt und das Experiment bestätigt; es findet eben ein stufenweises Aneinanderlagern der Grundmoleküle statt, und da daneben immer neue Moleküle des Dimeren entstehen, welche den bereits langsam wachsenden Ketten das Monomere wegfangen, so kann es nur zur Bildung kurzkettiger Moleküle kommen. Manche Kondensationsreaktionen führen zur Bildung unverzweigter Ketten, andere wieder ergeben zwei- oder dreidimensionale Netzmoleküle. Bei der seinerzeit von uns untersuchten Vereinigung von p-Kresol mit Formaldehyd³ ist die Bildung eindimensionaler Ketten sichergestellt, eine wichtige Voraussetzung für die Rechnung, welche dann auch mit geringen Abweichungen für solche Fälle von gemischter Polykondensation gilt, bei denen im Kettenmolekül zwei Grundsubstanzen abwechseln (z. B. Veresterung eines zweiwertigen Alkoholes mit einer zweibasischen Säure, ein Fall, welcher der eigentliche Gegenstand vorliegender Experimentaluntersuchung ist), vor-

R. RAFF, Die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol. Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275. — H. DOSTAL und R. RAFF, Die Kinetik der thermischen Polymerisation von Inden. Z. physik. Chem. **69** (1936) 1107. — J. W. BREITENBACH und R. RAFF, Über den Wandeinfluß bei der thermischen Polymerisation ungesättigter Ester. Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 1107.

ausgesetzt, daß mit äquimolaren Mengen begonnen und beide Grundsubstanzen an den Enden der Ketten stehen können. Da außer den in der zitierten Arbeit von H. DOSTAL und R. RAFF abgeleiteten Beziehungen reaktionskinetische Untersuchungen über den Mechanismus der Polykondensation bisher nicht vorliegen, sollen nun im folgenden vorerst die dort nur gekürzt wiedergegebenen Ableitungen genau durchgeführt und ergänzt und gezeigt werden, wie weit die theoretischen Schlüsse durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt werden können.

2. Grundlagen der Theorie der Polykondensation.

Die reaktionskinetische Behandlung der Polykondensationsreaktionen ist an Hand einer Formel von FLORY

$$M_x = xp^{x-1} (1-p)^2 \quad (1.)$$

in unserer letzten Arbeit³ kurz entwickelt worden. In Formel (1.) bezeichnet M den Substanzbruchteil, der in x -meren Ketten gebunden ist. Die relative Anzahl Moleküle verschiedener Kettenlänge kann dann durch

$$m_x = M_x/x = p^{x-1} (1-p)^2 \quad (1')$$

dargestellt werden. Insbesondere ist

$$M_1 = m_1 = (1-p)^2. \quad (2.)$$

Die Forderung

$$\sum_{x=1}^{\infty} M_x = 1 \quad (3.)$$

wird durch Ansatz (1.) erfüllt, da allgemein gilt

$$1/(1-p)^2 = \sum_{x=1}^{\infty} xp^{x-1}.$$

Die Größe p , eine Reaktionslaufzahl, bedeutet die Anzahl von Kettengliedkuppelungen im System, dividiert durch die Gesamtanzahl von Kettengliedern daselbst. Die relative Anzahl der Kuppelungen ergibt sich nämlich zu

³ H. DOSTAL und R. RAFF, Über die Kinetik einer thermischen Polykondensation. Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 117.

$$\sum_{x=2}^{\infty} (x-1)m_x = p,$$

wie in unserer letzten Arbeit bewiesen wurde.

Die Zeitabhängigkeit von p kann folgendermaßen hergeleitet werden. Die Geschwindigkeit, mit der durch bimolekulare Reaktion neue Kettenschließungen entstehen, kann, bei entsprechend normierter Reaktionskonstante a , dargestellt werden durch

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{a}{2}\right) \left(\sum_1^{\infty} m_x\right)^2 = \left(\frac{a}{2}\right) (1-p)^2. \quad (4.)$$

Der Faktor $1/2$ rührt davon her, daß in $(\sum m_x)^2$ jedes reaktionsfähige Molekül doppelt gezählt erscheint. Aus (4.) folgt mit $t=0$ für $p=0$

$$1-p = 1/(1 + \frac{a}{2}t), \quad p = \frac{a}{2}t / (1 + \frac{a}{2}t). \quad (5.)$$

Mittels (3.) und (5.) ergibt sich für den kondensierten Bruchteil der Substanz der Ausdruck

$$\sum_{x=2}^{\infty} M_x = 1 - M_1 = 1 - (1-p)^2 = 1 - (1 + at/2)^{-2}; \quad (6.)$$

diese Funktion ist in Abb. 9 graphisch dargestellt worden. Charakteristisch ist das Fehlen einer Induktionsperiode.

Wir wollen die Richtigkeit unserer Ansätze (1.) und (3.) dadurch nachprüfen, daß wir sie in die reaktionskinetischen Differentialgleichungen des Problems einsetzen:

a) Für m_1 muß gelten

$$\frac{dm_1}{dt} = am_1 \sum_2^{\infty} m_t \quad \text{(Forderung I).}$$

Für die linke Seite ergibt sich

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{dm_1}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} = -2(1-p) \cdot \left(\frac{a}{2}\right) (1-p)^2 = \underline{\underline{-a(1-p)^3}},$$

und die rechte Seite ergibt sich mittels

$$\sum_2^{\infty} m_t = \left(\sum_1^{\infty} m_t\right) - m_1 = (1-p) - (1-p)^2 = p(1-p)$$

und

$$m_1 = (1-p)^2$$

gleich

$$\underline{-ap(1-p)^3}.$$

Die Unstimmigkeit wird durch einen Faktor p gemessert ($0 < p < 1$, sehr bald $p \infty 1$).

b) Für m_x muß gelten ($x = 2, 3, \dots$)

$$\underline{\frac{dm_x}{dt} = \left(\frac{a}{2}\right) \sum_{s=1}^{x-1} m_s m_{x-s} - am_x \sum_{t \neq x} m_t} \quad \text{(Forderung II)}.$$

Der Faktor $1/2$ vor der ersten Summe muß aus demselben Grunde wie in (4) angebracht werden. Einsetzen ergibt mit Benutzung von (1) und (4) für die linke Seite

$$\underline{\left(\frac{a}{2}\right) p^{x-2} (1-p)^3 \left[(1-p)(x-1) - 2p \right]},$$

wobei von

$$\frac{dm_x}{dt} = \frac{dm_x}{dp} \cdot \frac{dp}{dt}$$

Gebrauch zu machen ist. Die rechte Seite berechnet sich zu

$$\underline{\left(\frac{a}{2}\right) p^{x-2} (1-p)^3 \left[(1-p)(x-1) - 2p + 2p^x (1-p) \right]}.$$

Ein Mangel an Übereinstimmung wird nur durch den Term

$$2p^x(1-p)$$

zum Ausdruck gebracht, der jedoch sowohl für kleine p wie für größere x (infolge $p^x \ll 1$) als klein gegenüber den anderen Termen in der eckigen Klammer angesehen werden darf.

Die Masse der kleinen Moleküle, die bei der Kondensationsreaktion abgespalten werden, ist durchwegs vernachlässigt. Alternde Mischpolykondensationen dürfen, sofern die Reaktionsfähigkeit beider Arten von Kettenenden gleich groß ist, nach den gleichen Formeln berechnet werden. Falls die eine Kategorie von Kettenenden erheblich instabiler ist, ist eine Abänderung der Rechnung notwendig, welche in der früheren Arbeit bereits be-

geschrieben ist und im wesentlichen auf einem Zusatzfaktor auf der rechten Seite von (4) hinausläuft. Der hier wiederholt auftretende Faktor $1/2$ stellt gegenüber der vorigen Arbeit eine Verbesserung dar. Bezüglich einiger sonstiger Erweiterungen sei auf diese Arbeit verwiesen.

Der bei der Probe auf Forderung I auftretende Faktor p ist für den Beginn der Reaktion, wo $p \ll 1$ ist, naturgemäß störend. Er darf mit der im Gegensatz zu (6) gelegentlich beobachteten Induktionsperiode (d. h. anfänglich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit) in Zusammenhang gebracht werden.

3. Kondensation von Bernsteinsäure mit Äthylen- und Butylenglykol.

a) Allgemeines.

Durch Arbeiten von W. H. CAROTHERS⁴ sind auch die Reaktionsprodukte, die bei der Veresterung mehrwertiger Alkohole mit mehrbasischen Säuren entstehen, sowohl was die Größe der Molekulargewichte als auch ihre Eigenschaften und die präparative Zugänglichkeit anbetrifft, bekannt geworden. Man findet dort angegeben, daß die Ester aus Bernsteinsäure und Äthylen- bzw. Butylenglykol hochpolymer und gerade Ketten sind, etwa von dem Aussehen: $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, wenn Äthylenglykol angewendet wird.

Da die betreffenden Kondensationen durch Titration der Abnahme des Gehaltes an freier Säure gut verfolgbar sind, schien es günstig, diese Reaktion als nächstes Beispiel für Polykondensationen heranzuziehen.

b) Durchführung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde MERCK'sche Bernsteinsäure gepulvert und bei 100° in einer Trockenpistole getrocknet. Äthylen- und Butylenglykol wurden im Wasserstrahlvakuum rektifiziert, wobei durch die Siedekapillare Stickstoff geleitet wurde; Äthylenglykol besaß einen Siedepunkt von 102° bei 20 mmHg , Butylenglykol destillierte bei 110° bei einem Druck von 16 mmHg über. Das als Lösungsmittel verwendete Dioxan wurde 72 Stunden über Natrium stehen gelassen, dann etwas erwärmt und nach weiteren 24 Stunden im Ölbad bei 101° abdestilliert. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die Reaktionsgemische in vorher mit alkoholischer Salzsäure gereinigte Gefäße aus Jenaer Glas im Hochvakuum eingeschmolzen wurden; Apparatur und Arbeitsweise finden sich in einer Arbeit

des einen von uns beschrieben.⁵ Die Gefäße wurden in Ölthermostaten gebracht und nach bestimmten Zeiten durch Titration mit $n/100$ NaOH bei Eiskühlung in kohlenstoffreier Atmosphäre die noch vorhandene freie Bernsteinsäure und damit der Fortschritt der Reaktion bestimmt.

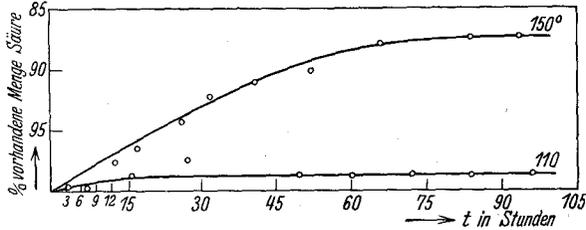


Fig. 1. Lösung von 0.1 Mol Äthylenglykol und 0.1 Mol Säure in Dioxan.

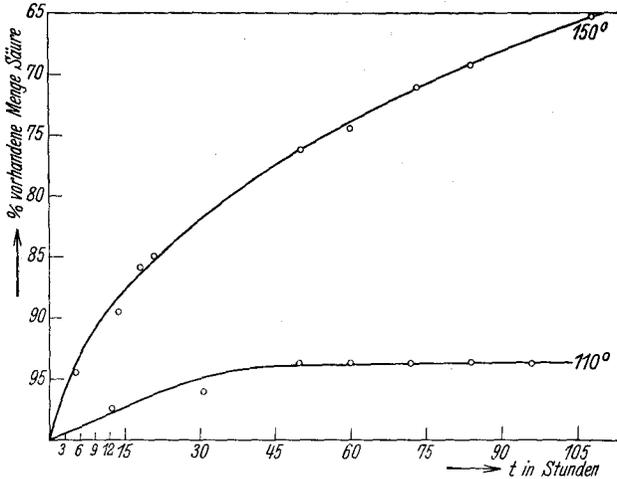


Fig. 2. Lösung von 0.25 Mol Äthylenglykol und 0.25 Mol Säure in Dioxan.

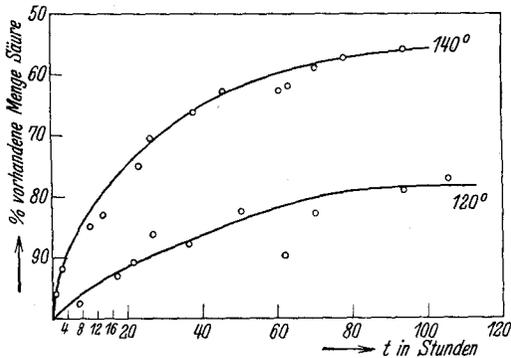


Fig. 3. Lösung von 0.5 Mol Äthylenglykol und 0.5 Mol Säure in Dioxan.

⁵ J. W. BREITENBACH und R. RAFF, Über den Wandeinfluß bei der thermischen Polymerisation ungesättigter Ester. Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 1107.

c) Meßergebnisse.

Es wurden mit Bernsteinsäure und den beiden Estern, immer in äquimolaren Mengen, bei verschiedenen Temperaturen sowohl Versuche ohne Lösungsmittel, als auch solche in Dioxanlösung ausgeführt, wobei in letzterem Falle bei mehreren Konzentrationen gearbeitet wurde; außerdem wurde auch das Verhalten einer 0·5 molaren Lösung der Säure in Äthylenglykol untersucht, d. h. das Glykol selbst als Lösungsmittel verwendet. In nachstehenden Tabellen bezeichnet T die Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt, t die Zeit in Stunden, nach der gemessen wurde, und % die jeweils vorhandene Menge freier Säure in % der zu Beginn des Versuches vorhandenen.

Lösung von 0·1 Mol Äthylenglykol und 0·1 Mol Säure in Dioxan:

Tabelle 1 $T=110^{\circ}$		Tabelle 2 $T=150^{\circ}$	
t	%	t	%
7·25	99·62	4·0	99·74
16·0	97·84	12·5	97·85
27·5	96·54	17·0	96·57
48·0	98·80	26·75	94·29
60·0	98·10	31·0	92·56
72·0	98·60	40·25	91·63
84·0	98·55	55·0	90·75
96·0	98·80	66·0	88·30
		84·0	87·50
		94·0	87·50

Lösung von 0·25 Mol Äthylenglykol und 0·25 Mol Säure in Dioxan:

Tabelle 3 $T=110^{\circ}$		Tabelle 4 $T=150^{\circ}$	
t	%	t	%
12·25	97·60	5·0	94·86
31·75	96·07	12·5	89·20
48·0	94·70	18·0	86·00
60·0	94·00	20·0	85·00
72·0	93·90	50·0	76·50
84·0	93·95	60·0	74·20
96·0	93·90	73·0	71·20
		84·0	69·20
		108·0	65·60

Lösung von 0,5 Mol Äthylenglykol und 0,5 Mol Säure in Dioxan:

Tabelle 5
 $T=120^{\circ}$

	%
7'0	97'81
17'75	93'54
21'0	90'71
27'0	86'34
36'50	88'49
44'75	82'75
62'0	90'98
70'0	83'06
94'0	79'56
105'0	77'60

Tabelle 6
 $T=140^{\circ}$

<i>t</i>	%
1'50	97'20
3'26	92'24
10'50	85'14
14'0	83'61
22'75	75'62
26'0	70'41
37'75	66'23
45'50	63'39
61'0	63'21
63'0	61'48
70'0	59'00
78'0	57'50
95'0	56'83

Tabelle 7

Äquimolare Mengen von Bernsteinsäure und Äthylenglykol ohne Lösungsmittel. $T=123^{\circ}$

<i>t</i>	%
0'25	89'00
0'5	80'03
1'0	68'20
2'0	50'04
4'0	46'00
5'0	42'02
6'0	34'49
10'0	32'05
19'0	25'00
24'0	18'50
28'0	18'00

Tabelle 8

0'5 molare Lösung von Bernsteinsäure in Äthylenglykol. $T=140^{\circ}$

<i>t</i>	%
0'25	93'15
0'50	72'92
1'25	48'39
2'0	37'50
3'25	31'23
4'25	21'61
6'50	8'95
7'0	9'40
8'0	1'07
9'50	0'36
22'75	0'27

Tabelle 9

Lösung von 0'5 Mol Butylenglykol und 0'5 Mol Bernsteinsäure in Dioxan. $T=140^{\circ}$

<i>t</i>	%
4'0	94'92
11'5	96'08
21'25	82'83
36'0	75'71
44'5	71'99
61'0	65'96
68'0	65'66

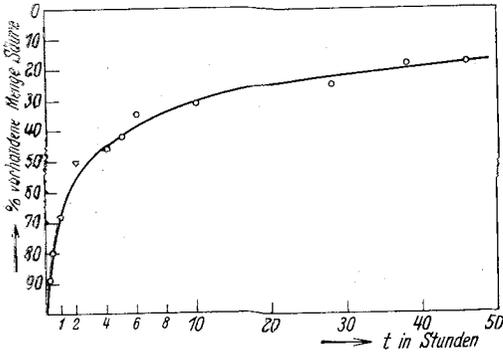


Fig. 4. Äquimolare Mengen von Bernsteinsäure und Äthylenglykol ohne Lösungsmittel bei 123°.

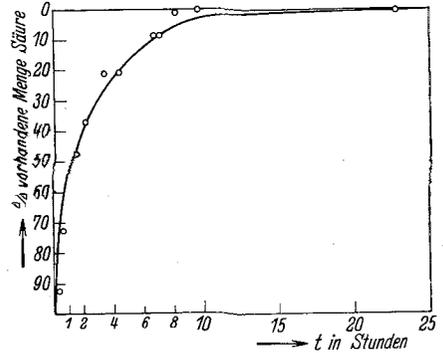


Fig. 5. 0,5 molare Lösung von Bernsteinsäure in Äthylenglykol bei 140°.

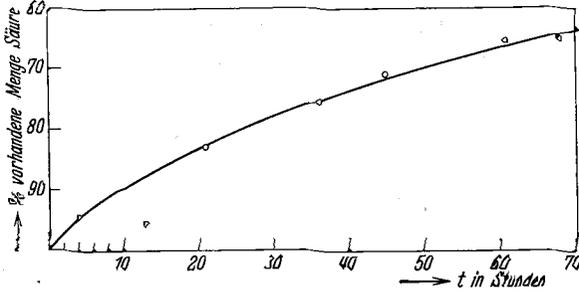


Fig. 6. Lösung von 0,5 Mol Butylenglykol und 0,5 Mol Säure in Dioxan bei 140°.

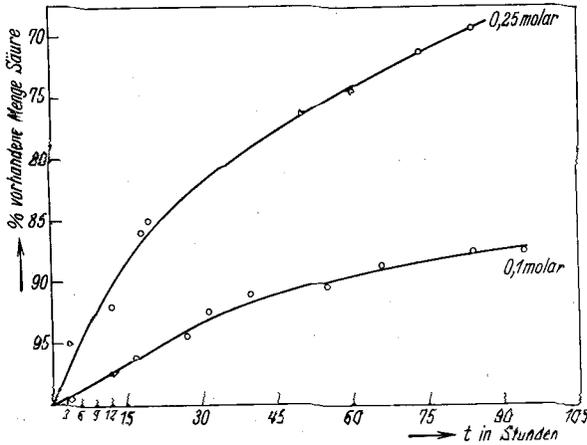


Fig. 7. Äthylenglykol in Dioxan bei 150°.

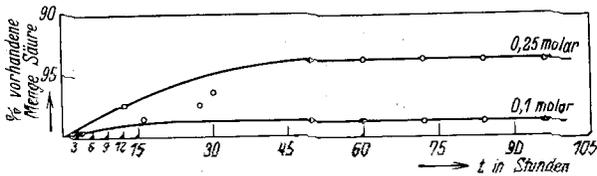


Fig. 8. Äthylenglykol in Dioxan bei 110°.

Obige Tabellen verteilen sich wie folgt auf die nebenstehenden Figuren: Fig. 1 zeigt die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Versuche; in Fig. 2 sind die Werte der Tabellen 3 und 4 graphisch dargestellt; Fig. 3 gibt die Werte der Tabellen 5 und 6 wieder; Fig. 4 entspricht Tabelle 7, Fig. 5 der Tabelle 8, Fig. 6 der Tabelle 9. Fig. 7 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Kondensation von Äthylenglykol und Säure bei 150° (Tabellen 2 und 4), Fig. 8 dasselbe bei 110° (Tabellen 1 und 3).

d) Diskussion der Ergebnisse.

Das hervorstechendste Kennzeichen des Reaktionsverlaufes ist das Fehlen einer Induktionsperiode, das allgemein für Kondensationen (im Gegensatz zu echten Polymerisationen mit langsamer Keimbildung) charakteristisch ist. Für den Verlauf der die Reaktion darstellenden Kurven sind, mit einer bestimmten

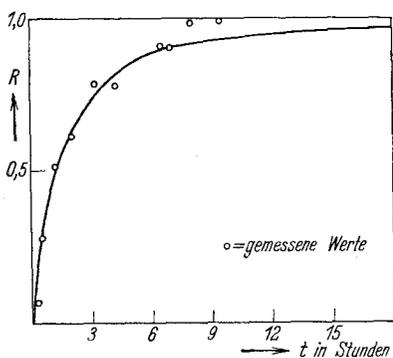


Fig. 9.

Abänderung, die in 2. gebrachten Ergebnisse maßgebend. Die relative Menge Kondensat wird als Funktion der Zeit durch (6) dargestellt; diese Funktion ist in Fig. 9 graphisch wiedergegeben. In dieser Figur sind noch die experimentellen Werte von Tabelle 8 (das ist Fig. 5) als Kreise eingetragen, und zwar ist zum Zwecke einer Vergleichbarkeit von Formel und Beobachtung die auf Stunden bezogene Reaktionskonstante $a=1/3$ gewählt worden. Bei den übrigen Versuchsreihen kommt die (eben erwähnte) Abänderung in Betracht, die sich auf die kompensierende Verseifungsreaktion bezieht. Diese Abänderung läuft darauf hinaus, daß der asymptotische Wert von R für $t=\infty$ nicht gleich 1, sondern niedriger ist, ohne daß im übrigen der Charakter der Kurven verändert erscheint.

Von Interesse ist noch der Vergleich von Versuchsreihe Fig. 3 (140°) mit Versuchsreihe Fig. 5. In beiden Fällen handelt es sich um Äthylenglykol und Bernsteinsäure, und die Anfangskonzentration der Säure sowie die Temperatur sind in beiden Fällen gleich. In Versuchsreihe Fig. 5 haben wir einen Überschuß von Glykol, nicht aber in der anderen Versuchsreihe.

Der Vergleich der beiden Kurven läßt daher wenigstens annähernd erkennen, einen wie großen Anteil am Aufbau der höheren Kettenlängen das monomere Glykol hat. Jedoch darf die mögliche Förderung oder Hemmung der Reaktion durch das Lösungsmittel Dioxan, das nur in dem einen Falle anwesend ist, hierbei nicht übersehen werden.

Die in Fig. 1 zum Ausdruck gebrachte Temperaturabhängigkeit bestätigt im Einklang mit den Ergebnissen von CAROTHERS, daß es sich (mindestens zum größten Teil) um die Bildung eines Polyesters handeln muß. Die Grenzlagen A_1 und A_2 beruhen auf dem Gleichgewicht mit der entgegengesetzt verlaufenden Verseifungsreaktion, für die eine Aktivierungsenergie ε' charakteristisch sein möge. Die Aktivierungsenergie der komplexen Veresterung —R'—COO $\boxed{\text{H} + \text{HO}}$ —R*— $\boxed{\text{OH} + \text{H}}$ OOC—R'— sei ε ,

die allenfalls noch in Betracht kommende Aktivierungsenergie der Bildung einfacher Ester $\text{R}' \begin{matrix} \diagup \text{COO} \boxed{\text{H HO}} \\ \text{+} \\ \text{COO} \boxed{\text{H HO}} \diagdown \end{matrix} \text{R}^*$ sei ε^* . Dann folgt

für die Temperaturabhängigkeit folgendes:

Es sei nach der (als kurz angenommenen) Zeit t bei der Temperatur T_1 die Menge Ester q_1 und bei T_2 die Menge Ester q_2 gebildet worden. Dann gilt

$$q_1/q_2 = e^{-(\varepsilon^*/R)(1/T_1 - 1/T_2)} \tag{7.}$$

falls ausschließlich einfache Veresterung vorliegt, dagegen

$$q_1/q_2 = e^{-(n\varepsilon/R)(1/T_1 - 1/T_2)} \tag{8.}$$

im Falle komplexer Veresterung. Bei Aufstellung der Formel (7.) ist angenommen, daß der sterische Faktor (der bei einer Reaktion, die eine Ringbildung darstellt, eine besondere Rolle spielen muß) nicht erheblich temperaturabhängig ist. Die Größe n in (8) soll die mittlere Anzahl Stufen darstellen, die zur Bildung des komplexen Esters geführt haben; sie kann, ganz roh betrachtet, als Lösung der Gleichung

$$2^n = P$$

(P = mittlerer Polymerisationsgrad) angenommen werden, ist also von der Größe einer kleinen ganzen Zahl.

Nun darf man auf Grund der Auswertung der Temperaturabhängigkeit anderwertiger Esterbildungen⁶ annehmen, daß sowohl ε^*

⁶ A. KAILAN und N. H. FRIEDMANN, Mh. Chem. 62 (1933) 284.

als auch ε etwa 10.000 bis 15.000 cal betragen. Andererseits ist laut Zeugnis von Fig. 3 für Äthylenglykol und Bernsteinsäure etwa

$$q_1/q_2 = 4.$$

Daraus folgt nach (7.) etwa

$$\varepsilon^* = 30.000 \text{ cal,}$$

was wohl unmöglich ist, und nach (2.)

$$n\varepsilon = 30.000 \text{ cal,}$$

was etwa mit $n=2$ bis 3 erfüllt werden kann. Der Befund spricht in Übereinstimmung mit der Auffassung von CAROTHERS zugunsten der komplexen Veresterung.

Es bedarf ferner die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage einer Erörterung. Diese Gleichgewichtslage entsteht als Gleichgewicht zwischen Veresterung und Verseifung. Da das bei der Verseifung zur Reaktion kommende Wasser durch die vorhergehende Veresterung entstanden ist und seine Menge jederzeit dadurch festgelegt erscheint, möge es in erster Näherung unberücksichtigt bleiben. Die Aufspaltung eines Polyesters durch Verseifung kommt für das betrachtete Gleichgewicht nur soweit in Frage, als Monomeres entsteht. Dies kann entweder in einem Schritt oder mehrstufig erfolgen. In Zusammenfassung beider Möglichkeiten hat man der Aktivierungsenergie einen entsprechenden Faktor n' vorzusetzen, der wiederum die mittlere Stufenzahl darstellt, sich aber kleiner ergeben muß als n . Für die Temperaturabhängigkeit der Gegenreaktion kommt eine Formel

$$q'_1/q'_2 = e^{-(n'\varepsilon'/R)(1/T_1 - 1/T_2)} \quad (9.)$$

in Betracht, und für die Gleichgewichtslage gilt mit (8.) und (9.)

$$A_1/A_2 = (q_1/q'_1) : (q_2/q'_2) = e^{-[(n\varepsilon - n'\varepsilon')/R][1/T_1 - 1/T_2]} \quad (10.)$$

Fig. 1 zeigt, daß etwa $A_1/A_2 = 1/2$ gilt; daraus folgt

$$n\varepsilon - n'\varepsilon' = 15.000 \text{ cal,}$$

was zusammen mit dem früheren Ergebnis $n\varepsilon = 30.000 \text{ cal}$

$$n'\varepsilon' = 15.000 \text{ cal}$$

ergibt, was nach den Erfahrungen über die Aktivierungsenergie von Verseifungsreaktionen mit passendem $n' < n$ plausibel erscheint. Eine andere Auffassung wäre die, daß die Temperaturabhängigkeit zum Teil auf die katalytische Mitwirkung des Lösungsmittels zu-

rückzuführen ist. Eine Entscheidung in dieser Frage könnte dadurch gewonnen werden, daß die in Fig. 4 oder Fig. 5 dargestellten Versuchsreihen, wo kein Lösungsmittel in Betracht kommt, bei einer etwas abweichenden Temperatur wiederholt werden.

Für die Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit kann Fig. 7 oder Fig. 8 herangezogen werden. Zum Zwecke der Elimination der entgegengesetzt wirkenden Verseifungsreaktion mögen nur die ersten 10 Stunden des Prozesses betrachtet werden. Man erkennt bei dem Vergleich der Molaritäten 0·25 und 0·1, daß die Geschwindigkeit des Prozesses sich nur etwa mit der 2. Potenz der Konzentration ändert. Dies würde ebenfalls auf geringere Kettenlängen deuten. In den späteren Zeitabschnitten ist die Konzentrationsabhängigkeit geringer als anfangs, und zwar aus demselben Grunde wie die Temperaturabhängigkeit, nämlich wegen der Kompensation durch die Verseifungsreaktion.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die lebenswürdige Anregung und Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank auszusprechen.