

# Ergänzung zu der Arbeit »Über den Mechanismus thermischer Polykondensationsreaktionen«

Von

H. DOSTAL und R. RAFF

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 6. 1936)

In der im Titel erwähnten Arbeit wurde die Kondensation von Bernsteinsäure mit einigen zweiwertigen Alkoholen untersucht, wobei sich kettenförmige komplexe Ester bildeten. Es wurde insbesondere die Geschwindigkeitsänderung bei variabler Temperatur ins Auge gefaßt und diese Änderung auf Grund der Formel

$$k = e^{-\frac{E}{RT}} \sqrt{T} \cdot \text{const.},$$

in welcher der Faktor  $\sqrt{T}$  in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen und mit der Konstanten vereinigt gedacht wurde, mit der Aktivierungsenergie in Zusammenhang gebracht.

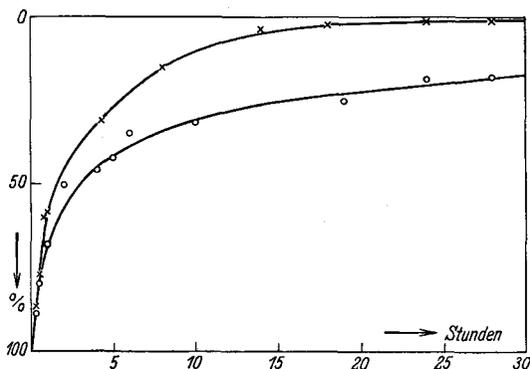


Fig. 1.

Bei den mitgeteilten Versuchsreihen war in der Regel ein Vergleich zwischen den Reaktionsabläufen bei zwei verschiedenen Temperaturen möglich. Bloß bei den Versuchsreihen Fig. 4 und 5 (Tab. 7 und 8) war dies nicht der Fall. Andererseits wurde am Schluß der oben zitierten Arbeit die Frage aufgeworfen, ob die

verwendeten Lösungsmittel auf den Verlauf der Reaktion Einfluß besitzen. Da nun gerade die Versuchsreihen Fig. 4 und 5 sich von den anderen durch die Abwesenheit eines Lösungsmittels unterscheiden, erscheint die Kenntnis des Temperaturganges gerade in diesen Fällen von Interesse, da man sich dann durch Vergleich über die Frage einer katalytischen Mitwirkung des Lösungsmittels orientieren könnte.

Wir haben aus diesem Grunde die beiden genannten Versuchsreihen bei einer um  $8.5^\circ$  abweichenden Temperatur wiederholt.

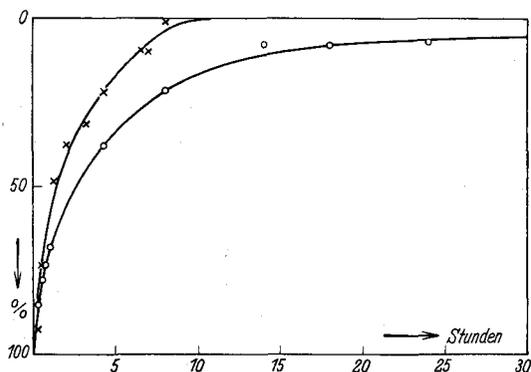


Fig. 2

Die neuen Ergebnisse sind zusammen mit den korrespondierenden alten Werten in den Tabellen I und II, und überdies graphisch in Fig. 1 und 2 mitgeteilt.

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich, wenn man analog der früheren Arbeit ein Anfangsstadium zugrundelegt und der Mehrstufigkeit durch einen Faktor  $n$  Rechnung trägt, etwa

$$n\varepsilon = 20.000 \text{ cal}$$

(gegen 30.000 cal früher). Man darf hieraus folgern, daß die Einflußnahme des Lösungsmittels, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nicht sehr groß sein kann.

Es sei noch kurz eines möglichen Einwandes gedacht: Bei  $131.5^\circ$  sind nach 24 Stunden im Fall Tab. I noch 1.46% Säure unverbraucht, im Fall Tab. II 7.00%, während doch ein Überschuß des anderen Teilnehmers einen rascheren Verbrauch bewirken sollte. Die Erklärung ist, daß im zweiten Fall, wenn die Vergleichsmöglichkeit gewahrt bleiben soll, ein langsamerer Zeitmaßstab angenommen werden muß, entsprechend der räumlichen Verdünnung der Säure.

Tabelle I.

Äquimolare Mengen Bernsteinsäure und Äthylenglycol.  
Jeweils noch vorhandene Bernsteinsäure in % der zu  
Beginn des Versuches vorhandenen.

t (Stunden)	T = 123° %	T = 131·5° %
0·25	89	86·5
0·50	80·03	77·0
0·75	—	60·0
1·0	68·20	58·65
2·0	50·04	—
4·0	46·00	—
4·25	—	31·00
5·0	42·02	—
6·0	34·49	—
8·0	—	15·02
10·0	31·05	—
14·0	—	3·80
18·0	—	2·56
19·0	25·00	—
24·0	18·50	1·46
28·0	18·00	1·48

Tabelle II.

0·5 molare Lösung von Bernsteinsäure in Äthylenglyco  
Jeweils noch vorhandene Bernsteinsäure in % der z  
Beginn des Versuches vorhandenen.

t (Stunden)	T = 131·5° %	T = 140° %
0·25	85·20	93·15
0·50	78·35	72·92
0·75	73·50	—
1·00	67·90	—
1·25	—	48·39
2·00	—	37·50
3·25	—	31·23
4·25	38·00	21·61
6·50	—	8·95
7·00	—	9·40
8·00	21·45	1·07
9·50	—	0·36
14·00	7·70	—
18·00	8·00	—
22·75	—	0·27
24·00	7·00	—

Zu den in der zitierten Arbeit herangezogenen Messungen von A. KAILAN und N. H. FRIEDMANN über die Temperaturabhängigkeit einer speziellen Esterbildung sei bei dieser Gelegenheit nachgetragen, daß die sonstigen Literaturangaben über diesen Gegenstand<sup>1</sup> zu einem Temperaturgang (und somit einer Aktivierungsenergie) von derselben Größenordnung führen.

---

<sup>1</sup> Vgl. International Critical Tables. voll. VII, p. 137 ff.