

# Über die Kinetik thermischer Polykondensationsreaktionen

Von

H. DOSTAL

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 3. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

Es sind mehrfach Versuche unternommen worden, auch sehr verwickelte Reaktionen mit den Methoden der chemischen Kinetik zu erfassen. Darunter sind auch Prozesse des Aufbaues großer Molekel aus kleineren, z. B. die typischen Polymerisationsreaktionen. Neben diesen seien besonders die Polykondensationen erwähnt; diese sind durch einen im folgenden näher geschilderten Sachverhalt besonders bemerkenswert.

Es ist nämlich von CAROTHERS<sup>1</sup> und FLORY<sup>2</sup> gezeigt worden, daß die kinetische Behandlung solcher und ähnlicher Reaktionen mit einer gewissen Annäherung in der Weise erfolgen kann, daß als Variable nicht die Konzentrationen der beteiligten Molekelgattungen, sondern die Konzentrationen der an der Reaktion direkt beteiligten Atomgruppen benützt werden, gleichgültig an welchen Molekülen sie haften. Wir wollen solche Konzentrationen kurz Äquivalentkonzentrationen nennen. Man gelangt dann, ungeachtet der im Prinzip unendlich großen Anzahl von auftretenden Molekeln verschiedener Größe, zu einfachen Beziehungen, da in der Regel nur 1 bis 2 Arten von funktionellen Atomgruppen in Betracht kommen. Diese einfachen Beziehungen sind die nämlichen, welche sich für Molekelkonzentrationen bei den einfachsten Typen von chemischen Reaktionen ergeben.

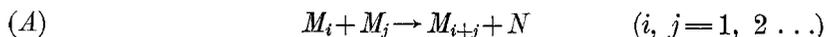
Falls der zeitliche Verlauf des Prozesses derart experimentell verfolgt wird, daß man nicht die Konzentration einer bestimmten Molekülgattung, sondern die Konzentration einer der funktionellen Atomgruppen untersucht, kann ein Kontakt von Rechnung und Beobachtung hergestellt werden, ohne daß irgend welche Aussagen über das Auftreten der einzelnen Molekülarten vorkommen.

<sup>1</sup> W. H. CAROTHERS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 39.

<sup>2</sup> P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1877.

Auf diese Weise sind kürzlich einige Versuchsreihen über die kettenförmige Esterbildung von Bernsteinsäure und Äthylen-glykol, welche der Verfasser gemeinsam mit R. RAFF<sup>3</sup> vor einiger Zeit mitgeteilt hat, durch P. J. FLORY<sup>4</sup> einer Analyse unterzogen worden, als deren Ergebnis ein Mechanismus dritter Ordnung als vorwiegend wirksam erscheint. In dieser Untersuchung wendet sich FLORY dagegen, daß wir aus der beobachteten quadratischen Konzentrationsabhängigkeit die unrichtige Folgerung ableiten, daß die Reaktion von der zweiten Ordnung sei. Es möge bei dieser Gelegenheit festgestellt sein, daß diese Schlußfolgerung sich in unserer Arbeit nicht vorfindet. Im übrigen macht FLORY zu unserer Arbeit einige berichtigende Feststellungen, deren Zutreffen gerne bestätigt sei.

Die Genauigkeit des neuen kinetischen Verfahrens ist durch verschiedene Momente begrenzt. Die wichtigste Fehlerquelle ist der Stoßzahlfaktor. Jeder Ansatz mit Äquivalentkonzentrationen kann nämlich in einen Ansatz mit Molekelkonzentrationen umgeschrieben werden. Bei den kettenförmigen Kondensationen z. B. tritt dann an Stelle der einen Gleichung eine unendliche Anzahl von Gleichungen, wobei in allen eine gemeinsame Reaktionskonstante auftritt. Diese unendliche Anzahl entspricht der Vielfalt der auftretenden Einzelreaktionen zwischen Molekülen verschiedener Größe, die im einfachsten (bimolekularen) Falle folgendermaßen dargestellt werden können:



Die gemeinsame Reaktionskonstante stimmt mit der Reaktionskonstante des korrespondierenden Atomgruppen-Ansatzes bis auf einen einfachen Zahlenfaktor überein.

Die Erwartung, daß man auf diese Weise, insbesondere durch einen Ansatz mit Äquivalentkonzentrationen, zu einer zutreffenden Darstellung der Tatsachen gelangt, ist also an die Voraussetzung geknüpft, daß die Einzelprozesse (A) auch wirklich mit einheitlicher Reaktionskonstante ablaufen. Diese Voraussetzung ist aber nur in ganz roher Näherung erfüllt, sobald Moleküle von sehr verschiedener Größe beteiligt sind.

Denn auch wenn die funktionellen Atomgruppen überall gleich reaktionsfähig sind, kommen diejenigen unter ihnen, welche an größeren Molekülen haften, im Hinblick auf deren

<sup>3</sup> H. DOSTAL und R. RAFF, Mh. Chem. 68 (1936) 188, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1936) 408.

<sup>4</sup> P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 466.

geringere thermische Beweglichkeit seltener in die Lage, zu reagieren.

Im einfachsten Falle, daß die Reaktion durch bimolekulare Zusammenstöße erfolgt, lautet der hier maßgebende variable Faktor

$$(1) \quad f(m_1, m_2) = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

vorausgesetzt, daß die Reaktion nicht in sehr konzentrierter Lösung oder in Substanz erfolgt. Wenn alle Kettenglieder von der gleichen Masse sind, und die Masse des kleinen Reaktionsproduktes  $N$  vernachlässigbar ist, muß also jedem Einzelprozeß ( $A$ ) ein variabler Faktor

$$(2) \quad f(i, j) = \sqrt{(i+j)/(ij)}$$

zugeordnet werden. Dieser Faktor ändert sich nur unwesentlich, wenn im Kettenmolekül zwei Bausteine von ungleicher Masse miteinander abwechseln, und nicht sehr beträchtlich, wenn man die Reaktion in Substanz ablaufen läßt.

Für  $i=1$ ,  $j=1$  folgt aus (2)

$$f(1, 1) = \sqrt{2},$$

und allgemein für  $i=1$

$$f(1, j) = \sqrt{1+1/j},$$

also

$$1 < f(1, j) \leq 1.41.$$

Daraus geht hervor, daß der Fehler, den man durch die Annahme einer einheitlichen Reaktionskonstante begeht, solange nicht sehr groß ist, als noch in größerer Menge Monomeres vorhanden ist. Wenn  $i$  und  $j$  beide immer größer werden, strebt dagegen  $f(i, j)$  gegen Null.

Im Falle einer Reaktion durch Dreierstöße tritt ein Zusatzfaktor neben  $f(i, j)$ , der aber in der Regel konstant ist, weil als dritter Partner selten ein komplexes Molekül auftritt. Das gleiche gilt für diejenigen Abänderungen, welche in Betracht kommen, wenn die einzelne Reaktionsstufe auf komplexere Art zustandekommt.

Der Effekt des Stoßzahlfaktors wird noch verstärkt durch den sterischen Faktor, welcher im gleichen Sinne wirkt. Dazu kommt vielleicht noch eine abschirmende Wirkung, welche längere

Kettenmoleküle durch ihre im statistischen Mittel gekrümmte räumliche Anordnung auf ihre eigenen Endgruppen ausüben<sup>5</sup>.

Diese Ergebnisse finden insbesondere auch Anwendung auf die Voraussetzungen, unter welchen man nach P. J. FLORY<sup>2</sup> die Verteilung der Molekülgrößen bei der Kettenkondensation bestimmen kann. Als Voraussetzung seines Verfahrens gibt FLORY die (tatsächlich angenähert realisierte) „gleiche Reaktivität“ der funktionellen Atomgruppen an. In Wahrheit ist jedoch eine einheitliche Reaktionskonstante vorausgesetzt.

Dies kann man aus FLORYS Betrachtungen ohne weiteres entnehmen, aber auch dadurch bestätigen, daß man FLORYS Hauptergebnis

$$(3) \quad [M_i] = \text{konst} \cdot p^{i-1} (1-p)^2.$$

in das für alle  $M_i$  mit einheitlicher Reaktionskonstante aufgestellte System von Differentialgleichungen einsetzt<sup>6</sup>. Diese Probe bedeutet natürlich nicht, daß die Formel (3) *nur* in diesem Falle erfüllt ist. Die etwaigen anderen Fälle sind aber deswegen schwer zugänglich, weil für das in (3) vorkommende  $p$ , das den zur Zeit  $t$  erzielten relativen Umsatz der funktionellen Atomgruppen bezeichnet, ein kinetischer Ansatz nicht aufgestellt werden kann, falls nicht speziell der erstgenannte Fall vorliegt.

Natürlich wäre es trotzdem ein unwahrscheinlicher Zufall, wenn die durch (3) dargestellte Molekülgrößenverteilung in irgend einem anderen Fall, speziell unter realen Verhältnissen zutrifft. Zweifellos ist die nach (3) ermittelte Verteilungskurve, die FLORY auch in einigen Diagrammen wiedergibt, in der Regel stark deformiert.

Es scheint nicht uninteressant, zu überlegen, wie groß diese Verzerrung sein dürfte. Daß es sich nicht bloß um eine kleine Korrektur handelt, ist im Hinblick auf Formel (2) klar. Dennoch muß nicht erwartet werden, daß die Verteilungskurve bis zur Unkenntlichkeit verändert ist. Denn es ist jeweils nur ein begrenzter Bereich von Molekülgrößen merklich vertreten, dem ein entsprechend begrenzter „Satz“ von Reaktionskonstanten entspricht. Allerdings enthält dieser Satz mit fortschreitender Zeit immer neue Einzelkonstanten  $k_{ij}$ . Man kann die mathema-

<sup>5</sup> E. GUTH und H. MARK, *Mh. Chem.* 65 (1934) 445.

<sup>6</sup> Man muß hierbei die Zeitabhängigkeit von  $p$  aus dem Ansatz mit Äquivalentkonzentrationen entlehnen, dessen Aufstellung gerade in diesem Falle möglich ist.

tische Aufgabe jedoch mittels einer Art Störungsrechnung an ein fingiertes System anschließen, in welchem alle diese Einzelkonstanten gleich  $k$  gesetzt sind, wobei  $k = k(t)$  eine Funktion der Zeit  $t$  allein ist. Dabei ist für  $k(t)$  etwa der wahre Wert der zur Zeit  $t$  am meisten hervortretenden Einzelkonstante zu nehmen.

Die nähere Durchführung dieses Gedankens würde ergeben, daß man sich an der äußersten Grenze der Anwendbarkeit einer Störungsrechnung befindet — was darauf hinausläuft, daß die nach (3) ermittelten Verteilungen stark, aber nicht bis zur absoluten Unkenntlichkeit deformiert sind.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.