

Protokoll

über Versuch Nr. 1

Kinetik der Polykondensation

1. Allgemeiner Teil

Anhand der Polykondensation von Bernsteinsäure mit Hexamethylendiol soll die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt werden.

In der Regel sind Polykondensationen Gleichgewichtsreaktionen; kleine entstehende Moleküle (wie z.B. Wasser) können der Reaktion entzogen werden und so das Gleichgewicht auf die gewünschte Seite verschoben werden.

Ein zur Bestimmung der Kinetik von Polykondensationen wichtiger Parameter ist der Umsatz der Reaktion. Polykondensationen sind Stufenreaktionen, und man bedient sich der vereinfachenden Annahme, dass alle funktionellen Gruppen gleich reaktiv sind, unabhängig von der Länge der Kette.

W. H. Carothers definiert den Umsatz p zu einem Zeitpunkt t als Quotienten der bereits abreagierten Moleküle ($N_0 - N$) und der anfänglich vorhandenen Zahl an Monomeren N_0 :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Mit $P_n = N_0/N$ erhält man die Carothers-Gleichung:

$$P_n = \frac{1}{1 - p}$$

Die durchzuführende Reaktion ist eine säurekatalysierte Veresterung. Als Katalysator dient *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat. Für diese fremdkatalysierte Reaktion ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k \cdot [\text{Kat}] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] = k' \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] = k' \cdot c^2$$

Da die Katalysatorkonzentration konstant bleibt, wird sie mit k zu k' zusammengefasst. Weiterhin verwendet man äquimolare Mengen von Säure und Alkohol, sodass sich das Geschwindigkeitsgesetz wie oben vereinfacht. Durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$c_0 \cdot k' \cdot t = \frac{1}{1 - p} - 1$$

Durch graphische Auswertung erhält man aus dieser Gleichung die Geschwindigkeitskonstanten k' bzw. k . (siehe unten). Den Umsatz p der Reaktion erhält man durch titrimetrische Bestimmung der noch nicht abreagierten Carboxylgruppen.

2. Experimenteller Teil

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler legt man 5.9088 g (50.000 mmol) Hexan-1,6-diol, 5.9044 g (50.000 mmol) Bernsteinsäure und 128.0 mg (0.673 mmol) Toluolsulfonsäuremonohydrat vor. Als Lösemittel verwendet man 150 ml Toluol. Den Wasserabscheider füllt man ebenfalls mit Toluol. Man erhitzt zum Sieden. Wenn nach 40 min eine klare Lösung entstanden ist, entnimmt man 2 ml und titriert mit 0.02 M ethanolischer Kalilauge gegen Phenolphthalein. Alle 30 min werden weitere Proben entnommen und der – abnehmende – Gehalt an Carboxylgruppen bestimmt.

Nach obiger Gleichung erhält man den Ausdruck $k \cdot c_0$ als Steigung der Geraden, die eine Auftragung von $1/(1-p)$ gegen t liefert. Da diese Auftragung aber größere numerische Fehler liefert, trägt man $p/(1-p)$ gegen t auf; dies folgt aus einer Umformung der Gleichung.

Folgende Konzentrationen wurden für die Berechnung verwendet:

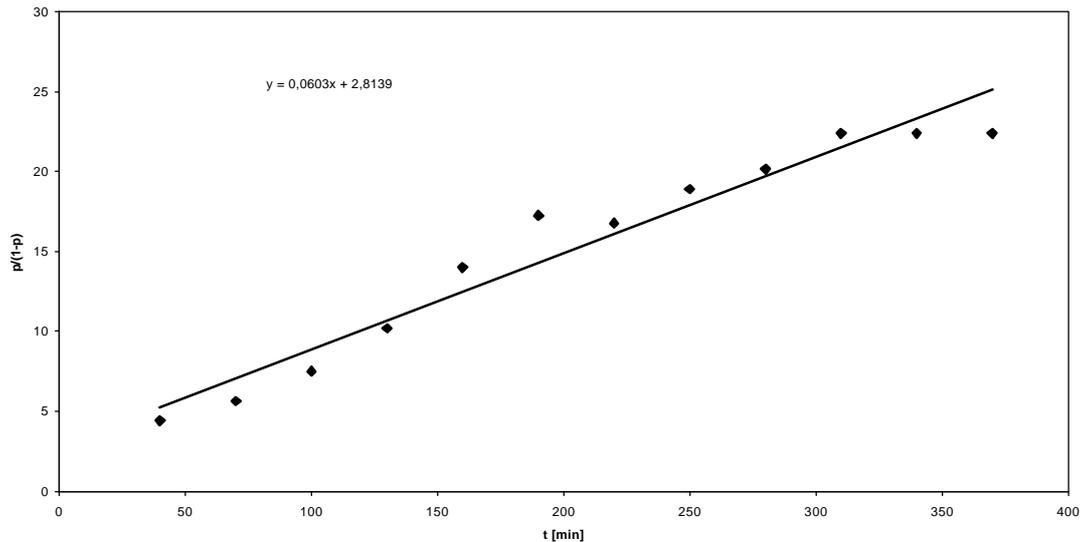
- Bernsteinsäure: 50.000 mmol in 150 ml $\Rightarrow c_0 = 0.667 \text{ mol/l}$
- p-Toluolsulfonsäure: 0.673 mmol in 150 ml $\Rightarrow 4.487 \text{ mmol/l}$
- Kalilauge: $c = 0.02 \text{ mol/l}$

Durch Titration erhält man unter Berücksichtigung der mittitrierten Toluolsulfonsäure die aktuelle Konzentration an Carboxylgruppen:

$$c_{\text{COOH}} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{2 \text{ ml}} - 4.487 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

Nachfolgende Tabelle enthält die Messergebnisse und die daraus berechneten Werte:

Zeit [min]	V (KOH) [ml]	c (COOH) [mol/l]	p	p/(1-p)
40	12.8	0.123513	0.814823088	4.40024127
70	10.5	0.100513	0.849305847	5.635957538
100	8.3	0.078513	0.882289355	7.495408404
130	6.4	0.059513	0.910775112	10.20763531
160	4.9	0.044513	0.933263868	13.98438658
190	4.1	0.036513	0.945257871	17.26746638
220	4.2	0.037513	0.943758621	16.78050276
250	3.8	0.033513	0.949755622	18.90272432
280	3.6	0.031513	0.952754123	20.16586805
310	3.3	0.028513	0.957251874	22.39283835
340	3.3	0.028513	0.957251874	22.39283835
370	3.3	0.028513	0.957251874	22.39283835



Aus der Geradensteigung erhält man $k'c_0 = 0.0603 \text{ min}^{-1} = 1.005 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
 k' ergibt sich dadurch zu $k' = 1.005 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} / c_0 = 1.507 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 Dividiert man durch die Katalysatorkonzentration erhält man die Geschwindigkeitskonstante

$$k = k' / 4.487 \text{ mmol/l} = 0.336 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Am Ende der Reaktion befinden sich 1,4 ml Wasser im Wasserabscheider. Theoretisch sollte die Wassermenge betragen:

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2\text{O}) &= [(2 \cdot n(\text{Bernsteinsäure}) \cdot p + n(\text{Kat.})) \cdot M(\text{H}_2\text{O})] / [\rho^{25^\circ\text{C}}(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2 \cdot 50.000 \text{ mmol} \cdot 0.957 + 0.673 \text{ mmol}) \cdot 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}] / [0.997 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}] \\ &= 1.74 \text{ ml} \end{aligned}$$

Die Differenz kommt dadurch zu Stande, dass sich ein Teil des Wassers im Reaktionsgefäß angesammelt hat.

3. Literatur

- [1] Praktikumsanleitung
- [2] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988