

Zur Kinetik der „Polykondensation“ von Äthylenoxyd an Phenole*.

Von

F. Patat, E. Cremer und O. Bobleter.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Einleitung.

Die Reaktionsfähigkeit des Äthylenoxyds wird zum Aufbau verschiedener Kunststoffe ausgenützt. In der Technik verwendet man „Reinpolymerisate“ wachsartiger Konsistenz sowie „Kondensationsprodukte“ aus Äthylenoxyd und mono- sowie bivalenten Phenolen und Alkoholen.

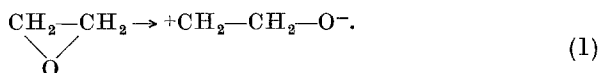
Die wachsartigen Reinpolymerisate sowie ihre Bildung zeigen die Kennzeichen der Polymerisation bzw. ihrer Produkte: Reaktionsablauf über radikalartige Kettenträger, Nichtfaßbarkeit der Produkte mit wenigen Äthylenoxydmolekülen, Faßbarkeit höhermolekularer Endprodukte mit statistischer Molekulargewichtsverteilung.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenole trägt dagegen mehr den Charakter einer Polykondensation, woraus sich auch die oben gegebene übliche Bezeichnungsweise der käuflichen Produkte erklärt. Bei ihrer Bildung lassen sich niedrigmolekulare Produkte fassen, die auf abgeschlossene bimolekulare Reaktionsschritte hinzuweisen scheinen. Speziell bei der Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol bildet sich im ersten Reaktionsschritt quantitativ Monoäthylenglykolmonophenyläther, während die weiteren Reaktionsschritte zu weniger einheitlichen Polyäthylenglykolmonophenyläthern führen und mehr und mehr den Charakter eines radikalartigen Ablaufes annehmen. Mit anderen Worten: Die Kondensationsreaktion wird zur Polymerisationsreaktion.

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal mit den besten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

Diese empirische Tatsache veranlaßte uns, die Kinetik der als „Polykondensation“ bezeichneten Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol genauer zu studieren, um die Gründe des Wechselspiels von Primär- und Folgereaktion bei dieser Anlagerung kennenzulernen und damit einen weiteren Einblick in die Systematik der polymeren Anlagerung zu gewinnen.

Die Reaktionsfähigkeit des Äthylenoxyds wird auf den verhältnismäßig instabilen Bau des Dreieringes und die durch einen geringen Energieaufwand erreichbare Polarisierung zurückgeführt:



Diese Polarisierung kann hervorgebracht werden:

1. durch thermische Anregung,
2. durch Katalysatoren.

In reiner Form polymerisiert das Äthylenoxyd bei thermischer Anregung fast ausschließlich explosionsartig^{1, 2}.

Auch bei katalytisch beschleunigten Umsätzen kann der Reaktionsablauf bei höheren Temperaturen leicht explosionsartig werden¹. Bleibt man bei Temperaturen, bei denen reines Äthylenoxyd noch nicht reagiert (unter 100° C⁴), so können mit geeigneten Katalysatoren polymere Äthylenoxyde von verschiedenen großen Molekulargewichten^{1, 3, 6} hergestellt werden. Die meisten in der Literatur beschriebenen Polymerisationen des Äthylenoxyds wurden auf diese Art durchgeführt. Die verwendeten Katalysatoren sind meist stark alkalisch oder sauer reagierende Substanzen. Unter den alkalischen Katalysatoren findet man neben Alkalimetallen¹ unter anderem die Oxyde und Hydroxyde von Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Lithium³, Hexamethylenetetramin⁵, ebenso die Oxyde und Karbonate von Strontium, Calcium und Zink⁶, sowie tertiäre Amine¹. Ferner wurden Zinntetrachlorid¹ und Zinkchlorid⁷ und als ausgesprochen saure Katalysatoren starke Säuren und Bisulfate³ verwendet.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an monovalente Phenole läßt sich auf thermischem Wege nicht durchführen, zum mindesten nicht bei Temperaturen, die unter der Polymerisationstemperatur des Äthylenoxyds liegen. Sie gelingt aber durch Anwendung von Katalysatoren,

¹ H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2395 (1929), dort frühere Literatur.

² A. K. Gupta, J. Soc. chem. Ind. **68**, 179 (1949).

³ I. G. Farben, E. P. 346 550, F. P. 750 520.

⁴ O. Bobleter, Dissertation Innsbruck, Juli 1951.

⁵ H. M. Stanley und P. Eaglesfield, E. P. 530 230.

⁶ H. Staudinger und H. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. **505**, 41 (1931).

⁷ A. Wurtz, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 90 (1879); Bull. Soc. chim. France (2) **29**, 530 (1878).

wie Alkali, Dimethylanilin⁴ und — insbesondere nach Arbeiten von Roithner⁸ und Boyd⁹ — Natriumphenolat.

Das Natriumphenolat hat bei seiner Anwendung als Katalysator den besonderen Vorteil, daß auch bei Verbrauch des Phenolations durch die Reaktion die vorhandenen Natriumionen laufend dafür sorgen, daß stets eine äquivalente Menge Phenolatanionen vorhanden sind, solange nur Phenol vorliegt bzw. die Reaktion noch abläuft. Wir wählten es aus diesem Grunde für unsere kinetischen Messungen.

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsstoffe.

a) *Äthylenoxyd*. Das Äthylenoxyd wurde einer Äthylenoxydbombe entnommen und über Kaliumhydroxyd und Aktivkohle gereinigt⁴.

b) *Phenol*. Es wurde ein Analysenpräparat der Mallinckrodtwerke verwendet (feste Verunreinigungen 0,05%, Erstarrungspunkt nicht unter 39° C). Das Präparat lag in losen, schneeweißen Kristallen vor.

c) *Natriumphenolat*. Produkt I war ein käufliches Produkt aus älteren Beständen. Die Analyse ergab, daß nur 64,6% als C_6H_5ONa vorlagen. 5% des Natriums waren als Karbonat gebunden, der Rest war Phenol.

Produkt II war ein durch Einbringen von metallischem Natrium und Phenol in absol. Alkohol selbst hergestelltes Präparat. Die Analyse ergab 96% C_6H_5ONa .

d) Der *Äthylenglykolmonophenyläther* wurde durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol mit Natriumphenolat als Katalysator gewonnen.

e) Das *Na-Salz des Monoglykolmonophenyläthers* wurde aus Natriumphenolat und Äthylenoxyd hergestellt (zu d) und e) siehe den Abschnitt Versuchsergebnisse).

2. Versuchsdurchführung.

In Versuchsrohrchen aus Glas wurde eine bestimmte Menge von Natriumphenolat in Phenol bzw. Monoglykolphenyläther eingewogen, dann Äthylenoxyd eingefüllt, dessen Menge aus dem Gewicht nach Abschmelzen der Röhrchen bestimmt wurde. Das Reaktionsrohr wurde dann in einen mit Wasser gefüllten Höppler-Ultrathermostaten eingesetzt, nach einer gemessenen Reaktionszeit herausgenommen und mit kaltem Wasser abgeschreckt.

3. Bestimmung der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionsprodukte wurden durch fraktionierte Destillation getrennt.

Für den Monoäthylenglykolmonophenyläther wurde eine Dampfdruckkurve aufgenommen. Die Werte sind in Abb. 1 aufgeführt. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich die molare Verdampfungswärme des Monoäthylenglykolmonophenyläthers zu

⁸ R. Roithner, Mh. Chem. 15, 674 (1894).

⁹ D. R. Boyd und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London 105, 2117 (1914); 115, 1239 (1919).

$$L_s = 15,3 \text{ kcal/Mol.},$$

also um 3,8 kcal größer als die von Phenol.

Versuchsergebnisse.

I. Erste Stufe: Phenol zum Monoäthylenglykolmonophenyläther*.

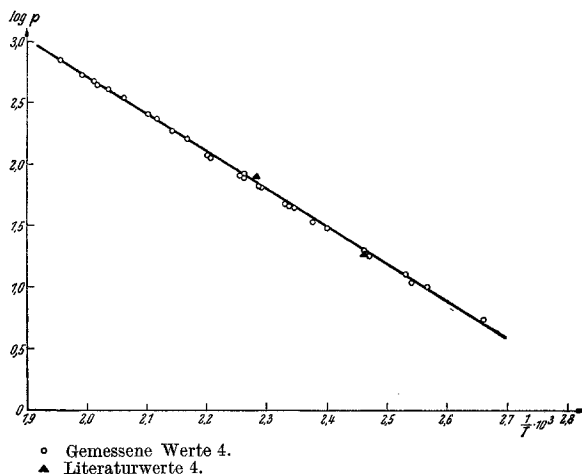
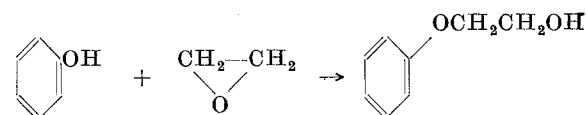


Abb. 1. Dampfdruckkurve von Äthylenglykolmonophenyläther im $\log p / \frac{1}{T}$ Diagramm (p in Torr).

1. Einfluß der Äthylenoxydkonzentration.

In der Abb. 2 ist der Phenolumsatz in Abhängigkeit von der Ausgangsmenge des Äthylenoxyds dargestellt. Man sieht, daß der Umsatz von zirka 80 Gewichtsprozent Äthylenoxyd an von der Äthylenoxydkonzentration unabhängig wird. Die Reaktion verläuft also bei Äthylenoxydüberschuß nullter Ordnung nach dem Äthylenoxyd. Auch für höhere Katalysatorkonzentrationen ergab sich ein analoger Befund.

2. Abhängigkeit von der Katalysatormenge.

In der Abb. 3 ist der Phenolumsatz gegen die Zeit aufgetragen bei variierter Katalysatormenge. Es wurde dabei stets mit einer über 90%igen Äthylenoxydkonzentration gearbeitet. Die Abbildung zeigt

* Statt „Äthylenglykolmonophenyläther“ ist im folgenden meist die Abkürzung „Glykolphenyläther“ gebraucht.

deutlich den Verlauf nach nullter Ordnung. Die direkte Proportionalität mit der Katalysatormenge ist aus der nachfolgenden Tabelle 1 (Versuch D, E, I und G) ersichtlich.

Tabelle 1.

Versuchsreihe	° C	Stufe	Umsatzgeschwindigkeit %/Min. = v	Katalysatormenge % = m	Quotient v/m
D	70	I	0,386	1,30	0,30
E	70	I	0,237	0,85	0,28
I	68	I	0,299	1,15	0,26
G	68	I	0,147	0,61	0,24
N	70	II	0,290	0,61	0,47
K	70	II	0,200	0,44	0,45

3. Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde die Temperatur variiert. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4 aufgeführt. Die graphisch ermittelte Aktivierungsenergie ergibt sich zu

$$E_I = 15,8 \pm 0,2 \text{ kcal.}$$

Der temperaturunabhängige Faktor der Arrheniusschen Gleichung berechnet sich zu $A_I = 6,8 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$.

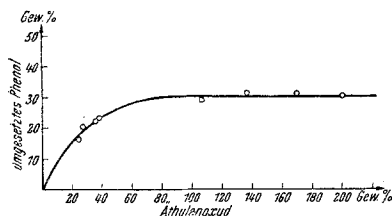
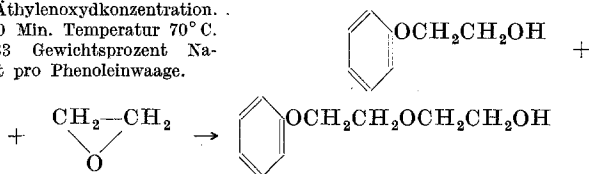


Abb. 2. Umsatz von Phenol in Abhängigkeit von der Äthylenoxydkonzentration. Reaktionszeit 210 Min. Temperatur 70° C. Katalysator 0,433 Gewichtsprozent Natriumphenolat pro Phenoleinwaage.

II. Zweite Stufe: Monoäthylenglykolmonophenyläther zum Diäthylenglykolmonophenyläther.



Die Versuchsergebnisse von zwei Versuchsreihen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Als Reaktionsprodukte treten nicht nur der Diglykolphenyläther, sondern auch höhere Glykolphenyläther auf. Die Proportionalität mit der Einwaage an Katalysator konnte auch hier wieder gefunden werden (siehe die Tabelle 1, Versuchsreihen N und K).

Es wurde auch in diesem Falle der Katalysator in Form von Natriumphenolat zugegeben. Dieses setzt sich aber — wie man aus der Extrapolation der Versuche des Teiles I ersehen kann — nach einer vernachlässigbar kurzen Zeit zum Natriumalkoholat des Monoglykolphenyläthers um. (Bei den später, Tabelle 4, berechneten Konstanten wurde eine Korrektur von 2,5 Min., die der Zeitdauer dieses Umsatzes Rechnung trägt, angebracht.)

Auch diese Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

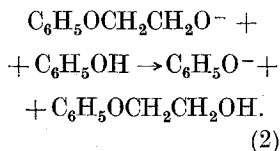
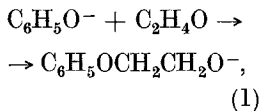
Tabelle 2.

Vers. R.	Einwaage Monäther + Katal. in g	Katalysator %	Äthylenoxyd %	Reaktion		Glykolphenyläther			Gebildet			
				T. °C	Zeit Min.	nicht umgesetzt		umg. %	Diglyk.		Tri.- u. Rest	
						g	%		g	%	g	%
K 1	9,9911	0,44	154	70	121	7,500	75,1	24,9	2,234	22,4	1,462	14,6
K 2	9,3573	0,44	208	70	255	4,538	48,5	51,5	4,095	43,8	2,633	28,1
K 3	7,7765	0,44	173	70	360	2,299	29,6	70,4	4,650	59,9	3,082	39,7
L 1	8,2854	0,44	213	70	300	3,462	41,8	58,2	4,249	51,3	2,523	30,5
L 2	9,1765	0,44	176	60	300	6,356	69,3	30,7	2,376	25,9	1,427	15,6
L 3	10,9905	0,44	133	60	300	7,966	72,5	27,5	2,938	26,7	—	—
L 4	10,0074	0,44	119	50	300	8,629	86,2	13,8	1,253 g		12,5 g	

Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Stufe I.

Für die Stufe I genügt dem kinetischen Befund folgendes einfaches Schema:



Der Monoglykolphenyläther entsteht nach Gl. (2). Gleichzeitig wird

der in (1) verbrauchte Katalysator ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ = „Kat“) wieder zurückgebildet. Ein Aufbau höherer Polymere entsprechend



findet, solange noch Phenol vorhanden ist, nicht statt. Die Reaktion (2) geht also wesentlich schneller als (3).

Naheliegenderweise wird man die Abreaktion des Monoglykolphenylions mit Phenol nach (2) mit den erheblich saureren Eigenschaften

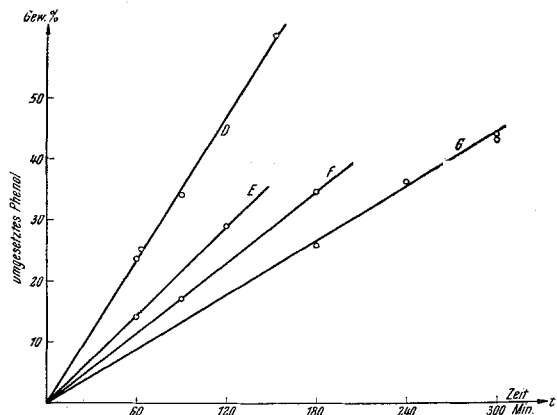


Abb. 3. Umsatz von Phenol in Abhängigkeit von der Zeit.

Reaktionsdaten:

D 70° C 1,30 Gewichtsprozent $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ als Katalysator
 E 70° C 0,85 Gewichtsprozent $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ als Katalysator
 F 60° C 1,30 Gewichtsprozent $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ als Katalysator
 G 58° C 0,61 Gewichtsprozent $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ als Katalysator
 (Gewichtsprozente Katalysator sind auf Einwaage Phenol + Katalysator bezogen).

des Phenols (größere Ionenstärke des Phenolations) im Vergleich zum Monoglykolphenyläther in Zusammenhang bringen.

Zur Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung wird gemäß der von *Bodenstein*¹⁰ angegebenen und von *Skrabal*¹¹ eingehend diskutierten Methode die Konzentration der aktiven Zwischenkörper — in diesem Falle die der $C_6H_5OCH_2CH_2O^-$ — als stationär angenommen.

Unter Einführung der Abkürzungen: P = Phenolkonzentration, P⁻ = Phenolation- = Kat-, A = Äthylenoxyd-, M = Monoglykolphenyläther- und M⁻ = die entsprechende Anionkonzentration, erhält man

$$\frac{dM}{dt} = k_2 M^- P,$$

$$\frac{dM^-}{dt} =$$

$$= k_1 \cdot P^- \cdot A - k_2 \cdot M^- \cdot P = 0,$$

$$M^- = \frac{k_1 \cdot P^- \cdot A}{k_2 \cdot P}.$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= k_1 \cdot P^- \cdot A = \\ &= k_1 \cdot Kat \cdot A. \quad (I) \end{aligned}$$

Es ergibt sich also die gefundene Proportionalität mit der Katalysatorkonzentration, außerdem eine Proportionalität mit der Äthylenoxyd-

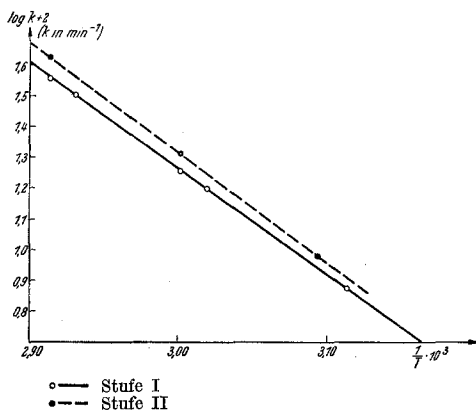


Abb. 4. Arrheniusdiagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie.

konzentration, wie sie bei kleinen Äthylenoxydkonzentrationen auch auftritt. Bei hohen Äthylenoxydkonzentrationen verschwindet diese Abhängigkeit. Man kann annehmen, daß dann die Reaktionsbezirke stets mit Äthylenoxyd gesättigt sind. Für hohe Äthylenoxydkonzentrationen geht demnach Gl. (I) über in:

$$\frac{dM}{dt} = k_1 \cdot Kat. \quad (Ia)$$

Die entsprechenden Konstanten sind in Tabelle 3 sowie Abb. 4 aufgeführt.

b) Stufe II.

Berechnet man für diese Stufe in analoger Weise die Geschwindigkeitskonstante nach Gl. (Ia) ($k_{(II)}$), so erhält man die Werte der Spalte 3 der Tabelle 4. Man erkennt einen merkbaren Abfall.

¹⁰ M. Bodenstein, Z. physik. Chem. 85, 329 (1913); Trabajos del IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada, Tomo II, Química física; Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 17 (1937).

¹¹ A. Skrabal, Ann. Physik 82, 138 (1927); Mh. Chem. 64, 289 (1934); 65, 275 (1935); 66, 129 (1935); Z. Elektrochem. 42, 228 (1936).

Tabelle 3.
I. Stufe (Temperatur 70° C).

Versuch	Zeit (Min.)	Einwaage · 10 ² (Phenol + Kat) [Mol]	Umsatz · 10 ² [Mol]	Kat · 10 ⁴ [Mol]	k ₁ [Min ⁻¹]
D 1	60	6,76	1,60	7,13	0,374
D 2	63	9,79	2,49	10,32	0,383
D 3	90	8,18	2,81	8,63	0,362
D 4	153	9,36	5,62	9,88	0,372

Mittel 0,373

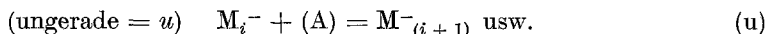
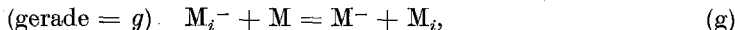
Im Gegensatz zur Stufe I (Ausgangssubstanz Phenol) findet bei Stufe II (Ausgangssubstanz Monoglykolphenyläther) *teilweise* eine Weiterreaktion zu höher polymeren Produkten statt.

Für diese Weiterreaktion müssen also entsprechende Gleichungen für das Reaktionsschema berücksichtigt werden. Für die Ableitung benützen wir dieselben Abkürzungen wie im vorangehenden Abschnitt, unter Hinzunahme der Symbole M₂, M₃ . . . für Di-, Tri- . . . Glykolphenyläther und M₂⁻, M₃⁻ . . . für die Anionen der entsprechenden Alkohole. Es wird ferner angenommen, daß das Äthylenoxyd in so hoher Konzentration vorhanden ist, daß seine Konzentration die Geschwindigkeit nicht beeinflußt. Um dies in der Gleichung zum Ausdruck zu bringen, wird das Symbol A in Klammer gesetzt.

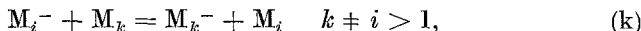
Es ergibt sich dann folgendes Schema:



.....

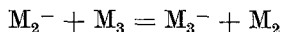


Dieses Reaktionsschema enthält alle Reaktionen, die zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse gerade notwendig sind. Alle vernachlässigbaren Schritte sind fortgelassen, so alle Reaktionen entsprechend



die jedenfalls, solange reichlich Monoglykolphenyläther vorhanden ist, nicht ins Gewicht fallen.

Für M₂⁻ würde neben (4) als nächst wahrscheinliche Reaktion



auftreten. Von dieser Reaktion kann man jedoch annehmen, daß sie zunächst neben (4) — sowohl wegen der geringen Konzentration des Triglykolphenyläthers (M₃) als auch wegen der Abnahme des Säure-

charakters der Alkohole mit steigendem Polymerisationsgrad — auch nicht ins Gewicht fällt.

Zur Vereinfachung nehmen wir weiter an, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (3), (5) ... (u) gleich groß sind, ebenso die der Reaktionen (4), (6), (8) ... (g), das heißt

$$k_3 = k_5 = k_7 \dots = k_u \quad (\text{II a})$$

und

$$k_4 = k_6 = k_8 \dots = k_g. \quad (\text{II b})$$

In dem obigen Schema verschwindet nun M nur nach allen geradzahligem Gleichungen. Es ist also:

$$-\frac{dM}{dt} = M \sum_{i=2}^{\infty} k_g M_i^- = k_4 M \sum_{i=2}^{\infty} M_i^-. \quad (\text{III})$$

Aus der Bedingung der Konstanz der Zwischenkörper und unter Berücksichtigung der Gl. (II a) bzw. (II b) ergibt sich:

$$M_2^- = \frac{k_3}{k_4 M + k_3} \cdot M^-$$

oder allgemein

$$M_i^- = \left(\frac{k_3}{k_4 M + k_3} \right)^{i-1} \cdot M^-.$$

Man kann also die in Gl. (II) vorkommende Summe berechnen zu:

$$\sum_{i=2}^{\infty} M_i^- = \frac{k_3 / (k_4 \cdot M + k_3)}{1 - k_3 / (k_4 \cdot M + k_3)} \cdot M^- = \frac{k_3}{k_4 \cdot M} \cdot M^-. \quad (\text{IV})$$

Da ferner die Summe aller M_i^- gleich der Konzentration des Katalysators ist, erhält man:

$$\text{Kat} = M^- + M_2^- + M_3^- + \dots + M_{\infty}^- = \frac{M^-}{1 - k_3 / (k_4 \cdot M + k_3)}$$

und

$$M^- = \text{Kat} \left(1 - \frac{k_3}{k_4 \cdot M + k_3} \right). \quad (\text{V})$$

Aus (III), (IV) und (V) folgt:

$$-\frac{dM}{dt} = k_3 \cdot \text{Kat} \frac{1}{1 + k_3 / k_4 M}. \quad (\text{VI})$$

Tabelle 4.

II. Stufe (Temperatur 70° C).

Versuch	$t = \text{Zeit (korr.)}$ [Min.]	$M/t \cdot \text{Kat} = k_{(I)}$ [Min. ⁻¹]	$\bar{M} \cdot 10^2$ [Mol]	k_3 [Min. ⁻¹] ($k_3/k_4 = 0,006_2$)
K 1	118,5	0,402	6,35	0,44 ₁
K 2	252,5	0,392	5,03	0,44 ₁
K 3	357,5	0,377	3,65	0,44 ₁

Die letzte Spalte der Tabelle 4 zeigt, wie gut die Berücksichtigung der Weiterreaktion (Berechnung nach Gl. (VI)) die experimentellen Befunde wiederzugeben gestattet, wobei für k_3/k_4 der Wert $0,006_2$ gesetzt wurde.

Der Wert für die Konstante k_3 des ersten Reaktionsschrittes der Stufe II

$$k_3 = 0,44 \text{ Min.}^{-1}$$

liegt deutlich über dem entsprechenden Wert der Stufe I.

$$k_1 = 0,37 \text{ Min.}^{-1}.$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_3 (siehe die Abb. 4) ergibt sich die Aktivierungsenergie etwas höher als die von Stufe I zu:

$$E_{\text{II}} = 16,4 \pm 0,2 \text{ kcal},$$

wobei das Korrekturglied $k_3/k_4 = 0,006$ für alle Temperaturen gleich angenommen wurde.

Der *A*-Faktor der *Arrheniusschen* Gleichung errechnet sich daraus zu

$$A_{\text{II}} = 2,2 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert der Aktivierungsenergie muß noch innerhalb der *maximalen* Fehlergrenzen (1 kcal) mit dem Wert der Stufe I

$$E_{\text{I}} = 15,8 \pm 0,2 \text{ kcal}$$

als übereinstimmend betrachtet werden. Nach dem wahrscheinlichen Fehler ($\pm 0,2$) ist aber

$$E_{\text{II}} > E_{\text{I}}.$$

Diese Zunahme der Aktivierungsenergie der Stufe II ist aus der vorne diskutierten Vorstellung der abnehmenden Ionenstärke der Ausgangsmoleküle verständlich.

Trotzdem ist die Geschwindigkeit der Stufe II größer als die der Stufe I ($k_3 > k_1$). Damit errechnet sich die temperaturunabhängige Konstante — die die nicht von der Temperatur abhängigen Reaktionsmöglichkeiten widerspiegelt — der Stufe II deutlich größer als die der Stufe I (Faktor 3,2) und es ergibt sich die Frage, wie diese größere Reaktionsmöglichkeit im Falle des Monoglykoläthers zu erklären ist.

Der Grund kann in der größeren Reaktionsfläche, die bei freier Drehbarkeit für das Monoglykolphenylätherion besteht, also vor der Bildung des Stoßkomplexes, liegen. Er kann aber auch im Stoßkomplex selbst zu suchen sein, da die notwendige Energieabfuhr aus dem bimolekularen Stoßkomplex um so besser erfolgen wird, je höhermolekular dieser Stoßkomplex ist.

Der Übergang von Schwingungsenergie in Translationsenergie kann erheblich gehemmt sein. Die Energieabfuhr erfolgt daher in erster Linie

durch direkte Übertragung von Schwingungsenergie auf die Nachbarmoleküle¹². Dazu kommt, daß ein größeres Molekül mehr Energie in seinen inneren Freiheitsgraden unterzubringen vermag, was sich immer dann auswirken wird, wenn die statistische Energieverteilung gestört ist. Das größere Molekül kann also mehr Energie unterbringen und mehr Energie abstrahlen und damit schneller den Stoßkomplex stabilisieren.

Einen weiteren Anhaltspunkt, der mehr für die letztere Erklärung spricht, bietet die Tatsache, daß die Zunahme der Umsatzgeschwindigkeit auch noch beim Übergang zu höheren Stufen auftritt, wie die Berechnung des Äthylenoxydumsatzes bei denjenigen Versuchen, bei denen Tri- und höhere Produkte entstehen, zeigt.

$$-\frac{dA}{dt} = k_3 M^- + k_5 M_2^- + \dots$$

$$= \bar{k}_u (M^- + M_2^- + \dots) = \bar{k}_u \text{ Kat},$$

woraus sich für $\bar{k}_u$ der Wert

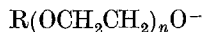
$$\bar{k}_u = 0,49 \text{ (Min.}^{-1}\text{)}$$

berechnet.

Abschließend soll noch die eingangs gestellte Frage beantwortet werden, wieweit die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol eine Kondensations- oder Polymerisationsreaktion ist. Aus der Tatsache, daß bei jedem Reaktionsschritt ein Ion gebildet wird, das weiter reagieren kann, müssen wir diese Anlagerung den Polymerisationsreaktionen zuschreiben und es besteht demnach kein *prinzipieller* Unterschied gegenüber der Reinpolymerisation des Äthylenoxyds. Dem polaren Ätheralkoholradikal



das bei der Reinpolymerisation die Kette weiterträgt, entspricht das Ätheralkoholation



als Kettenträger bei der Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenole. Der Unterschied in den äußeren Kennzeichen der beiden Reaktionen kommt dadurch zustande, daß bei dieser Anlagerung die Kette durch den einen Reaktionspartner abgebrochen werden kann, wodurch sie keine besondere Länge gewinnt. Im Extremfall, daß Phenol der eine Reaktionspartner ist, bricht die Kette jedesmal nach dem ersten Reaktionsschritt ab und es wird ausschließlich der entsprechende Monoglykolphenyläther gebildet.

Zusammenfassung.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol erfolgt über Ätheralkoholate ($\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-$) im Prinzip gleich wie die Polymerisation

¹² S. d. F. Patat und E. Bartholomé, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 396 (1936).

von reinem Äthylenoxyd über polare Ätheralkoholradikale ($^+\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-$). Der Kondensationscharakter dieser Anlagerungsreaktion, speziell die Möglichkeit, den Monoäthylenglykolmonophenyläther quantitativ zu fassen, kommt dadurch zustande, daß das Ausgangsprodukt entsprechend seinem Säurecharakter kettenabbrechend wirkt und speziell das stark saure Phenol jede Weiterreaktion unterbricht.

Es werden die ersten beiden Stufen der Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol (I. Stufe: Bildung des Monoglykolmonophenyläthers, II. Stufe: Bildung des Diglykolmonophenyläthers) quantitativ untersucht. Die Geschwindigkeit der Anlagerung des Äthylenoxyds ist in beiden Stufen der Katalysatorkonzentration proportional, unabhängig von der Konzentration an Phenol bzw. Glykolphenyläther und bei hohen Äthylenoxydgehalten (Molaritätsverhältnis Äthylenoxyd : Phenol $\sim 2 : 1$) unabhängig von der Äthylenoxydkonzentration.

Die Reaktion wird durch das Phenolation gestartet. Im weiteren Verlauf treten die Anionen der Mono-, Di-, Tri- . . . Glykolmonophenyläther als aktive Zwischenglieder (Kettenträger) auf.

Es wurden folgende kinetische Konstanten ermittelt:

a) Für die Geschwindigkeitskonstante bei 70°C :

$$\text{I. Stufe: } -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = \frac{d[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}],$$

$$k_1 = 0,37 \text{ Min.}^{-1};$$

$$\text{II. Stufe: } -\frac{d[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_3 \cdot [\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}]}{1 + k_3/k_4 [\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2]},$$

$$k_3 = 0,44 \text{ Min.}^{-1},$$

$$k_3/k_4 = 0,006_2;$$

b) für die Aktivierungsenergie:

$$E_{\text{I}} = 15,8 \pm 0,2 \text{ kcal}, \quad E_{\text{II}} = 16,4 \pm 0,2 \text{ kcal};$$

c) für den *A*-Faktor der *Arrhenius*schen Gleichung:

$$A_{\text{I}} = 6,8 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}, \quad A_{\text{II}} = 2,2 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}.$$