

# ÜBER KINETIK UND GLEICHGEWICHT DER ÄQUILIBRIERUNGSREAKTION VON LINEAREN METHYLPOLYSILOXANEN II

von

B. Lengyel<sup>1</sup>, A. Prékopa, P. Révész, und F. Török  
Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Eötvös Loránd Univ.  
Budapest

(Mit 3 Tabellen im Text)

(Eingegangen am 25. 3. 1957)

Es wurde gezeigt, daß die früher abgeleitete Gleichung für die Molverteilung von linearen Methylpolysiloxanen im Verlaufe der Äquilibrierungsreaktion für den Fall von beliebigen difunktionelle D-Einheiten enthaltenden Ausgangsstoffen verallgemeinert werden kann. Die allgemeine Lösung der Geschwindigkeitsgleichung konnte mit den experimentellen Befunden bestätigt werden.

In einer früheren Arbeit<sup>2</sup> wurde für den zeitlichen Verlauf der Äquilibrierungsreaktion von linearen Methylpolysiloxanen ein Differentialgleichungssystem aufgestellt, welches – nach einer Umformung – folgende Gestalt hat:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0(t)}{dt} &= \frac{\alpha}{R} [R^2 - (N + R)N_0(t)], \\ \frac{dN_k(t)}{dt} &= \frac{\alpha}{R} \left[ R^2 - \sum_{n=0}^{k-1} \sum_{r=0}^n N_{n-r}(t)N_r(t) - (N + kR + R)N_k(t) \right] \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Es bedeuten  $N_k(t)$  die Anzahl der im Zeitpunkt  $t$  anwesenden,  $k$  difunktionelle Gruppen enthaltende Moleküle,  $N$  die Anzahl der gesamten difunktionellen und  $R$  die halbe Anzahl der gesamten monofunktionellen Gruppen, ferner  $\alpha$  die Geschwindigkeitskonstante. In Arbeit I konnte das Differentialgleichungssystem (1) gelöst werden

---

<sup>1</sup>Prof. Dr. Béla Lengyel, Budapest (Ungarn), Muzeum Art. 6–8

<sup>2</sup>B. LENGYEL, A. PRÉKOPA und F. TÖRÖK: Z. physik. Chem. **206** (1956) 161.

für den speziellen Fall  $R = N$ , unter den Anfangsbedingungen  $N_1(0) = R$ ,  $N_k(0) = 0$ , wenn  $k \neq 1$  ist und die Resultate mit den experimentellen Erfahrungen eine gute Übereinstimmung zeigten.

In der vorliegenden Arbeit soll der allgemeine Fall behandelt werden. Es ist möglich, die allgemeine Lösung von (1) für den praktisch offenbar befriedigenden Fall abzuleiten, wenn im Zeitpunkt  $t = 0$  eine endliche Anzahl von  $N_k(0)$  anwesend ist. Die berechneten Einzelwerte können mit den experimentell bestimmbar Daten verglichen werden.

Zwecks Lösung von (1) soll die erzeugende Funktion

$$g(u, t) = \sum_{k=0}^{\infty} u^k N_k(t) \quad (2)$$

der Größen  $N_k(t)$  eingeführt werden. Multipliziert man die beiden Seiten von (1) mit  $u^k$  und addiert nach  $k$ , so erhält man folgende partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial g(u, t)}{\partial t} = \frac{\alpha}{R} \left[ \frac{u^2 g(u, t) - R^2}{u - 1} - (N + R)g(u, t) - uR \frac{\partial g(u, t)}{\partial u} \right]. \quad (3)$$

Zwecks Vereinfachung sei die Transformation  $v = e^{-\alpha t}$  und die Funktion

$$h = h(u, v) = \frac{1}{R} g \left( u, \frac{1}{\alpha} \ln \frac{1}{v} \right)$$

eingeführt. Aus (3) ergibt sich für  $h$  folgende Differentialgleichung:

$$u \frac{\partial h}{\partial u} - v \frac{\partial h}{\partial v} = \frac{1 - uh^2}{1 - u} - (l + 1)h, \quad (4)$$

in welcher  $l = \frac{N}{R}$  ist. Enthalten die einzelnen Moleküle im Zeitpunkt  $t = 0$  die gleiche Anzahl von difunktionellen Einheiten, so ist  $l$  gleich dieser Anzahl. Da die Lösung von (4) nicht unmittelbar erhalten werden kann, wird im folgenden der Gang der Rechnung kurz geschildert. Vor allem müssen die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{dh}{du} = \frac{1}{u} \frac{1 - uh^2}{1 - u} - \frac{l + 1}{u} h \quad (5)$$

$$\frac{dv}{du} = -\frac{v}{u} \quad (6)$$

gelöst werden. Die Lösung von (6) ergibt  $uv = c_2$ , wobei  $c_2$  eine Konstante ist. Um zur allgemeinen Lösung von (5) zu gelangen, ist vorerst eine partikuläre Lösung notwendig. Da (5) aus (4) auf die Weise abgeleitet werden kann, daß man an Stelle von  $v$  Null setzt (dann ist  $lt = \infty$ ), kann man versuchen, die Funktion

$$h = \frac{1}{l + 1 - lu}$$

zu verwenden, welche der erzeugenden Funktion  $g(u, t)$  der in Arbeit I für den Endzustand gewonnenen Größen

$$N'_k = N \left( \frac{R}{R+N} \right)^2 \left( \frac{N}{R+N} \right)^{k-1}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

entspricht. Die obige Funktion ist tatsächlich eine partikuläre Lösung von (5), die allgemeine Lösung kann daher nach der Lösungsmethode der RICATTISCHEN Differentialgleichungen auf die Form

$$h = \frac{1}{l+1-lu} + \frac{(1-u^2)l(l+1)}{c_1 u^{l+1}(l+1-lu)^2 - (l+1-lu)u} \quad (7)$$

gebracht werden, wo  $c_1$  eine Konstante ist. Nach Berechnung von  $c_1$  aus (7) können die Lösungen von (4) in der Form

$$c_1 = f(c_2) \quad (8)$$

geschrieben werden, wobei  $f$  eine mit Hilfe der Anfangsbedingungen zu bestimmende Funktion bedeutet.

Es sei nun die explizite Lösung der erzeugenden Funktion  $h(uv)$  vorerst auf einen speziellen Fall, sodann auf den Fall abgeleitet, in welchem im Zeitpunkt  $t = 0$  unter den Größen  $N_k(0)$  sich eine endliche Anzahl von endlichen positiven Werten befindet.

**Fall 1, Anfangsbedingung**  $h(u, 1) = u^m$ .

Diese Anfangsbedingung bedeutet, daß  $N_k(0)$ , wenn  $k \neq m$  und  $N_m(0) = R$  sind. Es ist dann in (7)  $m$  an Stelle von  $l$  zu schreiben. Der Ausdruck von  $h(u, v)$  ergibt sich wie folgt:

$$h(u, v) = \frac{\sum_{i=0}^{m-1} [m-i + (m+1)iv^m - (i+1)mv^{m+1}](uv)^i + m(m+1)v^{2m}u^m}{\sum_{i=1}^m [iv^{m+1} + (m+1)(m-i)v - m(m+1-i)]v^{i-1}u^i + m(m+1)}. \quad (9)$$

Nach Reihenentwicklung erhält man für die Funktionen  $N_k(v)$  folgende Ausdrücke:

$$N_k(v) = \begin{cases} R \sum_{i=0}^k a_i A_{k-i} & \text{wenn } k \leq m, \\ R \sum_{i=0}^m a_i A_{k-i} & \text{wenn } k > m, \end{cases} \quad (10)$$

wo  $v = e^{-\alpha t}$  ist, ferner

$$\left. \begin{aligned} a_i &= [m - i + (m + 1)iv^m - (i + 1)mv^{m+1}]v^i, \quad i = 0, 1, \dots, m - 1 \\ a_m &= m(m + 1)v^{2m} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$A_r = \frac{v^r}{m(m + 1)} \sum_{k_1+2k_2+\dots+mk_m=r} \left\{ \left( -\frac{1}{m(m + 1)v} \right)^{k_1+k_2+\dots+k_m} \right. \\ \left. \cdot \frac{(k_1 + k_2 + \dots + k_m)!}{k_1!k_2!\dots k_m!} \prod_{i=1}^m [iv^{m+1} + (m + 1)(m - i)v - m(m + 1 - i)]k_i \right\} \quad (12)$$

sind.

Ist  $m = 2$ , so vereinfacht sich der Ausdruck von  $A_r$  wesentlich. Dann ist nämlich

$$A_r = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^r \binom{n}{n-r} \left( -\frac{1}{6} \right)^n (v^3 + 3v - 4)^{2n-r} (2v^4 - 2v)^{r-n}. \quad (13)$$

Wählen wir  $m = 1$ , so erhalten wir als Spezialfall aus (10), (11) und (12) die in I hergeleitete Lösung.

**Fall 2, Anfangsbedingung**  $h(u, 1) = d_0 + d_1u + \dots + d_s u^s$ .

Diese Bedingung bedeutet, daß  $N_0(0) = d_0R$ ,  $N_1(0) = d_1R$ ,  $\dots$ ,  $N_s(0) = d_sR$  und  $N_k(0) = 0$  sind, falls  $k > s$  ist, wobei  $d_1 + d_2 + \dots + d_s = 1$  ist.

Dann ist

$$N = (d_1 + 2d_2 + \dots + sd_s)R,$$

folglich

$$l = d_1 + 2d_2 + \dots + sd_s.$$

Für die Funktion  $h(u, v)$  erhält man nun die folgende Form

$$h(u, v) = \left[ 1 + \frac{l(l + 1)(1 - u)^2}{u^{l+1}(l + 1 - lu)f(u, v) - u} \right] \frac{1}{l + 1 - lu}, \quad (14)$$

wo

$$f(u) = \frac{1}{u^{l+1}(l + 1 - lu)} \left[ u + \frac{l(l + 1)(1 - u)^2}{(l + 1 - lu)(d_0 + d_1u + \dots + d_s u^s) - 1} \right] \quad (15)$$

ist. Die Gestalt der erzeugenden Funktion ist derart kompliziert, daß eine Reihenentwicklung nicht durchgeführt wurde, es soll aber bemerkt werden, daß auf Grund von (14) und (15) jeder konkrete Wert der in der Praxis vorkommenden Größen  $N_k(t)$

berechnet werden kann. In der Praxis sind im allgemeinen nur die Fälle  $k \leq 12$  von Bedeutung.

Es kann von seiten der Praxis wichtig sein, ob die Funktionen  $N_k(t)$  extreme Werte aufnehmen und bei welchem  $t$  ihr Maximum liegt. Die Antwort kann auf diese Frage in konkreten Fällen durch die annähernde Bestimmung der Wurzel von Gleichungen höheren Grades bestimmt werden,  $\frac{dN_k(v)}{dv}$  ist nämlich ein Polynom der Veränderlichen  $v$ .

Bezüglich der ersten Frage kann gezeigt werden, daß unter den Anfangsbedingungen  $N_m(0) = R$ ,  $N_k(0) = 0$ , wenn  $k \neq m$  ist, die Funktionen  $N_k(t)$  ein Maximum aufweisen, wenn  $k$  die Werte  $1, 2, \dots, m-1, m+1, \dots, 2m$  aufnimmt. Diese Behauptung kann auf folgende Weise bestätigt werden. Deriviert man (9) nach  $v$ , so kann man sich davon überzeugen, daß

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{v^m} \frac{\partial h(u, v)}{\partial v} \right)_{v=0} &= -(m+1)^2 \left( \frac{1-u}{m+1-mu} \right)^2 \\ &= -1 - u \left( \frac{2m}{m+1} - 2 \right) \\ &\quad - \sum_{k=2}^{\infty} u^k \left[ (k+1) \left( \frac{m}{m+1} \right)^k - 2k \left( \frac{m}{m+1} \right)^{k-1} \right. \\ &\quad \left. + (k-1) \left( \frac{m}{m+1} \right)^{k-2} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\left( \frac{1}{v^m} - \frac{\partial h(u, v)}{\partial v} \right)_{v=1} = -1 - u - u^2 - \dots - u^{m-1} + 2mu^m - u^{m+1} - \dots - u^{2m} \quad (17)$$

ist. Andererseits ist der Koeffizient von  $u^k$  in der Reihenentwicklung nach  $u$  der Funktion  $\frac{1}{v^m} \frac{\partial h(u, v)}{\partial v}$  gerade

$$\frac{1}{R} \frac{1}{v^m} \frac{dN_k(v)}{dv}.$$

Es ist daher auf Grund von (16) und (17)

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{v^m} \frac{\partial N_k(v)}{\partial v} \right)_{v=0} &> 0, \text{ wenn } k = 1, 2, \dots, 2m, \\ \left( \frac{1}{v^m} \frac{\partial N_k(v)}{\partial v} \right)_{v=1} &< 0, \text{ wenn } k = 1, 2, \dots, m-1, m+1, \dots, 2m \end{aligned}$$

ist. Daraus folgt, daß die Funktionen  $N_k(v)$  in den Fällen von  $k = 1, 2, \dots, m-1, m+1, \dots, 2m$  einen extremen Wert im Intervall von  $0 < v < 1$  besitzen. Da diese Funktionen an Stelle  $v = 1$  gleich 0 sind, sie aber an jeder anderen Stelle positive Werte aufnehmen, ferner sie im Intervall  $(0, 1)$  extreme Werte zeigen, müssen

sie (mindestens lokale) Maxima haben. Dadurch konnte aber unsere Behauptung bewiesen werden.

Im folgenden soll die allgemeine Lösung von (1) mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Die Versuche wurden ähnlich, wie in Arbeit I beschrieben, durchgeführt. Die notwendigen reinen Ausgangsstoffe wurden durch fraktionierte Destillation von äquilibrierten Silikonölen gesondert. Um die gewünschte Anfangsbedingung zu verwirklichen, wurden die reinen Ausgangsstoffe in bestimmtem Verhältnis miteinander gemischt, dann wurde zur Mischung die als Katalysator verwendete konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, deren Menge auf die Weise bestimmt wurde, daß die Anzahl der Gramme der Ausgangsmischung mit 0,04 multipliziert und die entsprechende Anzahl an Millilitern von Schwefelsäure genommen wurde. Die den Katalysator enthaltende Ölmischung wurde für bestimmte Zeitdauern geschüttelt und der Vorgang durch Eingießen der Mischung in Wasser abgebrochen. Nach Auswaschen der Schwefelsäure wurde das Öl getrocknet und die Zusammensetzung durch fraktionierte Destillation bestimmt.

Es wurden folgende Versuche angesetzt:

1) Ausgangsstoff:  $M_2D_2$ ,  $N_2(0) = 0,6085$  Mol, Reaktionsdauer 4 Minuten.

Tabelle 1 enthält die gefundenen und berechneten Werte der einzelnen Komponenten in der Endmischung.

Tabelle 1:

Komponent	Gefunden Mol	Berechnet Mol
$N_0(4)$	0,136	0,136
$N_1(4)$	0,090	0,081
$N_2(4)$	0,299	0,298
$N_3(4)$	0,043	0,057

Die Berechnung wurde auf Grund nachfolgender Gleichungen durchgeführt:

$$N_0(t) = R \frac{1 - v^3}{3},$$

$$N_1(t) = R \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1 - v^3}{3} \right)^2 - \frac{1}{2} v^4 \right],$$

$$N_2(t) = \frac{R}{108} (-v^9 + 18v^7 + 27v^5 + 36v^4 + 12v^3 + 16),$$

$$N_3(t) = \frac{R}{648} (v^{12} - 27v^{10} - 4v^9 + 27v^8 - 93v^6 - 108v^5 + 108v^4 + 32v^3 + 64),$$

der Wert von  $\alpha$  ergab sich zu 0,0498.

2) Ausgangsstoff:  $M_2D$ ,  $N_1(0) = 0,35$  Mol und  $M_2D_2$ ,  $N_2(0) = 0,28$  Mol, Reaktionsdauer 6 Minuten.

In Tabelle 2 sind die erhaltenen Resultate im Vergleich zu den berechneten Werten ersichtlich.

Tabelle 2:

Komponent	Gefunden Mol	Berechnet Mol
$N_0(6)$	0,13	0,14
$N_1(6)$	0,20	0,23
$N_2(6)$	0,17	0,16

Die Berechnung wurde auf Grund nachfolgender Gleichungen durchgeführt:

$$\begin{aligned}
 N_0(t) &= R \left( \frac{1 - e^{-\alpha A t}}{A} \right), \\
 N_1(t) &= R \left[ \frac{(A - 1 + e^{-\alpha A t})^2}{A^2(A - 1)} + \left( \frac{N_1(0)}{R} - \frac{1}{A - 1} \right) e^{-\alpha(A+1)t} \right], \\
 N_2(t) &= \frac{R}{A^3} \left\{ (A - 1)^2 + (2A - 3)e^{-\alpha A t} + \frac{A - 3}{A - 1} e^{-2\alpha A t} \right. \\
 &\quad - 2A^2 \left( \frac{N_1(0)}{R} - \frac{1}{A - 1} \right) e^{-\alpha(A+1)t} - \frac{1}{(A - 1)^2} e^{-3\alpha A t} \\
 &\quad - \frac{2A^2}{A - 1} \left( \frac{N_1(0)}{R} - \frac{1}{A - 1} \right) e^{-\alpha(2A+1)t} \\
 &\quad \left. + A^3 \left[ \frac{N_2(0)}{R} + \frac{2N_1(0)}{R(A - 1)} - \frac{A}{(A - 1)^2} \right] e^{-\alpha(A+2)t} \right\},
 \end{aligned}$$

wo

$$A = \frac{N + R}{R}$$

ist. Der Wert von  $\alpha$  ergab sich zu 0,051.

3) Ausgangsstoff:  $M_2D_2$ ,  $N_2(0) = 0,561$  Mol und  $M_2D_4$ ,  $N_4(0) = 0,162$  Mol, Reaktionsdauer 4 Minuten.

Aus Tabelle 3 sind die gefundenen und berechneten Werte zu entnehmen.

Tabelle 3:

Komponent	Gefunden Mol	Berechnet Mol
$N_0(4)$	0,121	0,125
$N_1(4)$	0,100	0,109
$N_2(4)$	0,250	0,233

Die Berechnung wurde auf Grund nachfolgender Gleichungen durchgeführt:

$$N_0(t) = R \left( \frac{1 - e^{-\alpha A t}}{A} \right),$$

$$N_1(t) = \frac{R^2}{N(R+N)^2} [N^2 + R^2 e^{-2\alpha A t} - 2RN e^{-\alpha A t} - R^2 A^2 e^{-\alpha(A+1)t}],$$

$$N_2(t) = \frac{R}{A^3(A-1)^2} [(A-1)^4 + (A-1)^2(2A-3)e^{-\alpha A t} - (A-1)(A-3)e^{-2\alpha A t} + 2A^2(A-1)e^{-\alpha(A+1)t} + 2A^2 e^{-\alpha(2A+1)t} - e^{-3\alpha A t} + D e^{-\alpha(A+2)t}],$$

wo

$$A = \frac{N+R}{R}$$

und

$$D = \frac{N_2(0)}{R} A^3(A-1)^2 - (A-1)^4 - (A-1)^2(2A-3) + (A-1)(A-3) - 2A^3 + 1$$

sind. Der Wert von  $\alpha$  ergab sich zu 0,0628.

Ein Vergleich der experimentell gefundenen und der berechneten Werte beweist, daß die Differentialgleichung (1) auch ganz allgemein gültig ist und den zeitlichen Verlauf der Äquilibrierung richtig beschreibt. Die Lösung ist leider nur dann einfach, wenn man von  $M_2D$  ausgeht; falls aber auch  $N_2D_2$  in Zeitpunkt  $t = 0$  anwesend ist, können die erhaltenen Formeln nicht – wie im Falle  $N_0(0) = R$  – in einfache exponentielle Ausdrücke umgeformt werden.

Der Wert von  $\alpha$  schwankte in den Versuchen unter den angegebenen Bedingungen zwischen 0,0498 und 0,0656. Vergleicht man die  $\alpha$ -Werte von zwei verschiedenen Versuchen, so ist die Schwankung – im Gegensatz zu den Werten, welche innerhalb eines Versuches aus den verschiedenen  $N_k(t)$  berechnet worden sind – etwas größer. Dies kann dadurch erklärt werden, daß der Wert von  $\alpha$  nicht nur von der Menge und Konzentration der Schwefelsäure und von der Temperatur, sondern auch vom Schütteln abhängt. Diese Faktoren sind offenbar dieselben innerhalb eines Versuches. Eine genaue Reproduktion sämtlicher Parameter in einem weiteren Versuch ist aber

schwierig.

Der zeitliche Verlauf der Äquilibration wirft zwei praktische Fragen auf. Einerseits ist es wünschenswert zu wissen, in welcher Zeit die Molgewichtsverteilung die Gleichgewichtsverteilung praktisch genügend annähert, andererseits ist die Kenntnis der Reaktionsdauer wichtig, welche zur optimalen Bildung eines beliebigen  $N_k$  notwendig ist.

Es konnte festgestellt werden, daß bei Verwendung von reinem  $M_2D$  als Ausgangsstoff der Vorgang in 30 Minuten praktisch abläuft und  $N_2(t)$  ein Maximum besitzt. Aus der allgemeinen Lösung kann abgelesen werden, daß für den Fall  $t = \infty$ , also für das Gleichgewicht, die in der Arbeit I mitgeteilte Formel erhalten werden kann, ferner daß der Vorgang sich um so schneller abspielt, je höher die Anzahl der difunktionellen Einheiten gegenüber den monofunktionellen gewählt wird. Schließlich wurde bewiesen, daß unter den Anfangsbedingungen  $N_m(0) = R$ ,  $N_k(0) = 0$ , wenn  $k \neq m$  ist, die Größe  $N'_k(t)$  ein Maximum besitzt, falls  $k = 1, 2, \dots, m-1, m+1, \dots, 2m$  ist.