

Der hohe Drehwert ließ sich jedoch so nicht immer erreichen. Ein besseres Verfahren scheint darin zu bestehen, daß man das Perchlorat aus reinem Wasser krystallisiert, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, von etwa gefallenem Harz abgießt und mit Chloroform extrahiert. Dessen Rückstand läßt sich dann aus Methanol zu guten Präparaten umlösen; das Perchlorat der Base wurde nicht krystallisiert erhalten.

Hydriertes *iso*-Dihydro-strychnin.

Schmp. der aus Benzol krystallisierten freien Base: 228°.

Aktives H-Atom: 520 mg gaben mit CH_3MgJ in Anisol Methan:

Ber. für 1 H (akt.) 36 ccm. Gef. 35 ccm.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -0.22^\circ \times 200/1.75 \times 1.06 = -23.7^\circ$ (in 90-proz. Essigsäure).

Jodmethylat: Prismen aus Methanol; Schmp. um 310° (unter Aufschäumen).

$[\alpha]_D^{20} = -5^\circ$ (1.5 % in 90-proz. Essigsäure).

Versuch, mit Benzaldehyd zu kondensieren: 0.2 g Base reagierten nicht mit 7 cg Aldehyd bei Gegenwart von 15 cg Natriumäthylat in 5 ccm siedendem absolut. Alkohol. Man gewann das Jodmethylat der Ausgangsbase: $[\alpha]_D^{20} = -5.5^\circ$ (wie oben).

Acetyl-Derivat: Die freie Base aus 1 g Perchlorat hielt man mit 0.5 g Acetat und 5 ccm Anhydrid 1 Stde. bei 100°. Man dampfte im Vakuum-Kolben ein und zog das Acetat des Derivates nach Zugabe von Wasser mit Chloroform aus. Dessen Rest gab mit $n\text{-HClO}_4$ beim Reiben das entsprechende Salz in Prismen. Schmp. um 60°, Aufschäumen bei 105°.

Verlust bei 100° (u. 120°), 15 mm: 9.7 %.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2\text{HClO}_4$ (480.5). Ber. C 57.44, H 6.04, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 8.96.
Gef. , , 57.03, , 6.02, , 9.03.

$[\alpha]_D^{20} = -0.02^\circ \times 200/1.46 \times 1.06 = -2.6^\circ$ (in Eisessig).

335. J. Löbering: Die Kinetik der Reaktionen polymerer Aldehyde, I. Mitteil.: Die Lösungsgeschwindigkeit von Paraformaldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 10. Juni 1936.)

Obwohl die Konstitution der Polymeren des Formaldehyds hauptsächlich durch die umfassenden Arbeiten von Staudinger und seinen Schülern¹⁾ aufgeklärt worden ist, begegnet man doch noch vielfach geteilten Ansichten über die Reaktionsweise dieser Polymeren. Es soll deshalb im folgenden versucht werden, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionskinetik der Polyoxymethylene-dihydrate und später auch anderer polymerer Aldehyde zu liefern.

Dabei möchte ich gleich vorausschicken, daß die Art der Problemstellung es bedingt, auch schon bekannte Tatsachen nochmals — aber auf anderem Wege — zu beweisen, um ein möglichst lückenloses Material zusammen-

¹⁾ Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeiten Staudingers findet man im „Buch“ und in der zusammenfassenden Arbeit A. 174, 145—275 [1929].

stellen zu können. Es ist ja schon einmal auf diesem Gebiet eine Polemik geführt worden, die z. Tl. auf Prioritätsansprüchen beruhte. Aber gerade diese Arbeit von Wadano, Trogus und Hess³⁾ hat sicher wertvolle Daten und Messungen zur Betrachtung wäßriger Formaldehyd-Lösungen geliefert.

Zu einem ganz analogen Ergebnis, wie Hess und Mitarbeiter kommt man, wenn man an Stelle in Lösung polymerisierten Formaldehyds seine schwerlöslichen Polymeren, z. B. Paraformaldehyd, betrachtet. Darüber soll die vorliegende Arbeit berichten.

Wenn man sagt: Paraformaldehyd „lässt sich“ in Natronlauge bzw. Natriumsulfit, so muß man berücksichtigen, daß es sich hier um einen anderen Vorgang als z. B. bei der Auflösung von KCl in Wasser handelt. In dem ersten Fall werden die langen Ketten-Moleküle zu löslichen Formaldehyd-Polymeren abgebaut oder man bekommt Formaldehydbisulfit.

Hier ist die Lösung also von einer Umsetzung begleitet. Der Paraformaldehyd reagiert mit der Sulfitlösung. Über den Verlauf dieser Reaktion könnte man zweierlei Ansicht sein. Entweder könnten die langen Ketten-Moleküle an ihren Enden mit den Sulfit-Ionen reagieren und dadurch stufenweise abgebaut werden, oder es könnte unabhängig davon eine Depolymerisation eintreten, die die reaktionsfähigen Formaldehyd-hydrate liefern würde. Dann wäre die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Depolymerisationsgeschwindigkeit bzw. von der Löslichkeit. Diese Anschauung ist wahrscheinlicher.

Auch Staudinger³⁾ sagt: „Die unlöslichen Polyoxy-methylen-dihydrate werden durch Alkalisulfit und Alkalien in wäßriger Lösung zum Methylen-dihydrat abgebaut und gehen so in Lösung.“ Beim Alkalisulfit werden m. E. die OH-Ionen den Abbau bzw. die Depolymerisation katalysieren.

Ehe man daran gehen kann, die Kinetik z. B. der Bildung von Formaldehydbisulfit aus Polyoxy-methylen und Sulfit zu untersuchen, wird es also angebracht sein, die Lösungsgeschwindigkeit von polymerem Formaldehyd zu messen. Dazu wird die Annahme gemacht, daß der Lösungsvorgang bedingt ist durch einen zunächst undefinierten Abbau der langen Ketten-Moleküle soweit, bis lösliche Polyoxy-methylen-dihydrate entstehen.

Es ist nun im folgenden die Lösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der H⁺-Ionen-Konzentration und der Temperatur gemessen worden. Dabei stößt man experimentell auf gewisse Schwierigkeiten, weil man es mit einem heterogenen System zu tun hat. Aus diesem Grunde ist es nicht leicht, reproduzierbare Resultate zu erzielen.

Aus Arbeiten von Dinakar Karve und Krishnaji Khando Dole⁴⁾ geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Systeme, unter Umständen stark abhängig ist von der Rühr- und Schüttelgeschwindigkeit, vom Gesamtvolumen und von der Form des verwendeten Gefäßes. Darauf wird im Versuchsteil eingegangen werden.

A) Lösungsgeschwindigkeit von Paraformaldehyd in Abhängigkeit von der H⁺-Ionen-Konzentration.

Eine gewogene Menge Paraformaldehyd wurde in Pufferlösungen mit konstanter H⁺-Ionen-Konzentration aufgeschlämmt. In bestimmten

³⁾ B. 67, 174—190 [1934]. ³⁾ Staudinger u. Mitarbeiter, A. 474, 159 [1929].

⁴⁾ Journ. Indian chem. Soc. 12, 719—739; C. 1936 I, 2496.

Zeiten wurde durch Titration der in Lösung gegangene Formaldehyd ermittelt (Fig. 1). Sämtliche Messungen wurden bei 21° unter den im Versuchsteil beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gemacht. Die erhaltenen Zahlen sind weiter hinten zusammengestellt. Durch Ausrechnung der Konstanten kann man auf einen monomolekularen Verlauf der „Lösungsgeschwindigkeit“ schließen.

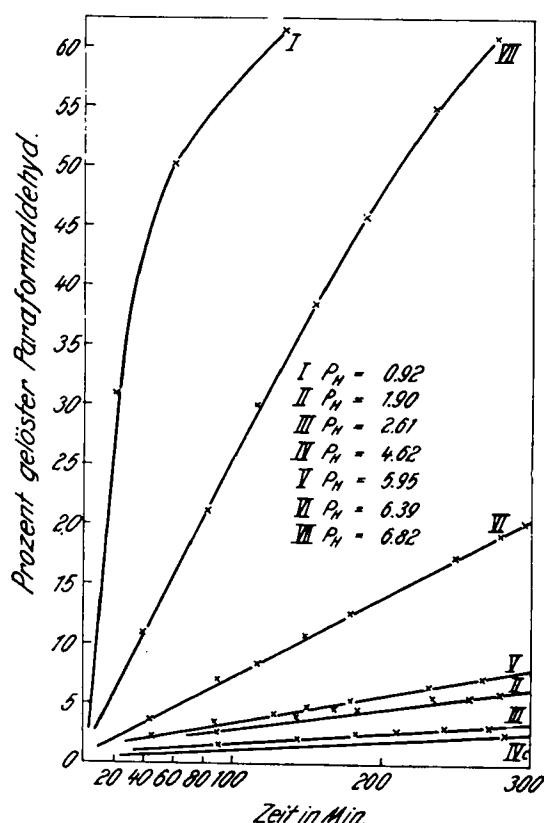


Fig. 1.

In Fig. 2 sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten zum pH aufgetragen. Die Kurve zeigt denselben Verlauf wie die analoge von Wadano, Trogus und Hess⁵⁾. Sowohl die Depolymerisation wässriger Formaldehyd-

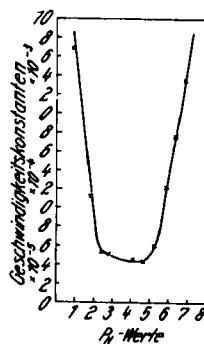


Fig. 2.

Lösungen, als auch die Lösungsgeschwindigkeit von Paraformaldehyd werden also von H⁺- und OH⁻-Ionen in gleicher Weise beeinflußt. Aus diesem Grunde und aus der Tatsache, daß die Lösungsgeschwindigkeits-Konstante nach der Formel für monomolekulare Reaktionen zu errechnen ist, scheint der Schluß gerechtfertigt, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Paraformaldehyds von der Depolymerisation abhängt.

Gleichzeitig muß festgestellt werden, daß die Lösungskurve mit der Hessschen Kurve nicht identisch ist, sondern daß beide nur parallel laufen und daß das Stabilitätsmaximum ein wenig nach der alkalischen Seite verschoben ist. In Fig. 3a sind die Konstanten (I) für die Lösungsgeschwindigkeit und (II) für die Depolymerisation wässriger Lösungen (Hess) zur H⁺-Ionen-Konzentration aufgetragen. Man sieht, daß die Lösungsgeschwindigkeits-

⁵⁾ s. a. a. O.

Konstanten um 3 Zehnerpotenzen kleiner sind. Das mußte schließlich auch erwartet werden; denn die Bedingungen für eine Depolymerisation von schon gelösten Formaldehyd-Polymeren sind wesentlich günstiger als der Abbau von Ketten in Krystallen ungelöster Substanz.

Außerdem muß selbstverständlich berücksichtigt werden, daß man beide Vorgänge, die Depolymerisation bei der Auflösung und die an gelösten Trimeren nur auf die Reaktionsordnung und auf die sie beschleunigenden Katalysatoren hin betrachten darf. Sonstige Schlüsse hinsichtlich der absoluten Geschwindigkeit müssen in Hinblick auf die Versuchsbedingungen immer als gewagt betrachtet werden.

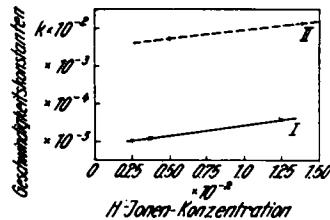


Fig. 3 a.

II. Aus Werten der Tabelle IV von W a d a n o ,
Trogus u. Hess, B. 67, 179 [1934].

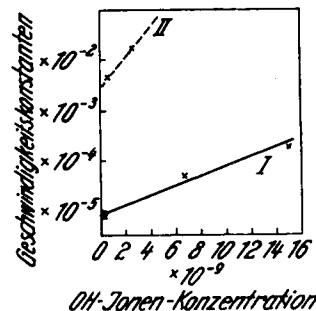


Fig. 3 b.

II. nach Kurve 5 b, B. 67, 179 [1934].

Fig 3b zeigt analog die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der OH-Ionen-Konzentration. Auch hier ergibt sich eine Gerade, die um 3 Zehnerpotenzen größerenordnungsmäßig tiefer als die Hesssche liegt. Kurve II ist nach Kurve 5b in der a. a. O. zitierten Arbeit gezeichnet⁶⁾. Die in den beiden Kurven verwendeten Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die OH-Ionen-Konzentration ist mit $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14.11}$ für 21° berechnet worden.

Tabelle 1.

| pH | C_{H} | k |
|------|-----------------------|------------------------|
| 2.61 | 2.46×10^{-3} | 5.279×10^{-5} |
| 2.43 | 3.71×10^{-3} | 5.398×10^{-5} |
| 1.90 | 1.25×10^{-2} | 1.73×10^{-4} |

⁶⁾ Anscheinend infolge eines Druckfehlers stimmen die in Tabelle 4 (B. 67, 179 [1934]) angegebenen Werte nicht mit denen in der Kurve 5b verwendeten überein. Mit den in Tabelle 4 angegebenen Werten würde die Kurve steiler ausfallen. Noch steiler wird übrigens die Kurve, wenn man bei der Ausrechnung für die OH-Ionen-Konzentration nicht den älteren Wert für die Dissoziationskonstante des Wassers $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14.07}$, sondern $K = 10^{-14.14}$ (z. B. durch Interpolation aus Tabelle 38, Seite 205 in A. Eucken, Grundriß der Physikal. Chemie, IV. Aufl. 1934) verwendet.

Tabelle 2.

| pH | COH | k |
|------|------------------------|------------------------|
| 4.62 | 3.24×10^{-10} | 4.424×10^{-5} |
| 5.95 | 6.98×10^{-9} | 2.217×10^{-4} |
| 6.39 | 1.51×10^{-8} | 7.605×10^{-4} |

Aus den angeführten Daten kann man überschlagsmäßig berechnen, daß die OH-Ionen auch hier ungefähr 10^7 -mal stärker als die H⁺-Ionen die Depolymerisation beschleunigen. Für ungefähr gleiche k-Werte bekommt man ein Verhältnis von

$$\frac{k/H}{k/OH} = \frac{2}{0.9} \times 10^{-7}.$$

Betrachtet man die Werte für die berechneten LGK, so findet man bei 0.1-n. Schwefelsäure als Katalysator eine gute Übereinstimmung vom Anfang bis zum Ende der ausgeführten Messungen. In der ersten Rubrik der Tabelle 3 sind die Konstanten aus den Messungen I—IV, II—V usw. also mit großem Zeitintervall berechnet. In der zweiten Rubrik sind die Messungen I—II, II—III usw. kombiniert. Die einzelnen Werte streuen etwas, aber es ist kein Gang festzustellen.

Tabelle 3.

| 1 | 2 |
|------------------------|------------------------|
| 1.712×10^{-4} | 1.727×10^{-4} |
| 1.698×10^{-4} | 1.831×10^{-4} |
| 1.792×10^{-4} | 1.598×10^{-4} |
| | 1.679×10^{-4} |

Anders bei den Ansätzen I und VII, wo während der Versuchsdauer fast der ganze Paraformaldehyd in Lösung gegangen war. In Tabelle 4 sind die Konstanten bei pH 0.92 und in Tabelle 5 bei pH 6.82 zusammengestellt. Hier kann man deutlich einen, wenn auch nicht sehr wesentlichen, Gang beobachten. Danach werden anscheinend gegen Ende die Geschwindigkeiten etwas größer.

Tabelle 4.

| 1 | 2 |
|------------------------|------------------------|
| 8.205×10^{-3} | 5.184×10^{-3} |
| | 6.712×10^{-3} |
| | 6.645×10^{-3} |
| 1.215×10^{-2} | 8.956×10^{-3} |

Tabelle 5.

| 1 | 2 |
|-----------------------|------------------------|
| 3.36×10^{-3} | 2.814×10^{-3} |
| 3.74×10^{-3} | 3.441×10^{-3} |
| 3.91×10^{-3} | 3.369×10^{-3} |
| | 3.980×10^{-3} |
| | 4.104×10^{-3} |
| | 4.183×10^{-3} |

Die Verhältnisse sind also hier anders als bei der Depolymerisation in wässriger Lösung, wo man nur mit einer Rückreaktion, die die Hauptreaktion verzögert, rechnen muß. Hier muß ein weiterer Vorgang stärker in Erscheinung treten, der vielleicht für den Gang verantwortlich zu machen wäre. Nimmt man an, daß die langen Ketten zunächst in kürzere zerbrechen, ein Teil dieser kürzeren aber immer noch zu lang ist, um in Lösung zu gehen, so wird die jeweilig vorhandene Menge der reaktionsfähigen Moleküle größer,

als man in Rechnung stellen kann⁷⁾). Die Größe a , ausgedrückt in g, in der Gleichung $k = 1/\Delta t \times \ln a/(a-x)$ entspricht also nicht mehr der Anzahl Moleküle, wie man unter normalen Bedingungen, z. B. einer Esterverseifung, ohne weiteres annehmen kann. Da aber das der entsprechend größeren Anzahl Moleküle in a gefundene größere x hier zur Berechnung eingesetzt wurde, mußte der Ausdruck $a/(a-x)$ auch größer werden. Wenn man sich überhaupt jetzt schon eine Vorstellung von dem Zerfall der hier betrachteten Ketten machen will, so wird man bei einem Polymerisationsgrad 100 nicht annehmen dürfen, daß der Bruch im Verhältnis 1:99 stattfindet, sondern eher in der Mitte. Diese Spaltung wird so lange vor sich gehen — und hier durch die „Lösungsgeschwindigkeits-Konstante“ erfaßt werden können —, bis lösliche kurze Ketten entstehen. Da der oben diskutierte Gang der Konstanten klein ist, könnte man annehmen, daß die unlöslichen Ketten ziemlich unabhängig von ihrer Länge nach der gleichen Konstanten gespalten werden, eine Annahme, die Freudenberg und Kuhn⁸⁾ bei der Hydrolyse der Polysaccharide durch Messung und Berechnung bestätigen konnten. Von welchem Polymerisationsgrad an die Formaldehyd-Polymeren nach einer größeren Konstante zerfallen, kann noch nicht entschieden werden.

B) Lösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus Fig. 4 ersieht man, daß bei 37° fast die 10-fache Menge Paraformaldehyd depolymerisiert worden ist, wie in der gleichen Zeit bei 21°. Alle

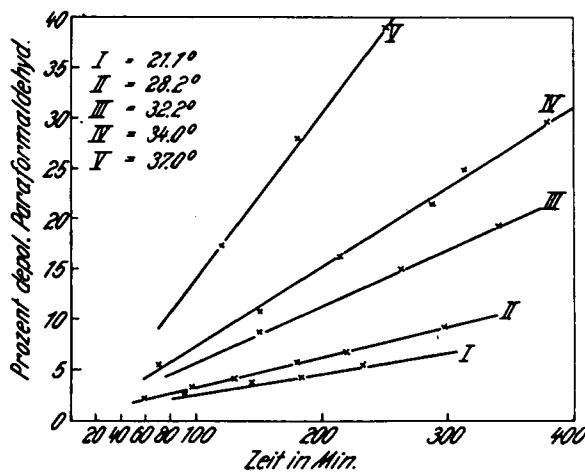


Fig. 4.

Versuche sind mit 0.1-n. Schwefelsäure als Katalysator, was einem p_H von 1.90 entspricht, gemacht worden. Interessant ist aber die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten von der Temperatur. Zwischen

⁷⁾ Nimmt man — vollkommen willkürlich — an, daß in den anfangs angesetzten 0.5 g Paraformaldehyd 1000 unlösliche Ketten-Moleküle vorhanden waren, so müßten nach dieser Auffassung, nach Lösung von 50% in den verbleibenden 0.25 g mehr als 500, also z. B. 600 unlösliche Ketten-Moleküle vorhanden sein.

⁸⁾ B. 65, 484 [1932].

21° und 28° ist das Verhältnis $k_{(T+10)}/k_T = 2.53$, was annähernd dem von Hess gefundenen Temperaturkoeffizienten von 2.7 entspricht.

Um zu prüfen, ob die Arrheniussche Formel zur Ausrechnung der Aktivierungswärme verwendet werden kann, ist in Fig. 5 auf der Ordinate

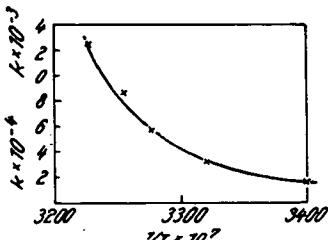


Fig. 5.

log k und der Abszisse die reziproke Temperatur aufgetragen worden. Da $k = \text{konst.} \times e^{-q/RT}$ bzw. $\ln k = -q/RT + \text{konst.}$ also $\log k = -A/T + B$ ist, so muß sich bekanntlich bei Gültigkeit der Arrheniusschen Formel eine Gerade ergeben. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt der Verlauf der Kurve. Zwischen 21.1° und 28.2° erhält man für $k_{T+7.1}/k_T = 1.8$, das ist auf 10° extrapoliert 2.53.

Dieser Temperaturkoeffizient reiht sich in die bei anderen C—O—C-Bindungen

gefundenen ein⁹⁾). Die daraus errechnete Aktivierungswärme würde 14.5 kcal betragen. Zwischen 32.2 und 37° beträgt aber der Temperaturkoeffizient 8.39 und die Aktivierungswärme 54.2 kcal. I. Bolin hat bei der Spaltung von α -Methylglucosid für K_{80}/K_{70} ebenfalls einen außergewöhnlich hohen Wert von 6.3 errechnet¹⁰⁾. Die Aktivierungswärme beträgt dort 43.5—45.2 kcal. Man sieht also, daß die q -Werte mit steigender Temperatur größer werden, und daß die Formel $\log k = -A/T + B$ für größere Temperaturbereiche nicht gilt. Auch bei der enzymatischen Rohrzucker-Inversion sind nach H. v. Euler und Laurin¹¹⁾ die Werte für q nicht konstant. Hier nehmen sie mit steigender Temperatur ab.

Beschreibung der Versuche.

Es war anfangs schwer, zu übereinstimmenden Resultaten zu kommen, da, wie oben angedeutet, die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Systeme von mehreren Bedingungen abhängt. Nach eingehenden Versuchen wurde schließlich folgende Anordnung getroffen:

In einem geräumigen Thermostaten ($\pm 0.02^\circ$) wurde mittels Kettentransmission eine Welle mit möglichst konstanter Geschwindigkeit gedreht. Auf dieser Welle waren eine Reihe Meßkolben von gleicher Form mit nicht zu engem Hals mittels Klammern befestigt. In jeden dieser Kolben von 100 ccm Inhalt wurden auf 0.1 mg genau 0.5 g Paraformaldehyd eingewogen und darauf aus einer Bürette 50 ccm der vorher temperierten Pufferflüssigkeit zufließen gelassen. Dann wurde mit gut schließendem Glasstöpsel verschlossen und mit Paraffin abgedichtet (hauptsächlich um dadurch ein Herausfallen des Stöpsels während der Umdrehung zu vermeiden). In bestimmten Zeiten wurden dann die Kolben wieder aus dem Thermostaten genommen und rasch etwa 15 ccm durch einen A₁-Gooch gesaugt (Dauer

⁹⁾ K. G. Karlsson, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **145**, 1 [1925]; H. v. Euler u. A. Oelander, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **156**, 152 [1926].

¹⁰⁾ I. Bolin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **148**, 205 [1925].

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **110**, 55 [1920].

etwa 1 Min.; davon das Mittel konnte als das Ende des Versuches gewertet werden). Bei einer Gesamtdauer von 5 Stdn. war dann die Genauigkeit noch genügend groß. Im Filtrat wurde nach Romijn unter Berücksichtigung der Signerschen Angaben¹²⁾ der Formaldehyd-Gehalt bestimmt.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde so reguliert, daß dann, wenn der Kolbenhals nach oben stand, immer wieder die ganze in ihm vorhandene Flüssigkeitsmenge herauslief. Es wurde durchschnittlich mit einer Geschwindigkeit von 5 Umdrehungen in 20 Sek. gedreht. Die Meßkolben wurden vor Gebrauch gut ausgedämpft und gereinigt. Es mußte besonders auf guten Sitz der Glasstöpsel geachtet werden, da sich sonst zwischen sie und die Gefäßwand Paraformaldehyd absetzte. Der verwendete Paraformaldehyd wurde 3-mal mit 10 Tln. Wasser je $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, abgesaugt und über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Schmp. 162—163°, 98.9% CH_2O . Als Pufferlösungen wurden verwendet: Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Natriumacetat und Phosphatgemische. Bei einer früheren Arbeit¹³⁾ konnte ich mich überzeugen, daß Formaldehyd unter derartiger Pufferung in 5 Stdn. bei den hier angewendeten Temperaturen nicht merklich, beispielsweise durch Oxydo-Reduktion, verbraucht wird. Vor und nach jedem Versuch wurde die H^+ -Ionen-Konzentration jedes Ansatzes mit der Wasserstoff-Elektrode im strömenden Wasserstoff und mit einem Capillarelektrometer als Nullinstrument in der üblichen Anordnung kontrolliert. Es geht nicht an, aus einem Meßkolben zu verschiedenen Zeiten immer wieder mehrere Proben zu entnehmen, da bei aller Vorsicht die Konzentrationsverhältnisse bei der Entnahme gestört werden und dadurch für den weiteren Verlauf andere Bedingungen geschaffen werden. Man kann also nur so viel Messungen machen, als man Kolben im Thermostaten zur Verfügung hat. Es folgen die Ergebnisse bei den Messungen der Lösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der H^+ -Ionen-Konzentration.

In den Tabellen bedeutet Rubrik a: Versuchsdauer in Min., b: ccm verbr. 0.1-*n*. Jod; c: g gelöst. Formaldehyd; d: % depol. Paraformaldehyd.

Die aus diesen Werten erhaltenen Kurven sind oben in Fig. 1 wiedergegeben. Es entspricht Tabelle 1 der Kurve I.

Tabelle I.

Katalysator (bzw. Pufferlösung) etwa 1-*n*. Schwefelsäure. $p_{\text{H}_2} = 0.92$, $T = 21.1^\circ$.

| a | b | c | d |
|-----|-------|--------|------|
| 22 | 10.38 | 0.1559 | 31.2 |
| 62 | 18.50 | 0.2780 | 50.5 |
| 116 | 21.10 | 0.3170 | 63.4 |
| 171 | 24.15 | 0.3588 | 71.9 |
| 245 | 28.13 | 0.4220 | 84.5 |
| 342 | 31.20 | 0.4690 | 93.8 |

¹²⁾ G. Romijn, Ztschr. analyt. Chem. **86**, 18 [1897]; **89**, 60 [1900]; **44**, 20 [1905]; F. Mach u. R. Hermann, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 104 [1923]; R. Signer, Helv. chim. Acta **13**, 43 [1930].

¹³⁾ E. Philippi u. J. Löbering, Biochem. Ztschr. **277**, 365 [1935].

Tabelle II.

| Katalysator 0.1-n. Schwefelsäure. $p_{\text{H}} = 1.9$, $T = 21.1^{\circ}$. | | | |
|---|------|----------|------|
| 90 | 0.94 | 0.001400 | 2.81 |
| 144 | 1.24 | 0.00186 | 3.72 |
| 185 | 1.48 | 0.00222 | 4.43 |
| 235 | 1.73 | 0.002598 | 5.20 |
| 259 | 1.86 | 0.00279 | 5.59 |
| 277 | 2.00 | 0.00300 | 6.00 |

Tabelle III.

| Katalysator 0.01-n. Schwefelsäure. $p_{\text{H}} = 2.61$, $T = 21.1^{\circ}$. | | | |
|---|------|----------|------|
| 89 | 0.61 | 0.000915 | 1.83 |
| 146 | 0.72 | 0.00108 | 2.16 |
| 185 | 0.76 | 0.00114 | 2.28 |
| 223 | 0.88 | 0.00132 | 2.64 |
| 255 | 0.91 | 0.00136 | 2.73 |
| 313 | 1.00 | 0.0015 | 3.0 |

Tabelle IV.

Messungen im Bereich der größten Stabilität.

| A) $p_{\text{H}} = 2.43$ (Essigsäure) | | | |
|---|------|----------|------|
| a | b | c | d |
| 285 | 0.98 | 0.001470 | 2.94 |
| B) $p_{\text{H}} = 4.06$ (Essigsäure-Natriumacetat) | | | |
| 305 | 0.92 | 0.001380 | 2.75 |
| 608 | 1.36 | 0.00204 | 4.08 |
| C) $p_{\text{H}} = 4.62$ („Standardacetat“) | | | |
| 325 | 0.89 | 0.001338 | 2.67 |
| 592 | 1.27 | 0.00191 | 3.81 |

Tabelle V.

| Pufferlösung: prim. + sek. Phosphat. $p_{\text{H}} = 5.95$, $T = 21.1^{\circ}$. | | | |
|---|------|----------|-------|
| 44 | 0.75 | 0.001123 | 2.25 |
| 88 | 1.10 | 0.001651 | 3.30 |
| 122 | 1.28 | 0.00192 | 3.84 |
| 148 | 1.40 | 0.00210 | 4.20 |
| 180 | 1.71 | 0.00256 | 5.13 |
| 233 | 2.09 | 0.00314 | 6.27 |
| 266 | 2.38 | 0.00347 | 6.95 |
| (300) | 2.39 | 0.00359 | 7.19) |

Tabelle VI.

| Pufferlösung: prim. + sek. Phosphat. $p_{\text{H}} = 6.39$, $T = 21.1^{\circ}$. | | | |
|---|------|----------|-------|
| 43 | 1.19 | 0.001786 | 3.68 |
| 90 | 2.32 | 0.00348 | 6.96 |
| 118 | 2.85 | 0.00428 | 8.55 |
| 151 | 3.69 | 0.00554 | 11.08 |
| 177 | 4.19 | 0.00629 | 12.60 |
| 249 | 5.78 | 0.00868 | 17.36 |
| 281 | 6.30 | 0.00945 | 18.9 |
| 298 | 6.80 | 0.01020 | 20.20 |

Tabelle VII.

Pufferlösung: prim. + sek. Phosphat. $pH = 6.82$, $T = 21.1^\circ$.

| a | b | c | d |
|-----|-------|---------|------|
| 40 | 3.69 | 0.00554 | 11.1 |
| 84 | 7.14 | 0.01071 | 21.4 |
| 116 | 9.89 | 0.0148 | 29.6 |
| 156 | 12.82 | 0.01923 | 38.5 |
| 189 | 15.75 | 0.02301 | 46.0 |
| 234 | 18.35 | 0.02755 | 55.0 |
| 274 | 20.65 | 0.03100 | 62.0 |

Ausrechnung der Lösungsgeschwindigkeits-Konstanten: Die einzelnen Messungen wurden so kombiniert, daß möglichst immer 2 verschiedene benutzt wurden. Außerdem wurden weit auseinanderliegende Messungen genommen, damit der Fehler in der Zeitablestung wenig ins Gewicht fällt. Die Konstanten wurden für monomolekulare Reaktion errechnet nach der Gleichung:

$$k = [\log (a - x_1) - \log (a - x_2)] / 0.4343 (t_2 - t_1)$$

a = Anfangsmenge des Paraformaldehyds.

x = Menge gelösten Formaldehyds.

t = Zeit.

Tab. I.

$$\begin{aligned}k_1 &= 5.184 \times 10^{-3} \\k_2 &= 6.712 \\k_3 &= 6.645 \\k_4 &= 8.956 \\k_m &= 6.874 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

Tab. II.

$$\begin{aligned}k_1 &= 1.712 \times 10^{-4} \\k_2 &= 1.698 \\k_3 &= 1.792 \\k_m &= 1.73 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

Tab. III.

$$\begin{aligned}k_1 &= 5.43 \times 10^{-4} \\k_2 &= 5.259 \\k_3 &= 5.149 \\k_m &= 5.279 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

Tab. IV^{14).}

$$\begin{aligned}k_A &= 5.398 \times 10^{-5} & k_1 &= 2.196 \times 10^{-4} & k_1 &= 7.39 \times 10^{-4} & k_1 &= 3.36 \times 10^{-5} \\k_B &= 4.514 \times 10^{-5} & k_2 &= 2.192 & k_2 &= 7.71 & k_2 &= 3.74 \\k_0 &= 4.424 \times 10^{-5} & k_3 &= 2.263 & k_3 &= 7.715 & k_3 &= 3.91 \\& & k_m &= 2.217 \times 10^{-4} & k_m &= 7.605 \times 10^{-4} & k_m &= 3.67 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

Die Werte für k_m sind in der Kurve Fig. 2 auf der Ordinate aufgetragen.

Abhängigkeit von der Temperatur: Die Messungen wurden ganz analog wie die vorhergehenden ausgeführt. Die Genauigkeit des verwendeten Thermostaten war $\pm 0.02^\circ$. In den Tabellen sind zusammengestellt: Rubrik a: Versuchsdauer in Min.; b: g gelöster Formaldehyd; c: % depolymerisierter Paraformaldehyd.

Tabelle I.

(Dieselbe, wie Tabelle II bei der vorhergehenden Zusammenstellung.)

Tabelle II.

Katalysator 0.1-n. Schwefelsäure. $pH = 1.90$, $T = 28.2^\circ$.

| a | b | c |
|-----|--------|------|
| 58 | 0.0114 | 2.28 |
| 96 | 0.0162 | 3.24 |
| 130 | 0.0209 | 4.17 |
| 181 | 0.0293 | 5.85 |
| 219 | 0.0346 | 6.94 |
| 299 | 0.0464 | 9.28 |

¹⁴⁾ Für jeden der 3 Ansätze ist nur eine Konstante ausgerechnet worden.

Tabelle III.

Katalysator 0.1-n. Schwefelsäure. $p_{\text{H}} = 1.90$, $T = 32.2^\circ$.

| | | |
|-----|--------|-------|
| 72 | 0.0270 | 5.4 |
| 152 | 0.0449 | 8.97 |
| 214 | 0.0545 | 10.9 |
| 264 | 0.0752 | 15.0 |
| 308 | 0.0852 | 17.3 |
| 345 | 0.0955 | 19.12 |

Tabelle IV.

Katalysator 0.1-n. Schwefelsäure. $p_{\text{H}} = 1.90$, $T = 34.0^\circ$.

| | | |
|-----|--------|-------|
| 70 | 0.0218 | 4.35 |
| 153 | 0.0528 | 10.6 |
| 218 | 0.0838 | 16.75 |
| 287 | 0.1070 | 21.4 |
| 313 | 0.1248 | 25.0 |
| 381 | 0.1492 | 29.9 |

Tabelle V.

Katalysator 0.1-n. Schwefelsäure. $p_{\text{H}} = 1.90$, $T = 37.0^\circ$.

| a | b | c |
|-----|--------|------|
| 59 | 0.0240 | 4.8 |
| 121 | 0.0875 | 17.5 |
| 183 | 0.1410 | 28.0 |
| 250 | 0.1950 | 39.0 |
| 497 | 0.3361 | 67.2 |

Aus den Werten der Tabellen sind die Geschwindigkeitskonstanten berechnet worden:

Tab. I.

$$k_m = 1.73 \times 10^{-4}$$

Tab. II.

$$\begin{aligned} k_1 &= 3.02 \times 10^{-4} \\ k_2 &= 3.16 \\ k_3 &= 3.24 \\ k_4 &= 3.03 \\ k_m &= 3.11 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Tab. III.

$$\begin{aligned} k_1 &= 5.605 \times 10^{-4} \\ k_2 &= 5.867 \\ k_3 &= 5.735 \\ k_m &= 5.736 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Tab. IV.

$$\begin{aligned} k_1 &= 8.073 \times 10^{-4} \\ k_2 &= 8.326 \\ k_3 &= 9.904 \\ k_m &= 8.734 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Tab. V.

$$\begin{aligned} k_1 &= 2.28 \times 10^{-3} \\ k_2 &= 2.35 \\ k_m &= 2.31 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Zusammenfassung: Auf Grund der Staudingerschen Aussagen über die Lösung der Polyoxymethylen-dihydrate ist am Paraformaldehyd (Polymerisationsgrad 50–70) die Lösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der H^+ -Ionen-Konzentration und der Temperatur gemessen worden.

Die Geschwindigkeitskonstanten konnten nach der Formel für monomolekulare Reaktionen errechnet werden. Es zeigte sich außerdem, daß der Einfluß der Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen-Konzentration analog dem von Hess bei der Depolymerisation in wässrigen Formaldehyd-Lösungen beobachteten ist.

Durch diese Tatsachen kann bestätigt werden, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Paraformaldehyds von der Entpolymerisation bestimmt wird.

Der Temperaturkoeffizient wird mit steigender Temperatur größer.