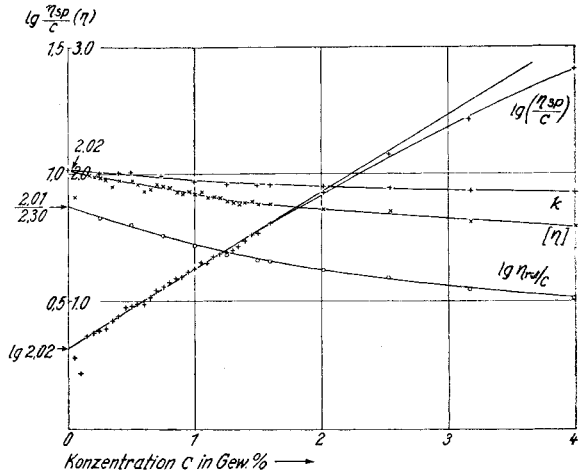


Frl. M. List und Frl. M. Meisnitzer danken wir herzlich für die bei der Ausführung der Viscositätsbestimmungen geleistete Hilfe.

Für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit danken wir der I.-G.

Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft.



Abbild. 6. Graphische Darstellung der Ergebnisse der Tab. 11.

121. J. Löbering: Die Kinetik polymerer Aldehyde, III. Mittel.: Die physikalischen Einflüsse auf die Lösungsgeschwindigkeit von Polyoxymethylenen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]
(Eingegangen am 18. Januar 1937.)

In der I. Mittel.¹⁾ wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Auflösung von Paraformaldehyd der jeweiligen Konzentration aufgeschlämmter Substanz proportional ist und demnach wie eine Reaktion I. Ordnung verläuft. Außerdem konnte gezeigt werden, daß der Lösungsvorgang von H⁺- und OH⁻-Ionen in gleicher Weise wie die Sprengung in Lösung vorhandener C-O-C-Bindungen des Polyoxymethylens katalytisch beschleunigt wird. Eine Erklärung des Mechanismus des Lösungsvorganges war auf Grund dieser Beobachtungen nicht möglich.

Man hat bisher angenommen, daß zumindest die hochmolekularen Polyoxymethylen-Ketten in Wasser unlöslich sind. Die Unlöslichkeit ist durch den Bau großer Moleküle bedingt, und diese großen Moleküle können nur in festem Zustand existieren. Bei der Lösung tritt dann Abbau am festen Krystall ein, so lange, bis lösliche kurze Ketten entstehen²⁾.

Auf Grund dieser Annahmen müßte der Lösungsvorgang von Faktoren bestimmt werden, die bei vielen Reaktionen in heterogenen Systemen maßgebend sind. An den Polyoxymethylen-Krystallen müßte sich zunächst ein Film gelöster kurzer Ketten bilden, dessen Dicke von mechanischen Einflüssen bestimmt wird, und durch den die H⁺- und OH⁻-Ionen des Lösungsmittels diffundieren müßten. In diesem Falle müßte die Lösungsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Im Sinne des Nernst-Brunnerschen Gesetzes würde dann die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante von der Rührgeschwindigkeit abhängen.

¹⁾ B. 69, 1844 [1936].

²⁾ Staudinger u. Mitarbb., A. 474, 143ff. [1929]; s. a. „Buch“, S. 224.

Die Kinetik heterogener Systeme wird weiterhin durch den „Reaktionsraum“ bestimmt, der gegeben ist durch die Oberfläche des ungelösten Reaktionsteilnehmers. Die Geschwindigkeit ist demnach außerdem abhängig von der Teilchengröße der aufgeschlämmten Substanz.

Es galt also, den Einfluß dieser beiden Faktoren zu prüfen. Bisher wurde die Lösungsgeschwindigkeit so bestimmt, daß eine abgewogene Menge Paraformaldehyd in 50 ccm Pufferlösung in eigens für diese Versuche hergestellten 100 ccm-Kolben eine Zeit lang im Thermostaten geschüttelt wurde. Die Kolben waren an einer sich langsam mit gleicher Geschwindigkeit drehenden Welle befestigt. In bestimmten Zeiten wurde rasch durch einen A_1 -Gooch abgesaugt und der in Lösung gegangene Formaldehyd nach Romijn bestimmt. Damit wurde also praktisch ein möglicher Einfluß der Diffusion konstant gehalten.

Zum Unterschied davon wurde nun folgendermaßen verfahren: Ein Gefäß in Reagensglasform stand im Thermostaten. Vorher waren 0.02 g Paraformaldehyd auf $\frac{1}{100}$ mg genau eingebracht worden. Dann wurden genau 50 ccm Pufferlösung hineinpipettiert und eine Zeit lang mit einem gutwirkenden Rührer bei konstanter Umdrehungszahl gerührt. Danach wurde wieder abfiltriert und der gelöste Formaldehyd bestimmt. Die Rührgeschwindigkeit wurde bei einem Teil der Versuche verdoppelt.

In einer dritten Versuchsanordnung befand sich die Aufschlammung in breiten Glasstöpselflaschen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle im Thermostaten konnte nun beliebig beschleunigt werden, ohne daß die Flüssigkeit im Flaschenhals wie bei den Meßkolben hängen blieb.

In allen drei Versuchsanordnungen löste sich der Paraformaldehyd mit derselben Geschwindigkeit.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde ganz fein pulverisierter Paraformaldehyd neben grobkörnigem verwendet. Auch dabei konnte festgestellt werden, daß die Teilchengröße keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Um zu prüfen, ob der Lösungsvorgang tatsächlich in weitem Bereich bei verschiedenen Anfangskonzentrationen nach der I. Ordnung verläuft, wurden fünftens die Einwaagen variiert. Bei 0.01—1.0 g Paraformaldehyd in 50 ccm Pufferlösung konnten die gleichen Geschwindigkeitskonstanten errechnet werden. Höhere Konzentrationen wurden nicht genommen, um den Einfluß einer Rückreaktion zu vermeiden (Polymerisation).

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann erstens festgestellt werden, daß die Diffusion keinen Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit hat. Allein daraus könnte man schon schließen, daß der Abbau der Polyoxymethylenketten nicht am festen Krystall stattfinden kann.

Diese Anschauung wird zweitens noch bekräftigt durch die Tatsache, daß die Teilchengröße ebenfalls für den Ablauf des Lösungsvorganges unwesentlich ist. Damit ist aber gleichzeitig ein Hinweis erbracht, daß der „Reaktionsraum“, also auch die jeweilige Konzentration, nicht durch die Anzahl und die Oberfläche der aufgeschlämmten Teilchen gegeben ist. Man verlegt dadurch die den Ablauf des Lösungsvorganges bestimmende Depolymerisationsreaktion zwangsläufig in die Lösung.

Man muß sich also vorstellen, daß die Polyoxymethylene nicht völlig unlöslich sind, sondern ein bestimmtes Löslichkeitsprodukt besitzen. Die auf Grund dieses Löslichkeitsproduktes in Lösung vorhandenen Ketten

werden jetzt depolymerisiert und es können sich immer wieder neue Ketten nachlösen. Bestimmend ist dadurch der Zerfall in Lösung vorhandener C-O-C-Bindungen. Er wird katalytisch von H⁺- und OH⁻-Ionen beschleunigt. So ist die Analogie zur Kinetik wäßriger Formaldehyd-Lösungen verständlich.

Die Lösungsgeschwindigkeits-Konstante wird aber außerdem noch abhängen von der Zahl der zur Zeit t in Lösung befindlichen nicht zerfallenen Ketten. Damit erklärt sich die in der I. Mitteil. festgestellte Abweichung der Temperaturabhängigkeit von der Arrheniusschen Gleichung³⁾. Es wird ja bei Temperaturerhöhungen nicht nur die Depolymerisationsreaktion beschleunigt, sondern es wird gleichzeitig das Löslichkeitsprodukt größer und somit die die Lösungsgeschwindigkeit bestimmende jeweilige Konzentration der C-O-C-Bindungen erhöht.

Eine Erklärung findet so auch die mit wachsender Kettenlänge verbundene Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit. Bei einem Abbau am festen Krystall und der Annahme der Gleichwertigkeit aller C-O-C-Bindungen (mit den neueren Einschränkungen)⁴⁾ ist nicht leicht zu erklären, warum die Geschwindigkeit der Auflösung längerer Ketten langsamer vor sich gehen soll. Wenn man aber annimmt, daß das Löslichkeitsprodukt bei längeren Ketten — wahrscheinlich infolge der geringeren Zahl von OH⁻-Gruppen — immer kleiner wird, so ist die kleinere Lösungsgeschwindigkeit durch die geringere jeweilige Konzentration vorhandener C-O-C-Bindungen bedingt. Es wird sich demnach der Gesamtverlauf der Auflösung in zwei Phasen abspielen. Erstens die Einstellung des Löslichkeitsproduktes — also ein reiner Auflösungsvorgang —, zweitens die Depolymerisationsreaktion. Von dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten wird der Gesamtcharakter des Mechanismus abhängen. Die rechnerischen Grundlagen dafür sind in der folgenden Mitteilung zusammengestellt.

Eine weitere Folgerung war nun, daß genau so, wie die Depolymerisation an gelösten Molekülen bzw. Ionen stattfindet, auch der Aufbau der Polyoxymethylene bis in die höchsten Glieder in Lösung vor sich geht.

Auf Grund einer darauf fußenden Theorie des Mechanismus der Bildung der Polyoxymethylene ist es uns gelungen, den Polymerisationsprozeß so zu leiten, daß jeweils nur bestimmte Kettenlängen in der vorher berechneten Ausbeute erhalten werden. Diese Produkte ändern sich auch durch schärfstes Trocknen nicht mehr. Darüber wird eine zusammenfassende Arbeit in aller nächster Zeit berichten.

Beschreibung der Versuche.

Der hier verwendete Paraformaldehyd (Österr. Heilmittelstelle) wurde mit der 10-fachen Menge doppelt destillierten Wassers $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, abgesaugt und gewaschen, bis das Waschwasser gegen Lackmus neutral war. Danach wurde im Trockenschrank und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Lösungsgeschwindigkeiten wurden bei 30° (Thermostatenkonstanz $\pm 0.1^\circ$) und einem p_H von 8.1 (Phosphatpuffer) bestimmt. In Fig. 1 sind Werte zu einer Kurve verbunden, die bei folgenden Einwaagen auf je 50 ccm Pufferflüssigkeit erhalten wurden.

³⁾ s. a. a. O.

⁴⁾ K. Freudenberg u. Mitarb., B. **69**, 1258 [1936].

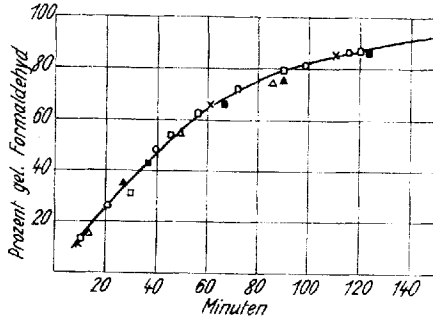


Fig. 1.

| | | | |
|------------------------|---|------------------------|---|
| 0.01 g Paraformaldehyd | × | 0.05 g Paraformaldehyd | △ |
| 0.02 g „ | ○ | 0.1 g „ | ■ |
| 0.03 g „ | □ | 1.0 g „ | ▲ |

Zweitens wurden die Aufschlämmungen in Pulverflaschen von 100 ccm Inhalt auf einer Welle mit verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeit im Thermostaten geschüttelt. In einer anderen Anordnung befand sich die Aufschlämmung in einem weiten Reagenzglas, in dem sich ein gut wirkender Schlangentrührer mit einmal 240 und ein andermal mit 500 Umdrehungen in der Min. drehte. Auch hier können die Werte aller vier Fälle zu einer Kurve (Fig. 2) verbunden werden.

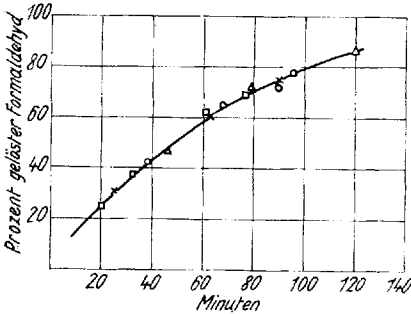


Fig. 2.

| | |
|-------------------------|---|
| 14 Umdrehungen pro Min. | ○ |
| 37 „ „ „ | □ |
| 240 „ „ „ | × |
| 500 „ „ „ | △ |

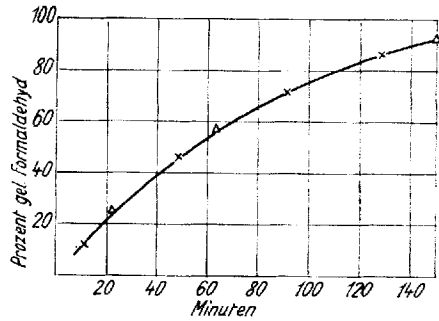


Fig. 3.

| | |
|------------|---|
| grobkörnig | × |
| feinkörnig | △ |

Es fehlen demnach alle typischen Merkmale eines Einflusses der Diffusion (Rührgeschwindigkeit, Schüttelgeschwindigkeit, Apparatekonstante).

Zum Schluß wurde noch ein Teil des Paraformaldehyds durch ganz feinmaschigen Glasbatist gesiebt und Ansätze mit grob- und feinkörnigem Material gemacht. Wie zu erwarten, konnten auch hier zusammenpassende Werte erhalten werden (Fig. 3). Es ist selbstverständlich, daß auch alle drei Kurven untereinander wieder übereinstimmen.