

Hantzsch hatte die Absicht, die Absorptions-Spektren solcher, nach ihrem kryoskopischen Verhalten als echte Amide zu betrachtender Körper zu untersuchen, ist jedoch leider nicht mehr dazu gekommen. Es wäre zu wünschen, daß dies von anderer Seite geschähe, um festzustellen, ob beide physikalische Methoden zum gleichen Ergebnis führen. Für die Thio-amide ist dies bereits erwiesen, denn der aus kryoskopischen Beobachtungen gezogene Schluß, daß diese Substanzen echte Amide seien¹⁵⁾, ist von Hantzsch¹⁶⁾ durch absorptiometrische Untersuchungen bestätigt worden.

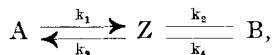
Nach der Gesamtheit des bis jetzt über die Säureamide vorliegenden Beobachtungsmaterials erscheinen sie als typische tautomere Verbindungen, die in flüssigem Zustand Gemische der Amid- und Imidohydrin-Form bilden. Dabei kann, je nach den Besonderheiten ihrer Bestandteile, die Gleichgewichtslage weitgehend, praktisch unter Umständen so gut wie vollständig, nach der einen oder anderen Seite verschoben sein.

174. J. Löbering: Die Kinetik polymerer Aldehyde, IV. Mitteil.: Über den Mechanismus des Lösungsvorganges der Polyoxymethylene.

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

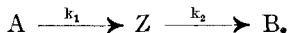
(Eingegangen am 24. März 1937.)

Der Auflösungsmechanismus der Polyoxymethylene ist in der voranstehenden Mitteilung in zwei Vorgänge zerlegt worden: 1) Auflösung der Ketten; 2) Zerfall der gelösten Ketten. Auf Grund dieser Annahme erhält man folgendes Schema:



wobei A die Polyoxymethylen-Aufschlammung, Z die gelösten und B die zerfallenen Ketten bedeuten soll. Für diese Reaktionsfolge sind von A. Skrabal in letzter Zeit neue Rechnungsweisen gezeigt worden¹⁾, in denen die Inkonzanz der Zwischenprodukte gefordert wird. Die folgenden Überlegungen und sich daran anschließenden Versuche sollen nur ganz allgemein einen weiteren Beweis erbringen für die Behauptung, daß hier der für die Auflösung maßgebende Vorgang in der Lösung stattfindet.

Nimmt man in obigem Schema die Aufschlammung genügend klein, so ist der Vorgang irreversibel. Man hat dann nur den Fall:



In den früheren Mitteilungen erfaßte die Konstanten-Errechnung den Gesamtverlauf:



Der Ablauf $Z \xrightarrow{k_2} B$ wird durch die Konstanten der Depolymerisationsreaktion erfaßt. Auf ihn muß sich der Einfluß der H⁺- und OH⁻-Ionen in

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **30**, 529 [1899].

¹⁶⁾ a. a. O., S. 664.

¹⁾ Monatsh. Chem. **51**, 93 [1929]; **64**, 289 [1934].

der von Hess²⁾ gefundenen Weise bemerkbar machen. Der erste Vorgang $A \xrightarrow{k_1} Z$ entspricht einem reinen Auflösungsprozeß. Er sei wiedergegeben durch die Differentialgleichung:

$$du/dt = k_1 c'_1 \quad (1)$$

du/dt = Zahl der sekundlich sich lösenden nicht zerfallenen Ketten.

c'_1 = Zahl der aufgeschlammten ungelösten Ketten zur Zeit t .

Der zweite Vorgang $Z \xrightarrow{k_2} B$, die Depolymerisationsreaktion, sei bestimmt durch:

$$dv/dt = k_2 c'_2 \quad (2)$$

v = Zahl der gelösten zerfallenen Ketten zur Zeit t .

c'_2 = Zahl der gelösten nicht zerfallenen Ketten zur Zeit t .

Eine Kette besteht aus n einzelnen Molekülen. Für die Depolymerisationsreaktion kommen daher $(n-1)$ C-O-C-Bindungen, die zerfallen können, in Frage. Es ist dann:

$u \cdot (n-1)$ = Zahl der in Lösung gegangenen nicht gespaltenen C—O—C-Bindungen.

$v \cdot (n-1)$ = Zahl der gespaltenen C—O—C-Bindungen zur Zeit t .

Analytisch bestimmt wird die Zahl der in Lösung befindlichen monomeren und in Kettenanordnung vorhandenen Formaldehyd-Moleküle. Das sind $(u \cdot n) + (v \cdot n)$. Wenn $n > 1$, so kann man für $(n-1) = n$ setzen. Dann ist:

$u \cdot (n-1)$ = Zahl der zur Zeit t in Lösung vorhandenen C—O—C-Bindungen = Zahl in Lösung vorhandener Formaldehyd-Moleküle in Ketten-Anordnung
= $u \cdot n = x$.

Gleichfalls ist:

$v \cdot (n-1) = v \cdot n = y$.

$x + y$ = Die zur Zeit t analytisch in Lösung erfaßte Menge einzelner Moleküle.

Analog ist auch:

$n \cdot c'_1 = c_1$ = Zahl der in den aufgeschlammten Ketten enthaltenen Einzelmoleküle.

$n \cdot c'_2 = c_2$ = Zahl der in den gelösten Ketten enthaltenen Einzelmoleküle.

c = Anfangszahl der in den aufgeschlammten Ketten enthaltenen Einzelmoleküle.

Für konstantes Volumen sind die Größen von c Konzentrationen. Für die Gleichungen (1) und (2) kann man nun schreiben:

$$dx/dt = k_1 \cdot c_1 \text{ und } dy/dt = k_2 \cdot c_2 = k_2 \cdot x.$$

Für den Gesamtverlauf, der bei den Polyoxymethylen-Dihydraten analytisch erfaßt werden kann, gilt dann die Überlegung:

$$\Delta(x + y) = k \cdot \Delta t \cdot [c - (x + y)].$$

Aus den beiden Differentialgleichungen:

$$dx/dt = k_1 \cdot (c - x - y) \text{ und } dy/dt = k_2 \cdot x$$

erhält man, wie man leicht nachrechnen kann, für

$$x = \frac{c \cdot k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (3)$$

$$y = c - \frac{c \cdot k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{c \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} \quad (4)$$

und für

$$x + y = z = c \cdot (1 - e^{-k_1 t}). \quad (5)$$

²⁾ Wadano, Trogus u. Hess, B. 67, 174 [1934].

Dieselben Lösungen findet man in einigen Fällen bei der radioaktiven Umwandlung. Sie geben die Verhältnisse bei der Folge zweier monomolekularer Reaktionen wieder. Daß dabei das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten von ausschlaggebender Bedeutung für den Charakter des Reaktionsablaufes sein muß, ist klar ersichtlich.

Nimmt man, was den Versuchsbedingungen bei der Auflösung eines etwa 80-gliedrigen Polyoxymethylen-Dihydrates in einer Lösung von $p_H = 1.9$ entspricht, für die beiden Konstanten das Verhältnis $k_1/k_2 = 0.007/0.05$, so erhält man für x , y und z die Werte in Tab. 1 (Kurven Fig. 1).

	Zeit	x	y	z
1	10	0.053	0.015	0.068
2	20	0.082	0.049	0.131
3	30	0.096	0.093	0.189
4	53.6	0.099	0.213	0.312
5	100	0.080	0.424	0.504
6	200	0.032	0.713	0.745
7	300	0.020	0.860	0.880
8	400	0.009	0.930	0.939

In den bisherigen Mitteilungen wurde die Lösungsgeschwindigkeit der Polyoxymethylen-Dihydrate immer durch die z -Kurve erfaßt.

In den Polyoxymethylen-dimethyläthern besitzt man nun diejenigen Körper, die es gestatten, mit der bisher angewendeten Methode einen Einblick in die Einzelvorgänge zu erlangen. Es besteht hier die Möglichkeit, die Kurven für y und $x + y$ zu bestimmen. Trifft also der vermutete Mechanismus zu, dann müssen die erhaltenen Kurven analog zu den oben berechneten verlaufen.

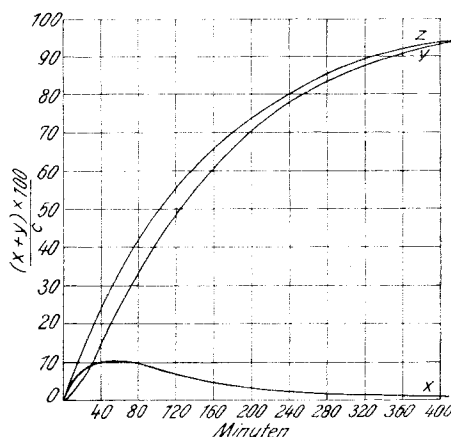


Fig. 1.

Bekanntlich werden die Dimethyläther durch Alkali nicht angegriffen. Auf Grund dieser Tatsache kann folgende Versuchsanordnung getroffen werden: In den üblichen Kolben³⁾ wird eine Aufschlammung von Dimethyläthern in etwa 30-proz. Schwefelsäure im Thermostaten bei 30° geschüttelt. In gewissen Abständen muß zu gleicher Zeit ein Teil durch einen A_1 -Gooch filtriert und ein anderer Teil (genau 25 ccm) unter Kühlung in einen 100-ccm-Meßkolben mit starker Kalilauge pipettiert werden. Nach Auffüllen bis zur Marke werden 25 ccm davon mit Jodlösung versetzt und nach $\frac{1}{2}$ Stde. das nicht verbrauchte Jod mit Thiosulfat rücktitriert. Die erste Probe muß dagegen noch ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. stehen bleiben. Dann sind durch die Schwefelsäure sicherlich alle gelösten Ketten depolymerisiert worden. Jetzt wird auch hier nach Romijn der Formaldehyd bestimmt. Aus der ersten Probe erhält man also, wie bisher bei den Di-

³⁾ B. 69, 2147 [1936].

hydraten, die Gesamtmenge gelöster zerfallener und unzerfallener Ketten zur Zeit t , während im anderen Fall die Depolymerisation schon gelöster Ketten durch die Kalilauge sofort unterbrochen wird. Man bestimmt daher nur die gelösten zerfallenen Ketten. Einen deutlichen Unterschied zwischen beiden Messungen wird man aber nur dann feststellen können, wenn die untersuchte Substanz in Wasser noch ein praktisch feststellbares Löslichkeitsprodukt besitzt.

In den bisherigen Versuchen ist ein sorgfältig gereinigter, besonders von Dihydraten und Halbhydraten freier Polyoxymethylen-dimethyläther verwendet worden (Schmp. 135°, Polymerisationsgrad 20—25). In Tab. 2 sind die Werte einer Versuchsreihe zusammengestellt. Die daraus erhaltenen Kurven zeigen einen der Fig. 1 entsprechenden Verlauf.

Tabelle 2.

	Zeit	y (gef.)	x + y (gef.)	x (ber.)
1	19	2.83	6.43	3.61
2	38	7.83	12.51	4.68
3	60	15.21	20.21	4.90
4	89	25.82	28.20	2.40
5	120	37.10	39.20	2.10
6	178	53.28	54.80	1.60
7	259	68.61	70.20	1.60
8	341	78.52	78.81	0.30

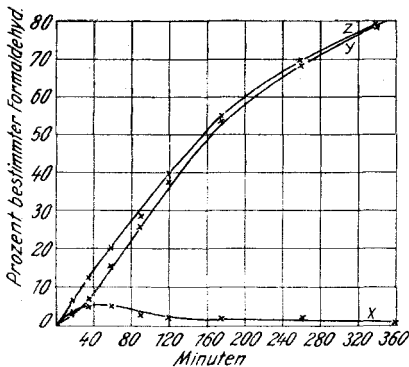


Fig. 2.

Damit scheint eindeutig bewiesen, daß der Auflösungsprozess bei den Polyoxymethylen-Dimethyläthern tatsächlich nach dem oben aufgestellten Schema verläuft, und es wird erlaubt sein, auf analoge Verhältnisse bei den Dihydraten zu schließen. Zur genaueren Untersuchung ist beabsichtigt, eine Reihe weiterer Produkte herzustellen, die sich auf Grund der Kettenlänge in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Durch fallweise Veränderung der Größen von k_1 und k_2 wird man dann noch weiteren Einblick in den Auflösungsmechanismus bekommen.

Die Versuche und Bestimmungen sind von Hrn. A. Fleischmann ausgeführt worden.