

material sagen kann. Unsere Untersuchungen zeigen jedenfalls bei manchen Fetten eine deutliche Diskrepanz zwischen „Persäure-Zahl“ und Jod-Zahl, während wieder bei anderen Fetten diese Werte sehr gut übereinstimmen¹³⁾. Hieraus ist zu schließen, daß, wenn man von der Möglichkeit einer Substitution durch das Halogen absieht¹⁴⁾, Leinöl, Mohnöl und Sesamöl Doppelbindungen enthalten, die wohl auf Halogenaddition, nicht aber auf Persäureoxydation ansprechen.

297. J. Löbering und A. Fleischmann: Die Kinetik polymerer Aldehyde, VII. Mitteil.: Die Verseifungsgeschwindigkeit der Formaldehydacetale.

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

(Eingegangen am 14. Juli 1937.)

In der IV. Mitteil.¹⁾ wurde gezeigt, daß der Gesamtablauf des Auflösungsmechanismus der festen Polyoxymethylen-dimethyläther als Folgereaktion zweier monomolekularer Prozesse aufgefaßt werden kann. Die vornehmlichste Aufgabe, die dieser Erkenntnis entspringt, ist ein umfangreiches Studium des zweiten Prozesses, durch den die gelösten Ketten abgebaut werden. Erst wenn man sich eine möglichst lückenlose Kenntnis aller in Lösung stattfindenden Vorgänge verschafft hat, wird man den Mechanismus des Gesamtablaufs bei der Lösung fester Polymerer befriedigend beschreiben können. Die Depolymerisationsreaktion ist in letzter Zeit zweimal untersucht worden²⁾. Es wurde die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsverschiebung bei der Verdünnung konzentrierter Formaldehyd-Lösungen gemessen. Bei der Sammlung des in der vorliegenden Arbeit zusammengestellten Versuchsmaterials, das diesmal ausschließlich Äther des polymeren Formaldehyds erfaßt, wurden besonders drei Gesichtspunkte berücksichtigt:

1) Temperatur-Abhängigkeit der Depolymerisationsreaktion. In der Arbeit von M. Wadano, C. Trogus und K. Hess³⁾ sind Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen angegeben. Daraus konnte ein Temperatur-Koeffizient von $2.7 \text{ je } 10^0$ extrapoliert werden. Am Lösungsvorgang fester Polyoxymethylene, welcher von dem einen von uns⁴⁾ bei vier verschiedenen Temperaturen und über einen Bereich von 16^0 untersucht worden war, mußte festgestellt werden, daß die Temperatur-Abhängigkeit nicht durch die Arrheniussche Formel beschrieben werden kann. Der Koeffizient wurde mit steigender Temperatur größer. Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob diese Anomalie durch den Übergang

¹³⁾ Im Gegensatz hierzu fand Smit (l. c.), daß auch bei Leinöl, Sojaöl u. a. die verbrauchten Pcessigsäuremengen den Jodzahlen nach Wijs entsprachen. Bei diesen Versuchen waren aber die Reaktionsbedingungen ganz andere als bei uns, z. B. wird der durchaus nicht indifferente Eisessig als Lösungsmittel benutzt. Weiter ist ein Vergleich mit unseren Werten schon deshalb nicht möglich, weil die Jodzahl nach der Methode von Wijs bestimmt wurde, während wir das Kaufmannsche Verfahren benutzten.

¹⁴⁾ s. Anm. 9.

¹⁾ B. **70**, 967 [1937].

²⁾ M. Wadano, C. Trogus u. K. Hess, B. **67**, 174 [1934]; A. Skrabal u. R. Leutner, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 [1937].

³⁾ s. a. a. O.

⁴⁾ J. Löbering, B. **69**, 1844 [1936].

vom festen in den gelösten Zustand hervorgerufen wird, oder ob sie schon bei der Reaktion in wäßriger Lösung vorliegt. Aus den beiden Messungen von Wadano, Trogus und Hess konnte in dieser Hinsicht nichts geschlossen werden. Es sind deshalb hier bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen die Änderungen der betreffenden Konstanten festgestellt worden. Danach kann die Temperaturabhängigkeit der Depolymerisierung in Lösung, wie später gezeigt werden wird, nach der Formel: $\log k = -A/T + B$ durch eine Gerade wiedergegeben werden.

2) Einfluß der Endgruppen. Oft können die mit analytischen Mitteln kaum mehr festzustellenden Endgruppen ganz ausgeprägte chemische und physikalische Eigenschaften hervorrufen. Der acetalartige Charakter bleibt bis in die höchsten Glieder der Polyoxymethylen-dimethyläther vollkommen erhalten, obwohl sich doch die C—O—C-Bindungen in der Mitte einer solchen Kette in ihren Energien kaum von denen eines Polyoxymethylen-dihydrates unterscheiden können. Dies drängt zur Annahme, daß diesen Endgruppen eine ungeheure Bedeutung zukommt. Die sauren Verseifungskonstanten der hier untersuchten Anfangsglieder Methylal, Äthylal und Propylal werden durch sie maßgebend beeinflusst. In einer späteren Arbeit sollen die hier erhaltenen Werte mit den Auflösungsgeschwindigkeiten der entsprechenden festen Polymeren verglichen werden. Bei dieser Gegenüberstellung wird sich erweisen, inwieweit der Einfluß der Endgruppen beim Gesamtprozeß erhalten bleibt.

3) Der Stufenmechanismus beim Abbau. Ein trimeres Molekül wird bei irreversiblen Abbau über das Dimere in monomeren Formaldehyd zerfallen. Die nähere Untersuchung dieses Reaktionsschemas ist auch von A. Skrabal in der oben zitierten Arbeit gefordert worden. Die von uns im folgenden behandelten Produkte mit ätherartigen Endgruppen haben gegenüber den bisher untersuchten Hydraten den Vorteil, daß sie infolge ihrer Beständigkeit in Alkali analytisch gut zu bearbeiten sind, und daß außerdem die Konstanten der angenommenen einzelnen Stufen sich bestimmt sehr stark unterscheiden.

Unsere Versuchsergebnisse sind zunächst einmal ordnend zusammengestellt und, wenn möglich, mit früheren Messungen anderer Autoren verglichen worden.

Beschreibung der Versuche

(von A. Fleischmann).

Die Messung der hier betrachteten Zerfallsgeschwindigkeiten beruht auf der Feststellung der Zeitabhängigkeit pseudomonomolekularer „Bruttoreaktionen“, bei denen der eine der Reaktionsteilnehmer in großem Überschuß ist. Der Fortschritt der Reaktion wird durch Bestimmung des jeweils abgespaltenen Formaldehyds festgestellt. Sie erfolgte nach der Sulfitmethode von Lemme⁵⁾ (verbessert durch Skrabal⁶⁾). Der Aldehyd reagiert mit dem zugegebenen Sulfit unter Bildung von Formaldehyd-natriumbisulfit, indes das Acetal unverändert in Lösung bleibt. Die dabei entstehende Menge Natronlauge ist ein Maß für den abgespaltenen Aldehyd.

Zur Messung wurde die abgewogene Menge des Acetals in einen Kolben mit 50 ccm verdünnter Säure gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurden 5 ccm herauspipettiert und

⁵⁾ Chem.-Ztg. **27**, 896 [1903].

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. **111**, 99 [1924].

in soviel Lauge gegeben, als zur Neutralisation der Katalysatorsäure (5-proz. Schwefelsäure) notwendig war. Dadurch kam die Hydrolyse zum Stillstand; es wurde genau auf den Neutralpunkt eingestellt, anschließend mit Sulfit versetzt und die gebildete Lauge mit Salzsäure titriert. Indicator Thymolsulphonphthalein mit Umschlagsintervall bei pH 8.0—9.6 (grünblau).

I) Methylal⁷⁾.

Die Konstanten sind aus den Meßergebnissen nach der allgemeinen Formel für

$$k' = \frac{1}{(t_2 - t_1) \cdot 0.4343} \cdot \log \frac{a - x_2}{a - x_1}$$

unter Kombination der Werte I und II, II und III usw. errechnet worden. Nach Division von k' durch die Konzentration der Katalysatorsäure erhält man die „saure Verseifungskonstante“ k_s . Im folgenden ist für drei verschiedene Temperaturen je eine Meßreihe angeführt.

	$t_2 - t_1$	ccm HCl	% CH_2O	k
1) Temperatur: 10 ⁰	60	0.11	6.2	0.970×10^{-3}
$k_m = 0.983 \times 10^{-3}$	150	0.25	14.0	0.985
$k_s = 0.5575 \times 10^{-3}$	300	0.46	26.8	0.995
	448	0.63	36.0	0.979
	715	0.90	50.6	0.984
		1.78	100.0	
2) Temperatur: 20 ⁰	45	0.54	13.5	2.227×10^{-3}
$k_m = 2.157 \times 10^{-3}$	130	1.15	28.5	2.015
$k_s = 1.222 \times 10^{-3}$	270	1.85	46.0	2.003
	438.5	2.46	61.5	2.355
	716	3.20	80.0	2.187
		4.02	100.0	
3) Temperatur: 30 ⁰ .	40	1.28	25.4	5.203×10^{-3}
$k_m = 5.309 \times 10^{-3}$	122.5	2.75	50.0	5.490
$k_s = 3.01 \times 10^{-3}$	245	4.06	74.5	5.450
	436	4.97	91.0	5.400
	710.5	5.46	100.0	

II) Äthylal.

Die Herstellung erfolgte nach E. Fischer u. G. Giebe⁸⁾, Sdp. 87⁰. Gesamtbestimmung an Formaldehyd: 99.8, 99.6, 99.8% der ber. Menge.

	$t_2 - t_1$	ccm HCl	% CH_2O	k
1) Temperatur: 10 ⁰ .	20	0.42	6.56	0.259×10^{-3}
$k_m = 0.227 \times 10^{-3}$	45	0.80	12.5	0.204
$k_s = 0.129 \times 10^{-3}$	70	1.14	17.8	0.223
	100	1.43	22.4	0.220
	145	1.91	29.8	0.216
	207	2.47	38.6	0.226
	325	3.40	53.0	0.240
	386	3.80	59.4	0.227
		6.40	100.0	

⁷⁾ Über die Darstellung des Methylals s. J. Löbering u. A. Fleischmann, B. **70**, 1680 [1937].

⁸⁾ B. **30**, 3053 [1897].

	t_2-t_1	ccm HCl	% CH ₂ O	k
2) Temperatur: 20 ⁰ .	15	0.87	16.0	0.958×10^{-2}
$k_m = 0.950 \times 10^{-2}$	29.5	1.47	27.0	0.949
$k_s = 0.540 \times 10^{-2}$	50	2.19	40.0	0.972
	95	3.30	61.2	0.925
	135	3.95	73.2	0.946
	174	4.40	81.5	0.951
		5.40	100.0	
3) Temperatur: 30 ⁰ .	9.5	1.64	33.0	4.02×10^{-2}
$k_m = 3.77 \times 10^{-3}$	25	3.24	64.0	3.60
$k_s = 2.14 \times 10^{-3}$	40	4.04	79.0	3.74
	55	4.48	88.0	3.72
	76	4.80	94.5	3.78
	108	4.98	98.0	
	146	5.04	99.0	
		5.08	100.0	

III) Propylal.

Die Darstellung des *iso*-Propylformals erfolgte auf dieselbe Weise wie beim Äthylal. Es ist eine Flüssigkeit von fruchtähnlichem Geruch, die etwas schwerer in Wasser löslich ist als die voranstehenden Produkte. Sdp. 81⁰. Gesamtbestimmung: 101.2, 102.1, 100.8% des ber. Formaldehyd-Gehaltes. Wegen dieses etwas zu hohen Wertes kann für absolute Reinheit des Produktes nicht eingestanden werden.

Temperatur	21.8 ⁰	26.0 ⁰	32.0 ⁰
k_s	2.56×10^{-2} ^{a)}	5.20×10^{-2}	1.42×10^{-1}

IV. Dioxymethylen-dimethyläther¹⁰⁾.

Temperatur	10 ⁰	20 ⁰	30 ⁰
k_s	8.296×10^{-3}	1.153×10^{-1}	1.684×10^{-1}

V. Polyoxymethylen-dimethyläther (Durchschnitts-Polymerisationsgrad 2—4).

Um möglichst rasch eine größere Menge der niedrigen Glieder dieser polymerhomologen Reihe zu erhalten, wurde so verfahren: Zu 100 ccm einer reinen 30-proz. Formaldehyd-Lösung wurden 20 ccm Methylalkohol gegeben und dann mit 25 ccm konz. Schwefelsäure unter Biskühlung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde kurze Zeit stehengelassen, mit Benzol versetzt, in einer Schüttelbirne 2 bis 3 Stdn. geschüttelt und die beiden Schichten wieder getrennt. Die Benzol-Lösung wurde mit Kalilauge einigemal kräftig geschüttelt, um die darin gelösten Polyoxymethylen-Dihydrate zu entfernen, von der Lauge getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Benzol wurde im Vak. abgedampft, wobei ein farbloses Öl zurückblieb. Je nach den Versuchsbedingungen erhielt man so Produkte vom Polymerisationsgrad 2—4. Aus den Gesamtbestimmungen konnte der Polymerisationsgrad errechnet werden. Die erhaltenen Öle sind Mischungen von Di-, Tri- und Tetrameren in verschiedener Zusammensetzung. Es wird später darauf eingegangen werden, inwieweit es erlaubt ist, Verseifungsgeschwindigkeiten an derartigen Produkten zu messen und daraus Konstanten zu errechnen, die in den hier angestellten Betrachtungen verwertet werden sollen.

Produkt A. Polymerisationsgrad: 2.27, Temperatur: 20⁰, k_s : 4.36×10^{-3} .

Produkt B. Polymerisationsgrad: 2.80, Temperatur: 20⁰, k_s : 3.69×10^{-3} .

Produkt C. Polymerisationsgrad: 3.38, Temperatur: 20⁰, k_s : 2.68×10^{-3} .

⁹⁾ Zwecks Platzersparnis sind im folgenden nur noch die Temperaturen und der Mittelwert der sauren Verseifungskonstanten angegeben. Sie sind den Ergebnissen der Dissertat. von A. Fleischmann (Innsbruck 1937) entnommen.

¹⁰⁾ Darst. B. 70, 1682 [1937].

Auswertung der Versuchsergebnisse.

Wie die Zusammenstellung unserer Ergebnisse mit denjenigen anderer Autoren zeigt, stimmen fast alle bisher gefundenen Konstanten sehr schön überein.

Methylal, $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$.

T	k_s	Autor
10°	0.557×10^{-3}	Löbering u. Fleischmann
14—17°	0.740	Delépine ¹¹⁾
20°	1.222	A. Skrabal u. A. Schiffer ¹²⁾
25°	1.53	Löbering u. Fleischmann
25°	1.87	M. H. Palomaa u. A. Salonen ¹³⁾
30°	3.01	Löbering u. Fleischmann
35°	8.53	M. H. Palomaa u. A. Salonen

Äthylal, $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

T	k_s	Autor
10°	0.129×10^{-2}	Löbering u. Fleischmann
20°	0.540	Löbering u. Fleischmann
25°	0.936	A. Skrabal u. A. Schiffer ¹²⁾
25°	1.090	M. H. Palomaa u. A. Salonen ¹³⁾
30°	2.14	Löbering u. Fleischmann
35°	3.87	M. H. Palomaa u. A. Salonen ¹³⁾

iso-Propylal, $\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2$.

T	k_s
21.8°	2.56×10^{-2}
26.0°	5.20
32.0°	1.42×10^{-1}

Bei der Gültigkeit der einfachen Arrheniusschen Formel für die Temperaturabhängigkeit muß sich nach $\log k = A/T + B$ aus den erhaltenen Werten eine Gerade ergeben. In den Fig. 1—3 sieht man, daß dies der Fall ist und daß außerdem auch die früheren Messungen in diese Gerade hineinfallen.

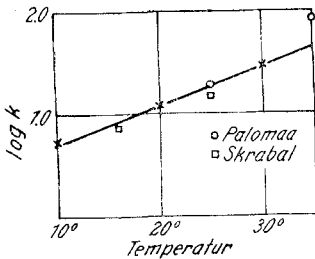


Fig. 1.

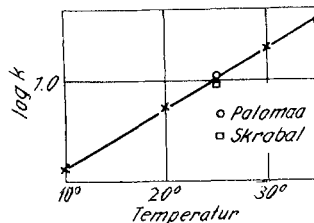


Fig. 2.

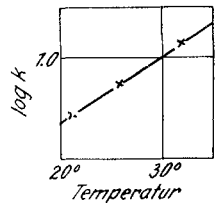


Fig. 3.

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France **25**, 346, 364 [1901].

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. **99**, 290 [1921].

¹³⁾ B. **67**, 424 [1934].

Eine Ausnahme macht der Wert für Methylal bei 35° von Palomaa und Salonen. Eine Tatsache, die durchaus zu erwarten war; denn da nach unserer Meinung das Methylal, das man auf Grund der üblichen Darstellungsmethoden erhält, ein azeotropes Gemisch mit Methylalkohol ist, mußte bei der Meßweise der beiden Autoren eine derartige Unreinheit u. U. stark in Erscheinung treten. Bei der üblichen titrimetrischen Analyse dagegen ist beigemengter Methylalkohol durchaus als „gutartige“ Verunreinigung zu werten. Es errechnen sich für die Temperaturkoeffizienten K_{T+10}/K_T der drei Produkte folgende Werte:

	K_{20}/K_{10}	K_{30}/K_{20}	K_{T+10}/K_T
Methylal	2.20	2.46	2.33
Äthylal	4.19	3.96	4.08
<i>iso</i> -Propylal		$K_{32}/K_{21.8}$	K_{T+10}/K_T
		5.55	5.53

Mit Vergrößerung des Alkylrestes steigt demnach der Temperaturkoeffizient. Bei höheren Temperaturen werden sich also die Geschwindigkeiten der einzelnen Formale stärker unterscheiden. Skrabal hat z. B. bei 25° eine 6-mal so rasche Verseifung des Äthylal gegenüber dem Methylal gefunden. Bei 10° ist sie nur noch etwa doppelt so schnell. Bei 25° intrapoliert man für das *iso*-Propylal für $k_s = 4.5 \times 10^{-2}$, also eine 5-fache Geschwindigkeit gegenüber dem Äthylal und die 30-fache des Methylals. Der Quotient schrumpft bei 10° für Propylal/Äthylal auf 3 und für Propylal/Methylal auf 7.2 zusammen. Bei tiefen Temperaturen nähern sich also naturgemäß die Verseifungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Acetale.

Da man bei diesen Produkten einen stufenweisen Verlauf der Gesamtreaktion annehmen muß, wird sich der festgestellte Temperaturkoeffizient ebenfalls aus zwei einzelnen zusammensetzen. Zunächst entsteht unter Lösung einer Vollacetal-Bindung ein Molekül Alkohol und ein Molekül Halbacetal, das sofort wieder — vielleicht infolge eines intramolekularen sehr raschen Vorganges — in Formaldehyd und ein zweites Molekül Alkohol zerfällt. Die Koeffizienten dieser zwei Reaktionsstufen müssen offenbar beide dem Arrheniusschen Gesetz gehorchen.

Schon daraus kann man schließen, daß die Temperaturabhängigkeit des dimeren Produktes durch dieselbe einfache Formel beschrieben werden kann. Der Dioxymethylen-dimethyläther muß nach folgendem Schema zerfallen:

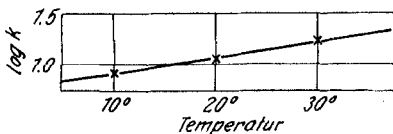
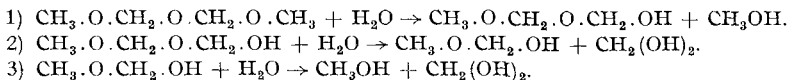


Fig. 4.

Da diese drei Stufen gegenüber den beiden beim Acetalzerfall in ihrem Charakter gleich geblieben sind, wird auch der Summenkoeffizient vom gleichen einfachen Gesetz bestimmt werden. Fig. 4 bestätigt diese Vermutung.

Dioxymethylen-dimethyläther CH ₃ .O.CH ₂ .O.CH ₂ .O.CH ₃	K ₂₀ /K ₁₀ 1.40	K ₃₀ /K ₂₀ 1.61	K _{T+10} /K _T 1.50
---	--	--	---

Überraschend ist hier die Kleinheit des Koeffizienten. Offenbar ist also die Temperaturabhängigkeit der ersten Stufe, welche hier nur noch zu 1/3 ins Gewicht fällt, weitaus größer als die der zweiten und dritten.

Ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion ist nach dem Gesetz der Folgereaktionen der am langsamsten verlaufende Prozeß, hier also der erste Schritt. Aus den vorangehenden Betrachtungen über die verschiedenen Acetale kann man erkennen, wie die erste Stufe mit steigender Temperatur immer mehr an Einfluß auf den Gesamt Ablauf gewinnt. Bei den Polymerisationsprodukten wird aber dieser Temperatureinfluß von Stufe zu Stufe, also mit steigendem Polymerisationsgrad zurückgedrängt werden, bis er schließlich einen Endwert erreicht. Von welcher Kettenlänge an er diesem Endwert schon beträchtlich nahekommt, kann noch nicht gesagt werden.

Äußerst wichtig ist ferner, daß die Arrheniussche Formel auf die Temperaturabhängigkeit des Auflösungsprozesses fester Polymerer (Fig. 5) nicht mehr angewendet werden kann. Da aber andererseits gelöste Ketten dem Gesetz gehorchen, wird der Teilkoeffizient des reinen physikalischen Auflösungsprozesses dafür verantwortlich zu machen sein.

Für diese Abhängigkeit paßt keine der üblichen Formeln. Nur die Beziehung von A. V. Harcourt und W. Esson¹⁴⁾ $\ln k = B \times \ln T + J$ gibt bei Temperaturen über 25° annähernd ähnliche Werte für k. Darauf wird erst später, wenn in dieser Richtung noch mehr Material vorhanden ist, eingegangen werden können.

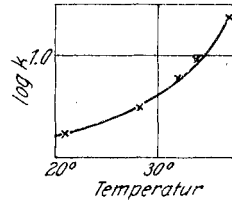


Fig. 5.

Zum Schluß seien noch die Geschwindigkeitskonstanten der Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe der Dimethyläther zusammengestellt (T = 20°).

Polym.-Grad	1	2	2.27	2.80	3.38
k _s	1.222 × 10 ⁻³	1.153 × 10 ⁻¹	4.36 × 10 ⁻³	3.69 × 10 ⁻³	2.68 × 10 ⁻³

Es fällt sofort auf, daß das Methylal am langsamsten zerfällt und das Dimere die größte Verseifungskonstante besitzt. Die Endgruppe verliert also zunächst sprunghaft an Einfluß auf die Gesamtreaktion. Mit steigendem Polymerisationsgrad machen sich dann andere Einflüsse geltend, die eine stetige Herabsetzung der Depolymerisationsgeschwindigkeit mit steigender Kettenlänge bewirken.

Auf diese Verhältnisse wird in einer folgenden Abhandlung näher eingegangen werden.

¹⁴⁾ s. auch A. Skrabal, Monatsh. Chem. **63**, 24 [1933].