

Fraktion II.

2.442, 1.970 mg Sbst.: 10.37, 8.44 ccm $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat. Gef. OCH_3 43.92, 44.30.

0.4455 g Sbst. in warmem Wasser gelöst, dann abgekühlt. Kaltverbrauch: 2.00 ccm n_{10} -NaOH; in der Wärme bis 18.50 ccm weitertitriert wie ein Lacton, dann mit insgesamt 45 ccm Lauge überalkalisiert und nach 19 Stdn. (Zimmertemperatur) mit 6.90 ccm n_{10} -Schwefelsäure zurücktitriert. Der Gesamtverbrauch von 38.10 ccm Lauge entspricht einem Mol.-Gew. von 234.

3.525 g Sirup in Methylalkohol nahmen katalytisch in 15 Stdn. 180 ccm (red.) Wasserstoff auf. Das daraus errechnete scheinbare Mol.-Gew. von 440 weist darauf hin, daß etwa jedes zweite Molekül eine Doppelbindung besitzt. 0.8 g Sirup werden wie bei Fraktion I verseift und ergeben einen rötlichen, ziemlich harten, hygroskopischen Sirup.

9.975, 4.560 mg Sbst.: 26.78, 12.48 ccm $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat. Gef. OCH_3 27.76, 28.02.

0.4847 g Sbst. verbr. kalt 24.00 ccm n_{10} -NaOH, in der Wärme bis 37.6 ccm, dann mit insgesamt 50 ccm Lauge überalkalisiert. Nach 20-stdg. Stehenlassen in der Kälte wurde mit 5.40 ccm n_{10} - H_2SO_4 zurücktitriert. Der Gesamtverbrauch an Alkali entspricht mit 44.60 ccm einem Mol.-Gew. von 218.

Der Rest des Sirups der Fraktion II (unverseift) wird mit demselben Volumen absol. Äther überschichtet. Es beginnt bald die Abscheidung kleiner, dünner farbloser Nadelchen. Nach einigen Tagen werden sie von der Mutterlauge abgetrennt, mit absol. Äther gewaschen und getrocknet. Es sind 50 mg vom Schmp. 212° . Durch Umkrystallisieren aus Essigester wird der Schmp. bis 215° gebracht. Die Substanz (in Pyridin gelöst) ist opt. inaktiv.

4.105 mg Sbst.: 7.850 mg CO_2 , 1.68 mg H_2O . — 3.114 mg Sbst.: 10.13 ccm $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ (184.06, Formel XVII). Ber. C 52.16, H 4.38, $(\text{OCH}_3)_2$ 33.71.

Gef. „ 52.15, „ 4.58, „ 33.64.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung krystallisiert nach längerem Stehenlassen und teilweisem Verdunsten des Äthers eine kleine Menge des ungesättigten Lacton-Esters (II) in derben, farblosen Krystallen, die bei 87° schmelzen und im Gemisch mit dem zu Anfang gewonnenen Lacton-Ester keine Depression ergeben.

408. Karl Philipp Jung und Joachim Löbering: Die Kinetik polymerer Aldehyde, IX. Mittel.¹⁾: Die Bruttokonstante des Auflösungsvorganges fester Polyoxymethylene.

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1937.)

In der I. und II. Mittel.²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß in bestimmten Fällen die Konstanten 1. Ordnung einen Gang zeigen. Gerade diese Abweichung gibt uns aber ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand, einen weiteren Einblick in den Mechanismus des Auflösungsvorganges der Polyoxymethylene zu erhalten. Aus diesem Grunde mußte eine möglichst große Reihe ver-

¹⁾ VIII. Mittel., B. 70, 2331 [1937].

²⁾ I.: B. 69, 1844 [1936]; II.: B. 69, 2194 [1936].

schiedenartigster Produkte auf ihre Lösungsgeschwindigkeit untersucht werden; besonders, da wir schon früher beobachtet hatten, daß die Unregelmäßigkeiten bei der Konstanten-Ausrechnung nur in bestimmten Fällen auftraten. Weil nach den bisherigen Ergebnissen³⁾ anzunehmen war, daß der zweite Teilvorgang der hier vorliegenden Folgereaktion, die Depolymerisation in Lösung, durchwegs monomolekular verläuft, lag die Vermutung nahe, daß der dieser Reaktion vorgelagerte physikalische Auflösungsprozeß für den beobachteten Gang verantwortlich zu machen sei. So wurde also das vorliegende Material hauptsächlich gesammelt, um eine Bestätigung dieser Anschauung zu erhalten, was, wie wir annehmen, geglückt ist. Damit erhält gleichzeitig die von dem einen von uns in der III. Mitteil.⁴⁾ vorgeschlagene Betrachtungsweise des Auflösungs Vorganges eine weitere Stütze. Seine genaue Kenntnis ist aber unerlässlich für das Studium des invertierten Prozesses bei der Bildung polymerer Aldehyde.

1) Normaler und anomaler Verlauf bei der Auflösung.

Zunächst seien die Verhältnisse an drei typischen Fällen aufgezeigt. Fig. 1 gibt die Auflösungsgeschwindigkeit eines Polyoxymethylen-dihydrates

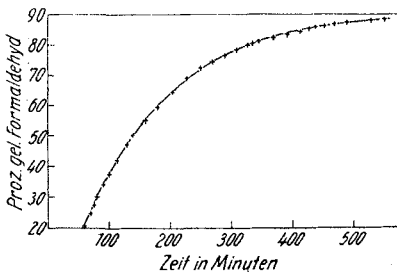


Fig. 1.

(Formaldehydgehalt 90.19%) wieder. Nach einer Induktionsperiode (etwa 10% der Zeit des Gesamtablaufes) klingt der Vorgang exponentiell ab. Die Ausrechnung von Konstanten nach der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung ist deshalb möglich. Ihre Genauigkeit ist durch die in Betracht kommenden Versuchsbedingungen begrenzt, die Reproduzierbarkeit aber schon bei Erhalt einer einzigen Kurve innerhalb einer Meßreihe gegeben. Bekanntlich²⁾

werden gewogene Mengen in eigens zu dem Zweck hergestellten Schliffkolben im Lösungsmittel (verdünnte Säuren bzw. Alkalien) aufgeschlämmt und im Thermostaten geschüttelt. Nach bestimmten Zeiten wird der in Lösung gegangene Formaldehyd in den einzelnen Kolben maßanalytisch (Romijn, Lemme) ermittelt. Jeder in die Kurve fallende Wert beweist also die Reproduzierbarkeit des Vorganges. Zum Vergleich zu den später angeführten Messungen sind in Sp. 4 der Tab. 1 Werte, die nach der nullten Ordnung errechnet wurden ($k_0 = (x_2 - x_1)/(t_2 - t_1)$), angegeben. k_0 ist inkonstant. Schon hier sind aber in der ersten Hälfte des Auflösungs Vorganges die k_1 -Werte deutlich im Durchschnitt etwas niedriger.

Im zweiten Fall (Fig. 2) bei Produkt B tritt diese Erscheinung bedeutend stärker hervor. Die nach der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung berechneten Werte sind bereits teilweise inkonstant. Zwischen Messung 1 und 17 wachsen sie von 0.7017×10^{-3} stetig auf 3.211×10^{-3} , um von da bis zum Schluß annähernd konstant zu bleiben (s. a. Fig. 3). Wie man schon aus dem Kurvenbild sehen kann, ist es hier möglich, für die erste Periode des Ablaufes nach

³⁾ IV. Mitteil.: B. 70, 967 [1937]; A. Skrabal u. R. Leutner, Österr. Chemiker-Ztg. 45, 235 [1937].

⁴⁾ B. 70, 665 [1937].

Tabelle 1.
Produkt A. Gesamtbestimmung: 90.19% Formaldehyd.

	t	x	k_0	$k_1 \times 10^3$
1	60	20.70	—	—
2	70	24.70	0.400	5.987
3	75	27.60	0.580	6.966
4	80	30.00	0.480	6.966
5	91	34.00	0.410	6.698
6	100	37.70	0.356	7.068
7	113	42.10	0.340	6.553
8	130	47.40	0.310	6.908
9	139	50.15	0.275	7.420
10	159	55.60	0.268	7.253
11	178	59.98	0.230	7.152
12	202	64.80	0.204	7.291
13	226	69.10	0.179	7.675
14	249	72.45	0.145	7.508
15	269	74.80	0.117	7.138
16	290	76.90	0.100	7.017
17	309	78.68	0.095	7.514
18	326	80.09	0.082	7.738
19	334	80.70	0.075	7.700
20	345	81.30	0.055	7.642
21	368	82.70	0.061	7.408
22	392	83.90	0.050	7.292
23	413	84.90	0.047	8.040
24	428	85.50	0.040	7.983
25	439	86.00	—	—
26	451	86.40	—	—
27	469	87.00	—	—
28	488	87.50	—	—
29	530	88.10	—	—
30	551	88.60	—	—

für t_∞ : $x = 90.1, 90.34, 90.18, 90.11, 90.12$; $x_m = 90.19$.

Ausrechnung nach nullter Ordnung: stark fallende Werte.

Ausrechnung nach erster Ordnung:

$k_m = 7.0424 \times 10^{-3}$ (über ganze Reaktionsdauer);
mittlere Abweichung vom Mittel: 3.33×10^{-4} (4.75 %).

$k_{m_1} = 6.735 \times 10^{-3}$ (Messung 1—8);
mittlere Abweichung vom Mittel: 2.76×10^{-4} (4.1 %);
mittlerer Fehler des Mittels: 1.425×10^{-4} (2.1 %);
mittlerer Fehler der Einzelmessung: 3.454×10^{-4} (5.1 %).

$k_{m_2} = 7.3497 \times 10^{-3}$ (Messung 9—22);
mittlere Abweichung vom Mittel: 2.43×10^{-4} (3.3 %);
mittlerer Fehler des Mittels: 8.366×10^{-5} (1.14 %);
mittlerer Fehler der Einzelmessung: 3.435×10^{-4} (4.7 %).

$(x_2 - x_1)/(t_2 - t_1)$ Werte zu erhalten, die einen mittleren Fehler von 2.95% — also durchaus im Rahmen der möglichen Meßgenauigkeit — aufweisen (Tab. 2).

Der bei der Ausrechnung nach $\frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}$ beobachtete Gang ist dem-

Tabelle 2.
Produkt B. Gesamtbestimmung: 98.568 % Formaldehyd.

	t	x	$k_0 \times 10$	$k_1 \times 10^3$
1	50	1.6	—	—
2	73	1.8	8.7	0.7017
3	94	3.1	6.2	1.659
4	119	6.9	15.2	1.485
5	150	11.1	13.5	3.125
6	164	13.2	15.0	1.988
7	186	16.8	16.35	1.973
8	214	21.2	15.70	1.776
9	249	26.0	16.53	1.931
10	280	30.2	13.5	2.083
11	301	33.2	14.3	1.985
12	330	36.9	12.75	2.363
13	350	39.8	14.5	2.138
14	378	43.3	12.5	2.850
15	399	46.5	15.2	2.641
16	433	50.8	12.6	2.850
17	454	53.7	13.8	3.211
18	492	58.8	13.4	2.235
19	510	60.9	15.6	3.162
20	540	64.3	11.3	3.368
21	572	67.8	10.9	3.565
22	603	71.0	10.3	3.492
23	638	74.2	9.15	3.492
24	669	76.1	6.15	2.585
25	696	78.2	8.50	4.093
26	725	80.2	6.20	3.176
27	753	82.1	6.80	3.906
28	782	83.1	3.5	2.112
29	813	84.8	6.1	3.825
30	845	85.3	1.56	1.014
31	875	86.8	5.0	4.106
32	920	87.2	0.9	—
33	960	88.0	2.0	—
34	998	88.9	—	—

für t: $x = 98.6, 98.48, 98.62, 98.53, 98.61$; $x_m = 98.568$.

Ausrechnung nach nullter Ordnung: $k_m = 0.14402$ (Messung 4—18);

mittlere Abweichung vom Mittel: 1.108×10^{-2} (7.7%);

mittlerer Fehler des Mittels: 3.271×10^{-3} (2.95%);

mittlerer Fehler der Einzelmessung: 1.23×10^{-3} (11.1%).

Ausrechnung nach erster Ordnung: $k_m = 3.2003 \times 10^{-3}$ (Messung 20—31);

mittlere Abweichung vom Mittel: 6.73×10^{-4} (20%);

mittlerer Fehler des Mittels: 2.829×10^{-4} (8.8%);

mittlerer Fehler der Einzelmessung: 9.206×10^{-4} (29.0%).

nach damit zu erklären, daß die jeweilige Konzentration an reaktionsfähigem Produkt annähernd konstant bleibt.

Nun nimmt aber die aufgeschlammte Substanz beim Fortschreiten des Auflösungsprozesses augenscheinlich ab. Fordert aber die Konstanz von k_0 eine gleichbleibende Konzentration der umsetzungsfähigen Substanz, so wird

diese offenbar nicht durch die aufgeschlammte Menge, sondern durch den gelösten Anteil, der depolymerisiert werden muß, gegeben sein. Das bedeutet aber, daß die jeweilige Konzentration der gelösten unzerfallenen Ketten maßgebend für den Charakter der beobachteten Bruttoreaktion ist. In der IV. Mitteil. wurde gezeigt, daß diese Konzentration durch die Konstanten k_1 und k_2 des Folgeprozesses: $A \xrightarrow{k_1} Z \xrightarrow{k_2} B$ bestimmt wird. Die damit geforderte Inkonzanz von Z ist anscheinend im hier betrachteten Fall nicht gegeben. Dem Anwachsen der Umsatzvariablen Z ist aber außer dem Konstantenverhältnis k_1/k_2 in unserem Fall noch eine weitere Grenze gesetzt.

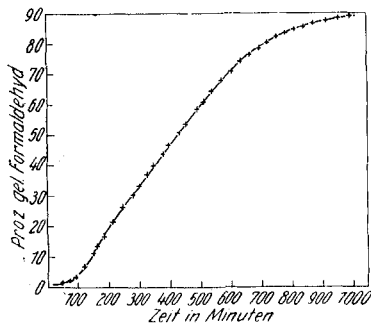


Fig. 2.

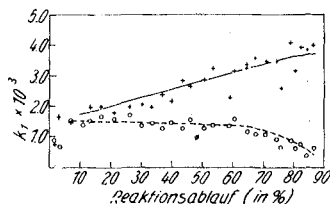
+ = k_1 , o = k_2 .

Fig. 3.

Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß das errechnete Maximum von Z infolge eines sehr kleinen Löslichkeitsproduktes der aufgeschlammten Ketten gar nicht erreicht wird. In diesem Fall ist dann die jeweilige Konzentration für die Depolymerisationsreaktion konstant durch die Sättigungskonzentration der vorhandenen Ketten gegeben. Die Auflösung weiterer Ketten wird nach Maßgabe der Wegnahme durch die Depolymerisation erfolgen. Sie ist demnach bestimmend für den Gesamtverlauf und verläuft infolge Konstanz von Z nach der nullten Ordnung.

Es erhebt sich nun die Frage, wann dies eintritt. In den Abhandlungen Skrabals über die instabilen Zwischenstoffe in der klassischen chemischen Mechanik haben wir überaus wertvolle Mittel in der Hand, die möglichen Verhältnisse eingehend zu studieren und zu verfolgen. Dabei gelangt man zur Erkenntnis, daß man mit dem obigen einfachen irreversiblen Schema nicht mehr auskommt, sobald die beobachteten anomalen Verhältnisse eintreten. Im

Rahmen dieser Arbeit soll aber nur an praktischen Beispielen gezeigt werden, unter welchen Umständen eine Konstanz von Z und damit ein zeitweiliger Verlauf nach der nullten Ordnung statthat.

Zu diesem Zweck sei an einem dritten Beispiel (Produkt C) erörtert, wie weit man bei der hier möglichen Meßgenauigkeit berechtigt ist, Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen. Um einen möglichst guten Mittelwert zu be-

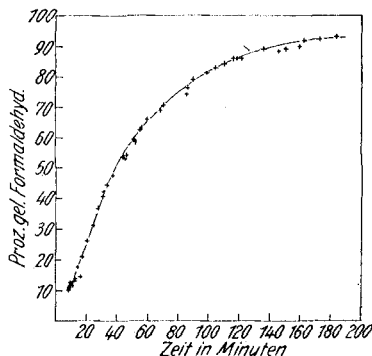


Fig. 4.

kommen, sind über das verhältnismäßig kleine Zeitintervall von etwa 180 Min. 45 Bestimmungen gemacht worden, die in Fig. 4 wiedergegeben sind.

Zunächst werden über den ganzen Bereich eine Anzahl dieser Werte herausgegriffen (Tab. 3) und aus ihnen die Konstanten berechnet.

Tabelle 3.
Produkt C. Gesamtbestimmung: 94.3 % Formaldehyd.

	t	x	k_0	$k_1 \times 10^3$
1	9	10.5
2	10	11.8	1.3	1.231
3	12	13.8	1.0	1.226
4	15	17.9	1.365	1.749
5	21	26.1	1.365	1.892
6	28	36.8	1.53	2.438
7	44	54.0	1.07	2.268
8	51	59.8	0.86	2.113
9	71	71.8	0.60	2.137
10	90	79.0	0.38	2.038
11	99	81.5	0.28	1.982
12	119	86.4	0.24	2.412
13	137	89.5	0.17	2.218
14	150	90.0	0.04	1.609

für t: x = 94.3, 94.28, 94.19, 94.38, 94.35.

Ausrechnung nach nullter Ordnung: $k_m = 1.314$ (Messung 1 -6);
mittlere Abweichung vom Mittel: 0.129 (9.8 %);
mittlerer Fehler des Mittels: 0.0839 (6.4 %);
mittlerer Fehler der Einzelmessung: 0.1875 (14.2 %).

Ausrechnung nach erster Ordnung: $k_m = 2.199 \times 10^{-2}$ (Messung 7—13);
mittlere Abweichung vom Mittel: 1.405×10^{-3} (6.4 %);
mittlerer Fehler des Mittels: 0.8108×10^{-3} (3.7 %);
mittlerer Fehler der Einzelmessung: 2.293×10^{-3} (10.4 %);

$k'_m = 1.659 \times 10^{-2}$ (ganzer Reaktionsverlauf);
mittlere Abweichung vom Mittel: 3.45×10^{-3} (20.4 %);
mittlerer Fehler des Mittels: 1.994×10^{-3} (12.0 %);
mittlerer Fehler der Einzelmessung: 4.459×10^{-3} (26.9 %).

Während der ersten Periode, welche hier wieder annähernd nullter Ordnung verläuft, ($k_0 = 1.314$) beträgt die mittlere Abweichung vom Mittelwert 9.8%. Die zweite Reaktionsperiode kann nach der ersten Ordnung berechnet werden und zeigt eine mittlere Abweichung vom Mittel von 6.4%. Diese immerhin nicht geringen Fehler werden aber bei weitem überhöht, wenn man über den ganzen Reaktionsverlauf die Konstanten nach der ersten Ordnung berechnet. Die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt dann 20.4%. Der mittlere Fehler des Konstantenmittels ist bei dieser erzwungenen Ausrechnung sogar der dreifache.

Um eine sehr große Anzahl von Messungen zu verwerten, werden zunächst die mittleren Konstanten nullter und erster Ordnung aus den Werten der Tab. 3 bestimmt. Mit ihnen wird der theoretische Kurvenverlauf gezeich-

net. Danach werden für die verschiedenen Zeiten die berechneten mit den gefundenen Werten verglichen. Es wird die mittlere Abweichung und der mittlere Fehler der provisorisch errechneten Konstanten ermittelt (Tab. 4).

Tabelle 4.

	t	x (gef.)	x (berechnet)		Abweichung	
			$k_0 = 1.314$	$k_1 = 2.199 \times 10^{-2}$	nach k_0	nach k_1
1	9.01	10.06	10.06	—	—	—
2	9.20	10.3	10.31	—	+0.01	—
3	9.00	10.5	10.05	—	-0.45	—
4	9.8	12.9	11.10	—	+1.80	—
5	10.2	11.6	11.625	—	-0.025	—
6	12.3	13.4	17.385	—	-0.985	—
7	14.3	16.1	17.015	—	-0.915	—
8	18.0	21.1	21.875	—	-0.775	—
9	12.0	13.8	13.985	—	-0.185	—
10	15	17.8	17.925	—	-0.025	—
11	10.0	11.8	11.314	—	+0.496	—
12	21.0	26.1	24.815	—	+1.285	—
13	25.2	31.3	30.335	—	+1.035	—
14	24.1	30.8	28.895	—	+1.905	—
15	28.0	36.8	34.025	—	+2.775	—
16	31.0	40.8	37.965	—	+2.835	—
17	32.1	40.2	39.425	—	+0.785	—
18	34.1	44.3	42.045	—	+2.255	—
19	38.5	47.4	47.835	—	-0.435	—
20	44.2	53.6	55.335	—	-1.735	—
21	45.8	53.1	57.435	56.675	-4.335	-3.575
22	47.0	54.1	59.015	57.645	-4.915	-3.545
23	51.0	59.5	62.955	60.745	-3.455	-1.245
24	52.0	58.6	64.269	61.785	-5.668	-3.185
25	51.0	59.8	62.955	60.745	-3.155	-1.245
26	56.0	62.4	69.545	64.255	-7.145	-1.855
27	56.1	63.2	69.665	64.320	-6.465	-1.120
28	60.5	65.8	75.445	67.535	-9.645	-1.735
29	69.8	69.0	—	72.085	—	-3.085
30	71.7	71.8	—	73.035	—	-1.235
31	86.0	74.3	—	78.735	—	-4.435
32	66.3	76.4	—	78.835	—	-2.435
33	90.0	79.0	—	79.90	—	-0.900
34	99.5	81.3	—	82.70	—	-1.400
35	105.1	83.0	—	84.635	—	-1.635
36	110.3	84.3	—	85.135	—	-1.835
37	117.0	86.0	—	86.235	—	-0.235
38	119.0	86.4	—	86.735	—	-0.335
39	122.0	86.2	—	87.235	—	-1.035
40	126.0	89.3	—	87.835	—	+1.465
41	136.0	88.6	—	89.125	—	-0.525
42	141.8	89.1	—	89.735	—	-0.635
43	150.0	90.2	—	90.500	—	-0.300
44	162.2	92.0	—	91.435	—	+0.435
45	184.0	93.6	—	92.400	—	+1.200
46	173.0	92.7	—	92.035	—	+0.065

Aus den Messungen 1—19 geht für k_0 ein mittlerer Fehler von $+0.0017$ hervor. Der wahrscheinlichste Wert für die Konstante nullter Ordnung im Zeitintervall 1—19 ist 1.3123. Die erste Hälfte der Reaktion verläuft demnach wieder so, als wäre das Ausgangsprodukt konstant. Messungen 19—23 zeigen einen steigenden Fehler der k_0 -Werte. Dagegen erhält man für k_1 gegen das Ende der Reaktion annähernde Konstanz. Die mittlere Abweichung der Einzelmessung beträgt -2.12% , der wahrscheinlichste mittlere Wert von $k_1 = 1.7625 \times 10^{-2}$.

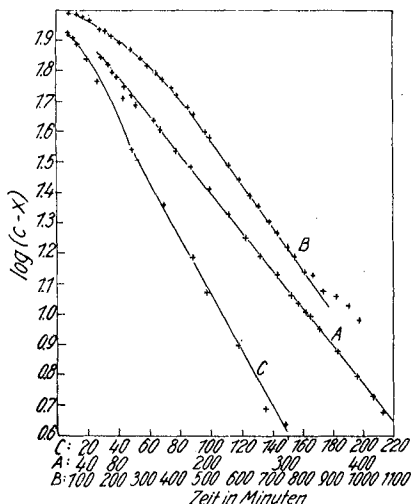


Fig. 5.

Über die nach der ersten Ordnung verlaufende Reaktionsperiode bekommt man bekanntlich infolge $\ln c - \ln x = k \cdot t$ eine Gerade. Man sieht, daß dies nur für Produkt A durchwegs eintritt; sowohl B als auch C zeigen deutlich zuerst gekrümmten Verlauf.

2) Bedingungen für das Eintreten des anomalen Verlaufes.

In dem einfachen irreversiblen Schema $A \xrightarrow{k_1} Z \xrightarrow{k_2} B$ ist das Verhältnis k_1/k_2 bestimmend für das erreichbare Maximum an Z. k_2 beschreibt die im homogenen Medium vor sich gehende wasserstoffionen-katalysierte Depolymerisation. Ihr durchwegs monomolekularer Charakter ist bekannt. Die Beschleunigung durch OH-Ionen beträgt das 10^7 -fache der Wasserstoffionen. Es ist daher möglich, das Verhältnis k_1/k_2 allein durch Variation von k_2 um 7 Zehnerpotenzen zu verschieben. In Fig. 6 sind deshalb die Auflösungsgeschwindigkeiten eines Produktes in saurem und alkalischem Medium wiedergegeben (vergl. Tab. 5).

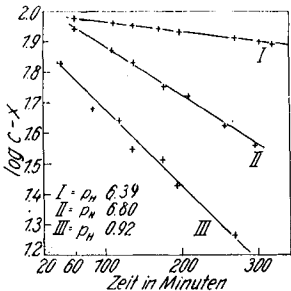


Fig. 6.

Tabelle 5.

PH 6.8		PH 6.39		PH 0.92	
Zeit	c — x	Zeit	c — x	Zeit	c — x
40	87.8	43	95.2	22	67.7
85	74.5	90	96.3	62	48.4
115	68.9	118	90.35	99	44.5
155	56.5	151	87.8	116	55.0
188	52.9	177	86.3	154	33.0
235	41.8	249	81.5	171	27.0
275	36.4	281	80.0	245	13.4
—	—	298	78.7	—	—

Das hier verwendete Polyoxymethylen ist im Sinne unserer Angaben in der V. Mitteil.⁶⁾ ketten-einheitlich. Seine Lösungsgeschwindigkeit konnte im Gegensatz zu anderen Produkten durch die schärfsten Trockenmethoden nicht beeinflusst werden. Der Gesamtgehalt an Formaldehyd betrug nach anscheinend vollständiger Entfernung des adsorbierten Wassers 98.9%, was einem Polymerisationsgrad von etwa 59 entspricht. Obwohl sich in den drei angegebenen Versuchen die Halbwertszeiten um über das Neunfache unterscheiden, bleibt der Charakter des Bruttovorganges durchwegs monomolekular. Im nächsten Beispiel dagegen zeigt sich durchwegs gleicher anomaler Verlauf sowohl bei einem p_H 1.53 (I) als auch bei p_H 7.35 (II). Das untersuchte Produkt hatte einen Formaldehyd-Gehalt von 99.7%, was dem Polymerisationsgrad von etwa 60 entsprechen würde⁶⁾. Unabhängig vom variierten Konstantenverhältnis und einer um etwa das Fünffache verschiedenen Halbwertszeit zeigt sich hier eine deutliche Neigung zu konstanter Lösungsgeschwindigkeit über einen größeren Reaktionsabschnitt (Tab. 6, Fig. 7).

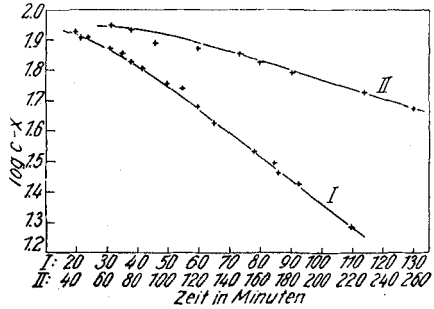


Fig. 7.

Tabelle 6.

PH = 7.35									
Zeit	20	22	24	31	35	38	42	50	53
c-x	83.3	79.9	80.9	74.1	71.7	67.3	63.7	54.2	55.0
Zeit	60	65	66	78	85	86	93	110	
c-x	48.2	42.5	34.1	33.4	31.1	29.6	26.7	19.2	
PH = 1.53									
Zeit	63.0	76	92	120	147	160	181	228	229
c-x	88.6	85.5	77.5	74.5	71.3	66.6	61.8	53.7	57.0
Zeit	261	280	294	344	380				
c-x	47.8	44.3	42.0	34.7	31.6				

⁶⁾ Monatsh. Chem. 70, 281 [1937].

⁶⁾ Es sei darauf verwiesen, daß eine Schätzung des Pol.-Grades auf Grund der Gesamtbestimmung mit einer außerordentlich großen Fehlergrenze behaftet ist.

Aus der Gleichung für die jeweilige Konzentration an Z zur Zeit t:

$$y = \frac{ck_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)^7$$

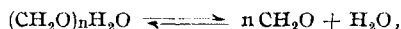
erhält man bei der Bedingung $dy/dt = 0$:

$$y_m = \frac{ck_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_1}{k_2} \frac{k_1}{k_2 - k_1} - \frac{k_1}{k_2} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right)$$

wenn

$$\frac{k_1}{k_2} = \Delta; \quad y_m = c \cdot \Delta \frac{1}{1 - \Delta}.$$

Daraus geht hervor, daß mit wachsendem k_2 die maximale Zwischenprodukt-Konzentration immer geringer wird, und umgekehrt. Das Maximum an Z erreicht für jedes Produkt offenbar seinen höchsten Wert bei der Auflösung im Stabilitätsmaximum des Gleichgewichtes:



wenn man vorläufig zur Vereinfachung annimmt, daß k_1 durch die Wasserstoffionen-Konzentration nicht wesentlich beeinflußt wird. Einer Abschätzung der Konstanten k_2 stehen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten mehr im Wege¹⁾. Für den Fall des Eintretens eines anomalen Verlaufes, bedingt durch die Unerreichbarkeit des durch den Folgeprozeß vorgeschriebenen Zwischenprodukt-Maximums (infolge zu kleinen Löslichkeits-Produktes) wäre es demnach möglich, bei bekannter Sättigungskonzentration Kenntnis über die Größenordnung von k_1 zu erlangen.

Stärker als das Konstantenverhältnis scheint aber eben die Größe der Sättigungskonzentration den Charakter der Bruttoreaktion zu beeinflussen. Schon bei einer verhältnismäßig geringen Erhöhung des Formaldehydgehaltes änderten sich die Verhältnisse unabhängig von den sonstigen Versuchsbedingungen, wie aus den Kurven Abbild. 6 und 7 zu sehen ist.

Um die Unsicherheiten, die die Schätzung der Kettenlängen auf Grund von Gesamtbestimmungen mit sich bringt, auszuschalten, sind im folgenden einige Produkte, ungeachtet ihres scheinbaren Formaldehydgehaltes aber mit deutlich abnehmender Lösungsgeschwindigkeit bei sonst gleichen Bedingungen zusammengestellt (Fig. 8 und Tab. 7).

Produkt I: Formaldehyd-Gehalt	96.3 %	Produkt IV: Formaldehyd-Gehalt	99.7 %
„ II:	96.53 %	„ V:	94.3 %
„ III:	96.8 %	„ VI:	97.05 %
		Produkt VII: Formaldehyd-Gehalt	98.57 %

Lösungsgeschwindigkeiten zwischen I und VII stetig abnehmend.

Aus den Kurven I—VII ist zu ersehen, daß ab Produkt IV, welches zwar einen sehr hohen Formaldehyd-Gehalt besitzt, aber immer noch verhältnismäßig rasch löslich ist, der Bruttoverlauf teilweise nach der nullten Ordnung zu errechnen ist. Prod. V, welches eine ähnliche Lösungsgeschwindigkeit zeigt,

¹⁾ IV. Mitteil. s. a. a. O.

hat einen Formaldehyd-Gehalt von 94.3%. Das läßt auf einen sehr hohen Gehalt adsorbierten Wassers schließen, und es ist daraus wieder ersichtlich, daß man niemals auf Grund einer Gesamtbestimmung einwandfrei auf den Polymerisationsgrad schließen kann. Man wird auch noch nicht einmal sagen

Tabelle 7.

Produkt I		Produkt II		Produkt III		Produkt IV	
Zeit	c-x	Zeit	c-x	Zeit	c-x	Zeit	c-x
5	67.0	10	48.43	15	84.5	30	11.1
8	59.0	12	46.87	20	65.7	43	16.5
9	56.2	19	33.40	29	54.7	50	20.9
9	53.4	32	19.33	30	51.3	60	25.9
10	47.1	41	13.10	35	45.0	69	33.8
12	49.3	55	12.48	37	42.7	75	32.4
14	38.2			40	39.8	85	40.9
14	39.2			44	35.0	100	48.7
16	31.3			50	30.4	111	54.0
19	30.5			60	22.7	116	57.7
19	26.8			61	21.5	135	64.4
20	24.4			67	15.7	152	79.2
25	17.0			77	10.5		
27	15.4						
28	15.2						
30	12.2						

Produkt IV: siehe Tab. 6 (1. Sp.).
 Produkt V: siehe Tab. 3.
 Produkt VII: siehe Tab. 1.

können, ob im Prod. IV, welches mit den schärfsten Trockenmethoden vorbehandelt worden war, nicht immer noch ungebundenes Wasser enthalten ist. Es ist somit gewagt, den Polymerisationsgrad von etwa 60 als denjenigen anzugeben, von dem an die Polyoxymethylene anomal gelöst werden.

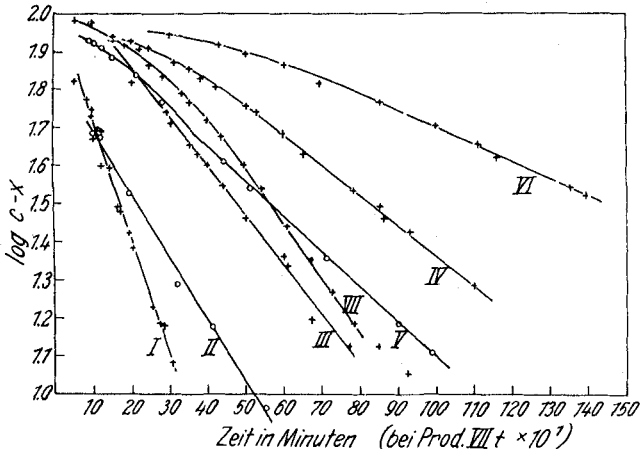


Fig. 8.

Zum Schluß sei noch folgende Versuchsreihe zusammengestellt: Ein polymerhomologes nicht ketteneinheitliches Polymerisat, welches in der üblichen Weise aus einer konzentrierten Formaldehyd-Lösung mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt worden war (Temperatur inkonstant, d. h. nach Zugabe der konz. Schwefelsäure schied sich unter allmählicher Abkühlung das Polyoxymethylen aus), wurde nach gründlicher Entfernung der Schwefelsäure mehreren Trockenprozessen unterworfen. Dabei änderte sich naturgemäß der Polymerisationsgrad und mit ihm die Lösungsgeschwindigkeit⁵⁾. Es ist interessant, festzustellen, daß am Anfang bei noch verhältnismäßig niedrigem

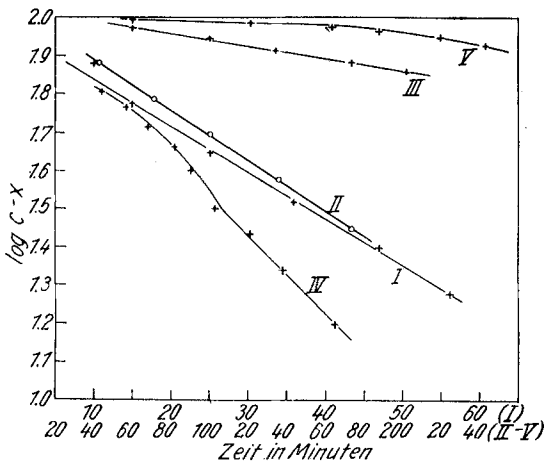


Fig. 9.

grad wie der Durchschnitt des Gemisches. Die Additivität der Geschwindigkeitskonstanten im Sinne der Darstellung in der VIII. Mittel.¹⁾ scheint sich also auch hier zu bewähren (Tab. 8, Fig. 9).

Produkt I: Formaldehyd-Gehalt 92.35% Produkt III: Formaldehyd-Gehalt 99.12%
 „ II: 97.58% „ IV: 99.4%
 Produkt V: Formaldehyd-Gehalt 99.6%

Tabelle 8.

Produkt I		Produkt II		Produkt III		Produkt IV		Produkt V	
Zeit	c-x	Zeit	c-x	Zeit	c-x	Zeit	c-x	Zeit	c-x
40	75.3	10	75.7	60	93.5	44	63.5	60	98.1
71	61.5	15	59.1	100	88.8	57	58.2	121	96.0
100	49.1	25	44.3	134	81.6	68	51.5	164	93.8
136	37.9	36	32.9	173	75.9	82	46.0	186	92.4
174	27.6	47	25.0	202	72.2	92	39.9	202	88.8
		56	18.4	103	31.6	138	21.8	243	83.5
						165	15.6		

Produkte I—III wurden bei einem p_{H} von 7.15, Produkte IV und V bei 8.10 untersucht.

Zusammenfassung.

Es wird an drei verschiedenen Meßreihen die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der ausgeführten Messungen diskutiert.

Die Auflösung fester Polymerer trägt verschiedenen Charakter.

1) Die Auflösungsgeschwindigkeit ist proportional der jeweiligen Menge aufgeschlammter Substanz.

2) Die Auflösungsgeschwindigkeit ist über einen Teil des Gesamtlaufes konstant.

Maßgebend für den Charakter des Vorganges ist die Größe des Löslichkeitsproduktes der aufgeschlammten Polyoxymethylene zum Verhältnis der Konstanten der Teilreaktionen.

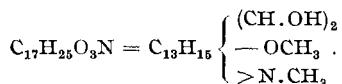
Als Beispiele werden Messungen an verschiedenartigen Produkten ausgeführt.

409. Heisaburo Kondo und Saburo Ishiwata: Über die Konstitution des Lycoramins (XI. Mitteil. über Lycoris-Alkaloide).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Das Lycoramin¹⁾, eines der etwa 8 Nebenalkaloide aus *Lycoris radiata*, Herb., besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{25}O_3N$, den Schmp. 120° , $[\alpha]_D^{27}$: -98.2° . Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aber beim Zusatz von Neutralsalzen oder Alkali bald wieder ölig ab. Das Lycoramin bildet ein Jodmethylat, $C_{17}H_{25}O_3N \cdot CH_3J$, vom Zers.-Pkt. 308° . Die Base enthält eine Methylimid-, eine Methoxyl- und zwei Hydroxylgruppen (Diacetyl-lycoramin vom Schmp. 95°). Die Base besitzt kein Phenolhydroxyl; sie löst sich weder in Alkali, noch gibt sie ein *O*-Alkylderivat mit Dimethylsulfat. Dem Lycoramin kommt deshalb folgende Teilformel zu:



Das Lycoramin setzt dem Hofmannschen Abbau großen Widerstand entgegen, so daß wir fast gar keine Methinbase isolieren konnten. Beim Abbau nach Emde aber gab es 2 Hydromethine: das eine, Hydromethin A genannt, $C_{15}H_{18}(OH)_2(OCH_3)N(CH_3)_2$ vom Schmp. 96° , ließ sich nach Emde nicht mehr weiter abbauen; das andere, B, vom Schmp. 145° , entstand in so geringer Ausbeute, daß es nicht näher untersucht werden konnte.

Feststellung des Phenanthridinkerns.

Bei der $KMnO_4$ -Oxydation des Lycoramins in der Kälte wurden eine Neutralsubstanz (a) vom Schmp. 253° und *m*-Methoxy-phthalsäureanhydrid, Schmp. $90-91^{\circ}$, nebst wenig Oxalsäure erhalten.

¹⁾ Früher ψ -Homolycorin genannt und als $C_{16}H_{23}O_4N$ formuliert (C. 1932 II, 877—878). Da aber inzwischen bei der $KMnO_4$ -Oxydation der Base die Bildung der Neutralsubstanz (a) $C_{17}H_{25}O_4N$ festgestellt wurde und daraus die ursprüngliche Base durch elektrolytische Reduktion nach Tafel wieder gewonnen werden konnte, sind wir genötigt, den alten Namen und die Zusammensetzung aufs neue zu berichtigen.