

Die Kinetik polymerer Aldehyde

(V. Mitteilung)

Die Bildung ketteneinheitlicher Polyoxymethylendihydrate und ihre Unterscheidung auf Grund der Lösungsgeschwindigkeits-Konstanten

Von

J. LÖBERING und K. PH. JUNG

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Es ist bekannt, daß sich Polyoxymethylene verschiedener Kettenlänge unter gleichen Bedingungen verschieden schnell lösen. Die vorliegende Arbeit nahm sich zur Aufgabe, ketteneinheitliche Produkte darzustellen und an Hand dieser Produkte die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Kettenlänge quantitativ zu erfassen.

Der Versuch, aus dem bisher verwendeten Paraformaldehyd (Heilmittelstelle Wien) durch schärfste Trockenmethoden Produkte mit verschiedener Lösungsgeschwindigkeit darzustellen, führte nicht zum Ziel. Dagegen konnten durch Einwirkung von Katalysatoren auf Formaldehyd-Lösungen unter verschiedenen Bedingungen Polyoxymethylene dargestellt werden, die sich untereinander durch ihre Lösungsgeschwindigkeit unterschieden. Auffallend war hier die bedeutende Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit beim Trocknen. Wir erhielten weiterhin verschiedenlösliche Polyoxymethylene durch Eindampfen von Formaldehyd-Lösungen bei verschiedener Temperatur. Diese Produkte veränderten ihre Lösungsgeschwindigkeit durch Trocknen nicht mehr.

Die Klärung dieser Erscheinungen führte zu einer Theorie über den Mechanismus des Aufbaues der Polyoxymethylene, auf Grund deren es möglich ist, ketteneinheitliche Produkte von verschiedener Molekülgröße reproduzierbar darzustellen. Diese Produkte ändern auch nach schärfstem Trocknen ihre Lösungsgeschwindigkeit nicht. Sie sind dagegen unter sich durch eine eindeutige Verschiedenheit in der Lösungsgeschwindigkeit als verschiedenkettige Produkte erkennbar, ein Unterschied, der durch die Endgruppenbestimmung in den meisten Fällen nicht mehr festzustellen ist.

I. Versuche zur Herstellung von Polyoxymethylenen verschiedener Lösungsgeschwindigkeit.

Wir versuchten zunächst durch verschiedenartigste Trockenmethoden die Lösungsgeschwindigkeit und damit die Kettenlänge des käuflichen Polyoxymethylens (Paraformaldehyd der Heilmittelstelle) zu verändern.

Der Paraformaldehyd wurde mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers durchgewaschen, scharf abgesaugt und ein Teil (A) im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid bis zur vollkommenen Trockenheit 14 Tage stehen gelassen. Ein Teil (B) wurde im Trockenschrank 5mal je $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und jeweils $\frac{1}{2}$ Stunde im Chlorcalciumexsiccator evakuiert. Das Produkt war so vollkommen durchgetrocknet.

Die Lösungsgeschwindigkeit von A und B zeigte keine Verschiedenheit (Fig. 1).

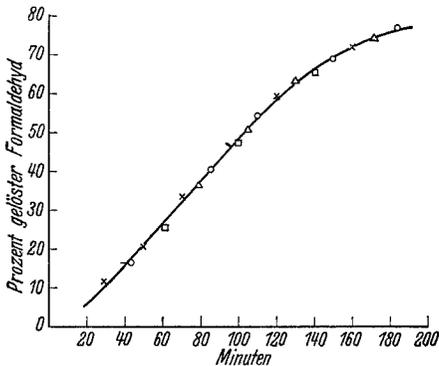


Fig. 1.
 × = Produkt A ○ = Produkt C
 □ = " B △ = " D
 $p_H = 7.1$, $T = 30^\circ$.

Die beiden Produkte wurden nunmehr 2 Stunden auf 100° erhitzt, heiß über Phosphorpenoxyd evakuiert, und 1 Monat im Vakuum über Phosphorpenoxyd stehen gelassen (Produkt C). Schließlich trockneten wir C 2 Stunden im Vakuum bei 100° , wobei sich der größte Teil des Produktes verflüchtigte (Produkt D). Die Lösungsgeschwindigkeit blieb in jedem Stadium des

Trockenprozesses gleich (Fig. 1). Von jedem der Produkte wurden drei Gesamtbestimmungen gemacht, deren Mittelwert die Tabelle 1 angibt.

Tabelle 1.

Produkt	% CH ₂ O	Lösungsgeschwindigkeitsmittel
A	97.27	9.66 · 10 ⁻¹
B	97.91	
C	98.57	
D	98.61	

Es konnte somit durch keine der angewandten Methoden eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit und damit der Kettenlänge des Polyoxymethylens erreicht werden. Wir versuchten daher, durch Herstellung von Polyoxymethylenen nach der Vorschrift von AUERBACH und BARSCHALL¹ zu Produkten zu gelangen, die unseren Zwecken entsprachen.

Paraformaldehyd (Heilmittelstelle) in der beschriebenen Weise unter Verwendung von doppelt destilliertem Wasser gereinigt, wurde durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler in doppelt destilliertem Wasser fast vollkommen gelöst, klar filtriert, das Filtrat mit 10 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur auskühlen gelassen. Es schied sich ein dicker Kristallbrei ab, der abgesaugt und bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen und dreimal hintereinander getrocknet wurde.

1. Trockenprozeß: Zweimaliges $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 100° und darauffolgendes Abkühlen im Vakuum über Chlorcalcium.

Gesamtbestimmung: 92'53% (Mittel).

2. Trockenprozeß: 1 Stunde bei 100° im Trockenschrank, danach Abkühlen im Vakuum über Chlorcalcium.

Gesamtbestimmung: 99'12% C · H₂O.

3. Trockenprozeß: Wie unter 2.

Gesamtbestimmung: 99'6% CH₂O.

Die Lösungsgeschwindigkeit der drei so erhaltenen Produkte zeigte jetzt mit Verminderung des Wassergehaltes eine Abnahme (Fig. 2).

Ein zweites Mal wurde aus einer höher konzentrierten Formaldehydlösung unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt erhalten, das nach mehrstündigem Trocknen einen Formaldehydgehalt von gleichfalls 99'6% aufwies. Die Lösungsgeschwindigkeit aber wich von der des vorher hergestellten Produktes ab.

Da nunmehr die Annahme nahe lag, daß die Konzentration der Ausgangslösung einen Einfluß auf die Beschaffenheit der Polymerisate haben könnte,

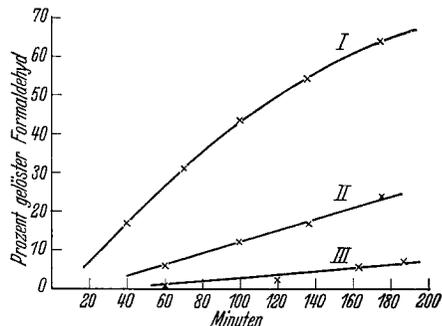


Fig. 2.

I. 1. Trockenprozeß. II. 2. Trockenprozeß.
III. 3. Trockenprozeß.

¹ Arb. kaiserl. Gesundheitsamt 27 (1908) 183.

gingen wir zu folgender Versuchsanordnung über: Unter den beschriebenen Bedingungen wurde eine Formaldehydlösung angesetzt, deren Gesamtgehalt 40% betrug. Ein Teil dieser Lösung wurde auf 35% verdünnt und sodann mit 10% konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die ausgefällten Polyoxymethylene zeigten nach einstündigem gemeinsamen Trocknen bei 100° eine voneinander verschiedene Lösungsgeschwindigkeit, die sich durch erneutes Trocknen ebenfalls erheblich verringerte.

Wir gingen weiterhin dazu über, Polyoxymethylene durch Eindampfen von Formaldehyd-Lösungen zu gewinnen, und auf ihr Verhalten bei der Auflösung zu untersuchen. Wir arbeiteten bei einer Temperatur von 1. 60° (Vakuum) Produkt I und 2. 85° (Wasserbad) Produkt II. Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Polymerisate wurde ohne weiteres Trocknen bestimmt (Fig. 3).

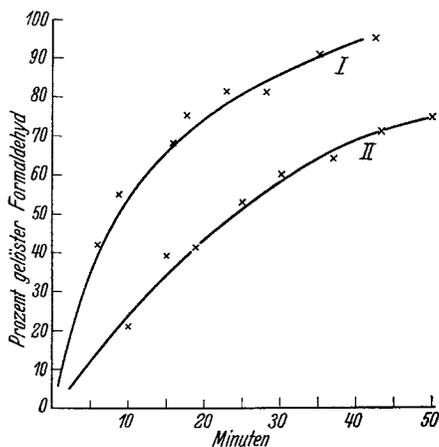


Fig. 3.
I. Produkt bei 65°. II. Produkt bei 80°.
 $p_H = 7.1$, $T = 30^\circ$.

Gesamtbestimmung I:

96.04%; II: 97.58%.

Beide Produkte veränderten trotz mehrstündigem Trocknen bei 100° weder Lösungsgeschwindigkeit noch Formaldehydgehalt.

Wir erhielten somit zwei Arten von Polymerisaten, die sich in ihrem Verhalten grundsätzlich unterscheiden.

1. Durch Eindampfen hergestellte Polyoxymethylene mit unveränderlicher Lösungsgeschwindigkeit.

2. Mittels Katalysators hergestellte Polyoxymethylene, deren Lösungsgeschwindigkeit sich erheblich herabsetzen ließ.

Eine Erklärung dieser Erscheinung vermag die folgende Theorie über den Mechanismus der Entstehung der Polyoxymethylene zu geben.

II. Über die Entstehung der Polyoxymethylene.

Betrachtet man die Ansicht STAUDINGERS, der in der Unbeständigkeit der festen Polyoxymethylene eine spezifische Eigen-

schaft erblickt², so stehen die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchung mit dieser Auffassung nur teilweise im Einklang. Wir konnten lediglich auf Grund einer bestimmten Herstellungsart zu Polyoxymethylenen gelangen, die einen Beweis für diese Meinung hätten abgeben können, während auf der anderen Seite Produkte erhalten wurden, deren Beständigkeit durch die angewandten Untersuchungsmethoden eindeutig festgestellt wurde. Liegen aber zwei Produkte vor, die grundsätzlich in gleicher Weise aufgebaut sind, von denen aber das eine im Gegensatz zum anderen eine klare Beständigkeit aufweist, so wird man diese Beständigkeit ohne weiteres als das Primäre annehmen können, und die Unbeständigkeit des zweiten Produktes bei Faktoren suchen, die in einer anderen Richtung liegen.

Ist wie sich aus den späteren Ausführungen noch weiter ergibt, diese Auffassung zutreffend, so kann die Unbeständigkeit eines Polymerisates lediglich dadurch begründet sein, daß es sich um ein Gemisch von sehr kurzen bis langen Ketten handelt, die beim Trocknen fraktioniert verdampfen, sodaß sich allmählich längere Ketten anreichern. Hieraus folgt andererseits wieder für Produkte mit konstanter Lösungsgeschwindigkeit, daß Polyoxymethylene vorliegen müssen, die weitgehend einheitliche Ketten besitzen. Wenn wir davon ausgehen, daß ein festes Polyoxymethylen-Molekül seine Zusammensetzung unverändert beibehält, daß es andererseits aber möglich ist, unveränderliche Polyoxymethylene verschiedener Molekülgröße zu erhalten (verschiedener Lösungsgeschwindigkeit), so muß diese Verschiedenheit in den Vorgängen, die bei der Entstehung der Polymeren eine Rolle spielen, ihren Grund haben. Nach Ansicht STAUDINGERS ist die Entstehung der Polyoxymethylene wenigstens in den höheren Gliedern als topochemische Reaktion aufzufassen, nach der sich Formaldehyd-Moleküle an das Ende von Polyoxymethylenketten, die in Kristalliten eingebaut sind, anlagern. Kristallwachstum soll hier mit Weiterpolymerisation Hand in Hand gehen. Trifft diese Ansicht zu, dann müßte insbesondere die Kettenlänge stark von der Zeit, zu der der Polymerisationsprozeß abgebrochen wurde, bestimmt werden. Wir konnten aber feststellen, daß der Polymerisationsgrad davon völlig unabhängig ist.

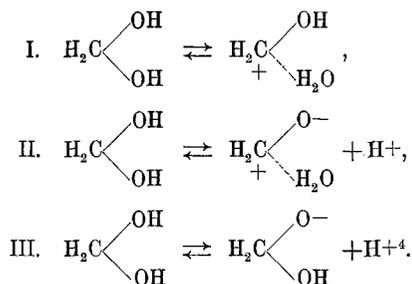
Verlegt man dagegen den Polymerisationsvorgang in die Lösung (wofür auch der analoge Depolymerisationsvorgang

² „Buch“ 237 ff. Liebigs Ann. chem. 474, 145 ff. (1929).

spricht), so gewinnt man Erkenntnisse, welche die bisherigen Ergebnisse klären und die daraus gewonnenen Anschauungen stützen, und damit weiterhin ein Bild des Aufbaumechanismus der Polyoxymethylene geben, das überzeugt, und experimentell erhärtet werden kann.

Nach dieser Annahme muß die Reaktion ganz allgemein von Gesetzmäßigkeiten bestimmt werden, die bisher schon an anderen Polymerisationsprozessen in Lösung studiert worden sind³. Es soll in diesen Ausführungen zunächst nur qualitativ der Verlauf der Polyoxymethylenbildung erörtert werden. Korrekterweise muß man hier von einer Polykondensation sprechen. Es verbinden sich mehrere gleiche Moleküle unter Abspaltung von Wasser. Zum Unterschied von reinen Polymerisationsreaktionen, bei denen der Keimbildungsprozeß sehr viel schneller als das Kettenwachstum verläuft, wird angenommen, daß bei Kondensationen beide Vorgänge ungefähr gleichschnell sind.

Nach der HESS'schen Formulierung liegen in einer Formaldehyd-Lösung folgende Gleichgewichte vor:



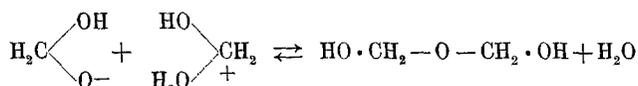
Man wird annehmen können, daß die Keimbildung an diesen drei Ionenarten erfolgt. Sie ist also insofern auch von dem p_{H} -Wert der Lösung abhängig, als die Bevorzugung einer der drei Ionenarten auch die Art der aktivierten Keime bestimmt.

Die Kettenwachstumsreaktion wird durch Schließung von C—O—C-Bindungen, einem Prozeß, der reversibel der Sprengung bei der Depolymerisation ist, realisiert. Da bei reversiblen Reaktionen durch Katalysatoren die Gleichgewichtslage nicht beeinflusst wird, so werden die Konstanten der Hin- und Rück-

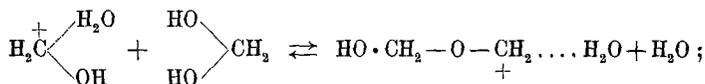
³ DOSTAL und MARK, Z. physik. Chem. (B) 29 (1933) 299; MARK und RAFF, Z. physik. Chem. (B) 31 (1935) 271; DOSTAL und RAFF, Z. physik. Chem. (B) 32 (1935) 117; G. GEE und K. RIDEAL, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 969; 32 (1936) 656; 32 (1936) 668.

⁴ WADANO, TROGUS und HESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 174.

reaktion von der H'-Ionen-Konzentration in gleicher Weise abhängen. Der Einfluß der H-Ionen-Konzentration auf das Kettenwachstum wird demnach analog dem auf die Depolymerisation sein. Auf Grund der von HESS gefundenen Abhängigkeit wird man die größere Beschleunigung des Kettenwachstums von den OH-Ionen erwarten dürfen. Damit scheint nicht im Einklang zu stehen, daß die längsten Produkte von uns durch Katalyse mittels konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurden und daß sich bei Zusatz von 10 Gewichtsteilen Soda zu der Formaldehyd-Lösung weit kürzere Ketten bildeten, obwohl die gleiche Soda-lösung Polyoxymethylen bedeutend rascher depolymerisiert, als die Schwefelsäure. Da aber die OH'-Ionen die Schließung der C—O—C-Bindungen ungefähr 10^7 mal so stark katalysieren, muß bei gleicher Geschwindigkeit der Kettenwachstumsreaktion die OH'-Ionenkonzentration des alkalisch gepufferten Ansatzes weit näher dem isoelektrischen Punkt liegen. Dort sind in gleicher Weise Substanz-Anionen und Kationen vorhanden. Die beiden Ionenarten können sich im einfachsten Fall zu dimeren Produkten zusammenlegen, die zunächst nach



nicht wieder aktivierte Ionen sind. Ist aber im anderen Fall eine Ionenart im Überschuß, dann entsteht beim Zusammenschluß ein aktiviertes Zwischenprodukt nach folgender Gleichung:

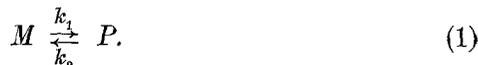


das sofort wieder weiterreagieren kann. Je näher man also dem isoelektrischen Punkt kommt, desto mehr wird sich das Gleichgewicht zu Gunsten der kürzeren Ketten verschieben.

Vielfach ungeklärt ist bei den Polymerisationsprozessen auch die Frage der Abbruchreaktion und ihr Verhältnis zum Kettenwachstum. Ohne vorläufig den Einfluß sterischer Faktoren hierauf zu berücksichtigen, ist anzunehmen, daß die Temperatur wesentlich bestimmend ist für das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen. AUERBACH und BARSCHALL⁵ stellen bei höherer Temperatur eine Vergrößerung der Molekülzahl fest. Im Gegensatz hierzu stehen unsere Versuche, die mit steigender

⁵ Arb. kaiserl. Gesundheitsamt 22 (1905) 585.

Temperatur längere Ketten lieferten. AUERBACH und BARSCHALL betrachten nur das Gleichgewicht, das sich in Lösung einstellt. Ihm entspricht das Schema:



Bekommt man für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{dP}{dt} = k_1[M] - k_2[P] = 0; \quad [M] = \frac{k_2}{k_1}[P],$$

so muß eine Vermehrung des monomeren Anteils durch Vergrößerung von k_2 zu erreichen sein. Da der Zerfall von polymeren Formaldehyd nach DELEPINE⁶ unter Wärmeaufnahme erfolgt, muß das Verhältnis von $\frac{k_2}{k_1}$ bei höherer Temperatur größer werden. Unsere Versuche laufen jedoch auf folgendes Schema hinaus:



wobei M = monomere Substanz, P = polymere gelöste Substanz und A = polymere ausgefallene Substanz bedeuten soll. Greift man ein bestimmtes Polymerisationsprodukt P_n heraus, so ist zur Zeit t die Veränderung der Konzentration an P_n gegeben durch:

$$\left[\frac{dP}{dt} \right] = k_1[M] - k_2[P].$$

Erst, wenn P_n infolge des durch die Versuchsbedingungen gegebenen Verhältnisses von $\frac{k_1}{k_2}$ so groß wird, daß sein Löslichkeitsprodukt überschritten wird, erscheint ein Bodenkörper an P_n , womit der Reaktionszyklus von (1) auf (2) erweitert wird. A wird dann von der jeweiligen Konzentration an P_n und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_3}{k_4}$ abhängen. Bei einer bestimmten Temperatur wird das Löslichkeitsprodukt von P_n nicht mehr erreicht werden. — Der Temperatureinfluß auf den ersten Teilvorgang wird aber geringer sein, als die Unterschiede der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Ketten und deren Temperaturabhängigkeit. (Die Summe der beiden Tem-

⁶ C. R. Acad. Sci. Paris 124 (1897) 816, 1454, 1528; Bull. Soc. chim. France 17 (1897) 849.

peraturkoeffizienten von k_2 und k_4 ist in der I. Mitteilung bei höherer Temperatur sehr groß gefunden worden, was unter Umständen auch auf den Einfluß des Löslichkeitsproduktes schließen läßt, da k_2 in weitem Temperaturbereich einen konstanten Koeffizienten von 2,5 besitzt.) Liegen also für irgend ein P_x die Verhältnisse der Konstanten aller Teilvorgänge so, daß $\frac{dA}{dt}$ positiv bleibt, so wird überwiegend das Produkt P_x ausfallen. Daß dabei das Löslichkeitsprodukt und dessen Temperaturabhängigkeit eine Rolle spielt, ist aus den Versuchsergebnissen ersichtlich. Polymerisiert man z. B. bei 60° und filtriert nach drei Tagen unter den nötigen Vorsichtsmaßnahmen das ausgefällte Polyoxymethylen ab, so sind beim Abkühlen aus dem Filtrat kürzerkettige Polymere zu erhalten. Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Polymerisationstemperatur ist in Fig. 4 gezeigt. Vergleicht man diese mit der Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit, die in der I. Mitteilung untersucht worden ist, so ist es auffällig, daß man eine ähnliche aber selbstverständlich umgekehrt verlaufende Kurve erhält.

Es muß deshalb möglich sein, bei konstanter Temperatur ein Polymerisat zu erhalten, das annähernd ketteneinheitlich ist, und dessen Molekülgröße von der jeweiligen Versuchstemperatur und dem Katalysator abhängt. Eine weitergehende Begründung dieser Abhängigkeiten ist jedoch erst möglich, nachdem wir durch geeignete Versuchsbedingungen in der Lage sind, einen Einblick in die Zeitabhängigkeit der Polymerisation der Polyoxymethylene zu erhalten. Es ist uns auf Grund der im Versuchsteil beschriebenen Methoden tatsächlich gelungen, weitgehend ketteneinheitliche Produkte in Abhängigkeit von Temperatur und Katalysator zu erhalten.

Versuche, die darüber hinaus bei verschiedener Konzentration, aber gleicher Temperatur und Katalysator angestellt wurden, lassen die Abhängigkeit des Polymerisationsprozesses von der jeweiligen Konzentration der Ausgangslösung erkennen. Die Kettenlänge der ausgefällten Polyoxymethylene nimmt mit

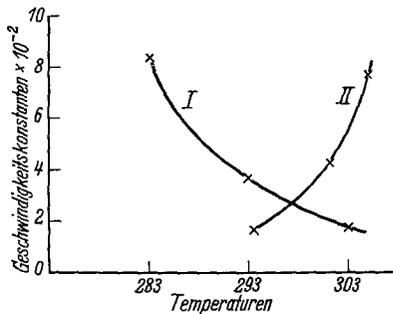


Fig. 4.

I. Temperatureinfluß beim Aufbau.
II. " " " " Abbau.

wachsender Konzentration der Ausgangslösung ab. Es war auffallend, daß bei Lösungen, die das der jeweiligen Konzentration entsprechende Gleichgewicht noch nicht besaßen, die Verhältnisse gerade umgekehrt waren. Die Erklärung dieser Vorgänge paßt in die Überlegungen und bestätigt die Ansichten AUERBACHS und BARSCHALLS über den Zustand konzentrierter Formaldehyd-Lösungen.

Dieselben Autoren haben in eingehender Weise die Verteilung des Formaldehyd-Gehaltes in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen auf monomere und polymere Moleküle dargelegt. Die Verhältnisse sind bis zu einer Konzentration von 40% aus Fig. 5 ersichtlich.

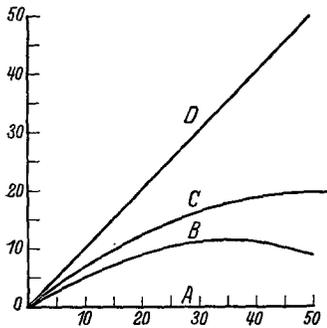


Fig. 5.

AB g Formaldehyd in Form einfacher Moleküle,
 BD g Formaldehyd in Form trimerer Moleküle,
 AC g Anzahl Moleküle in 100 g Lösung.

Es ergibt sich, daß bis zu einer Konzentration von 10% praktisch nur monomeres Formaldehyd vorliegt. Bis zu 30% wächst die Zahl der Monomeren und Polymeren gleichmäßig an. Darüber hinaus ist eine Abnahme der Monomeren und weitere Zunahme der Polymeren festzustellen. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen über 40% sind quantitativ noch nicht erforscht. Es ist aber rein qualitativ schon nachweisbar, daß hier mit steigender Konzentration der Lösung sich das Gleichgewicht zu Gunsten längerer

Ketten verschiebt. Stellt man sich z. B. eine 60% ige Lösung her, verdünnt stark mit heißem Wasser und kühlt schnell ab, so scheidet sich sofort Polyoxymethylen aus. Läßt man dagegen die verdünnte Lösung bei höherer Temperatur eine Zeit lang stehen, und kühlt dann erst ab, so bleibt die Lösung vollkommen klar. Man wird sich also den Verlauf der Kurven in Fig. 5 so fortgesetzt denken können, daß einer Abnahme von monomeren Molekülen ein weiteres Ansteigen der Polymeren gegenübersteht.

Betrachtet man die Keimbildungs- und Kettenwachstumsreaktion unter den beschriebenen Verhältnissen, so ist ersichtlich, daß bei einem Vorhandensein von nur Monomerem oder Monomerem und Polymerem in gleichem Verhältnis, die Konzentration keinen oder nur geringen Einfluß besitzt. Es ist in keinem Falle eine der beiden Teilreaktionen bevorzugt. Ver-

größert man die Konzentration der Ausgangslösung und damit die Zahl und die Größe der polymeren Moleküle im Gegensatz zu den monomeren, dann könnte sich eine Bevorzugung der Kettenwachstumsreaktion dadurch ergeben, daß bei gleicher Anzahl von Zusammenstößen die an und für sich schon größeren Moleküle zu längeren Ketten zusammentreten. Mit steigender Molekülgröße aber wird infolge sterischer Hinderung der Möglichkeit der Zusammenstöße bei der Kettenwachstumsreaktion verringert, ein Faktor, der den ersten Einfluß anscheinend überwiegen muß. Es werden also mit steigender Konzentration kürzere Ketten entstehen. Der Unterschied in der Kettenlänge ist, wie später gezeigt wird, bei Polymerisaten aus einer 25 und 30%igen Lösung sehr gering, zwischen 45 und 50% bereits sehr stark.

Bei nicht eingestelltem Gleichgewicht wird der sterische Faktor auch bei der verdünnteren Lösung, die die Verteilung der Molekülgrößen im selben Verhältnis besitzt in gleicher Weise in Erscheinung treten. Es müssen aus diesem Grunde bei konzentrierteren Lösungen die längeren Ketten ausfallen. Diese Ansicht ist im Versuchsteil experimentell bestätigt.

III. Die Unterscheidung von Polyoxymethylenen verschiedener Kettenlänge auf Grund ihrer Lösungsgeschwindigkeit.

Ist nach der hier aufgezeigten Theorie die Möglichkeit vorhanden, ketteneinheitliche Polyoxymethylene darzustellen, so muß andererseits die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit eine Gewähr für die Unterscheidung der so erhaltenen Produkte bieten. Über die Berechtigung, diese Bestimmungsmethode in dem angegebenen Sinn zu verwerten, berichten schon grundsätzlich die III. und IV. Mitteilung⁷. Bei dem dort aufgestellten Reaktionsschema $A \xrightarrow{k_1} Z \xrightarrow{k_2} B$ wird die Teilreaktion $A \xrightarrow{k_1} Z$, die ein reiner Auflösungs Vorgang ist, von der tatsächlichen „Löslichkeit“ der jeweils vorhandenen Ketten abhängen. Man kann als sicher annehmen, daß mit steigender Molekülgröße diese Löslichkeit abnimmt und außerdem die rein mechanischen Angriffspunkte an den Polyoxymethylenkristallen geringer werden. Aus diesem Grunde wird die Zahl der zur Zeit t gelösten noch nicht zerfallenen Ketten kleiner werden, und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit $Z \xrightarrow{k_2} B$ infolge geringerer jeweiliger Konzentration abnehmen.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 665; **70** (1937) 967.

Der Gesamttablauf $A \xrightarrow{k_m} B$ wird also mit steigender Kettenlänge durch eine kleinere Geschwindigkeitskonstante k_m bestimmt werden. Es steht somit eine Methode zur Verfügung, durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten Polyoxymethylene verschiedener Molekülgröße zu charakterisieren. Diese Methode ist auch dann noch in vollem Umfange brauchbar, wenn die Unterscheidung verschiedener Produkte mittels der Endgruppenbestimmung nicht mehr zum Ziele führt. Bei den Polyoxymethylenen von einem bestimmten Polymerisationsgrad ab ist das Verhältnis Formaldehyd:Wasser so gering, daß eine einwandfreie Unterscheidung verschiedener Molekülgrößen in diesem Bereich nicht mehr möglich ist. Die Grenzen und die Genauigkeit dieser Bestimmungsart im Vergleich zu der Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit sind aus folgenden Betrachtungen ersichtlich.

Tabelle 2.

	Formaldehyd- gehalt	Kettenglied- zahl	Lösungsgeschwin- digkeitskonstante
1	98'4	37	$3'89 \cdot 10^{-2}$
2	98'8	50	$9'03 \cdot 10^{-2}$
3	99'1	68	$1'07 \cdot 10^{-3}$
4	99'5	120	$5'86 \cdot 10^{-5}$

Die Fehlergrenze der ROMJNSchen Formaldehydbestimmung beträgt günstigenfalls $\pm 0'1\%$ ⁸. Messung 1 kann dann zwischen 98'3 und 98'5% schwanken, was einem Kettenunterschied von 4 Gliedern entspricht (35—39). Bei Messung 2 beträgt die Differenz bereits 8 Glieder (46—54). Der mittlere Unterschied in der Kettengliedzahl zwischen beiden Messungen ist 13. Bezogen auf die Kettengliedzahl hat Messung 1 eine Fehlergrenze von $\pm 15'4\%$, Messung 2 $\pm 30'8\%$. Im ungünstigsten Fall addieren sich die Fehler zu 46'2%. Noch schlechter ist das Verhältnis zwischen den Messungen 3 und 4. Der mittlere Kettenunterschied beträgt hier 52 Glieder. Der Fehler der Messung 3 ist $\pm 13'5\%$ (± 7 Glieder) bei Messung 4 $\pm 38'4\%$ (± 20 Glieder). Im ungünstigsten Fall bekommt man einen Gesamtfehler von 51'9%.

Die Lösungsgeschwindigkeits-Konstante eines Polyoxymethylens mit dem Formaldehydgehalt 99'1% (Messung 3) wurde mit $k_3 = 1'07 \cdot 10^{-3}$ bestimmt ($T = 30^\circ$, $p_H = 7'1$). Ein Polyoxymethylen mit 99'5% Formaldehyd-Gehalt (Messung 4) löste sich mit der Konstante $k_4 = 5'86 \cdot 10^{-5}$. Auf ein Konstantenintervall

⁸ R. SIGNER, Helv. chim. Acta 13 (1930) 43.

von $101.2 \cdot 10^{-5}$ mit einer Fehlermöglichkeit von $\pm 10.2\%$ (durch Addition beider Fehlerquellen bei Konstante 3 und 4 kommt eine Kettenlänge von 52 Gliedern. Die Genauigkeit der Messung liegt demnach bei ± 5.2 Gliedern, bei der Methode der Endgruppenbestimmung bei ± 27 Gliedern.

Trägt man auf der Abszisse die Kettenlänge und auf der Ordinate 1. den Prozentgehalt an Formaldehyd 2. die Geschwindigkeitskonstanten so auf, daß der kleinste Maßstab diejenige Größenordnung wiedergibt, die bei beiden Methoden gerade die Fehlergrenze ausmacht, so bekommt man das Bild in Fig. 6.

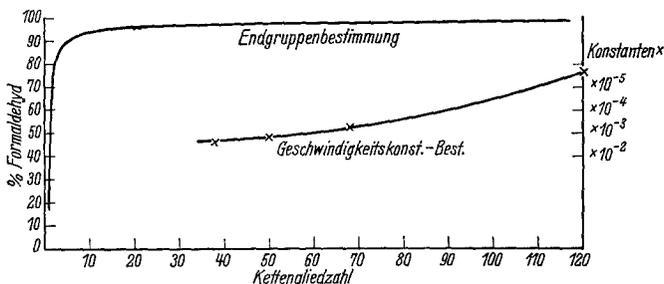


Fig. 6.

Man sieht, daß bei der Methode der Endgruppenbestimmung mit steigender Kettengliedzahl die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen Molekülen verschiedener Größe schnell abnimmt und bereits bei einer Kettengliedzahl von 40 praktisch versagt. Andererseits sind aber Polyoxymethylene von viel höherem Molekulargewicht auf Grund ihrer Lösungsgeschwindigkeit noch eindeutig als verschiedene Produkte erkennbar. Ein weiterer Nachteil der erwähnten Methode besteht darin, daß man nicht weiß, inwieweit die bestimmte Wassermenge tatsächlich chemisch gebunden oder nur adsorbiert ist. In vielen Fällen (Tabelle 1) änderte sich der Wassergehalt, ohne daß eine Verschiebung der Lösungsgeschwindigkeit festzustellen war.

IV. Herstellung von ketteneinheitlichen Polyoxymethylenen.

Wir gingen zunächst von einer 31.3%igen Formaldehyd-Lösung aus, die zur Einstellung des Gleichgewichtes 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Die Herstellung der Lösung erfolgte in der Weise, daß der unter den oben beschriebenen Bedingungen gereinigte Paraformaldehyd in gut ausgedämpften Jenaer Kolben mit doppelt destilliertem Wasser am

Rückfluß gekocht und gelöst wurde. Die trübe Lösung wurde durch ein dichtes Jenaer Glasfilter klar filtriert und in einem ausgedämpften Jenaer Schliffkolben aufbewahrt. Wir gaben zu einer genau pipettierten Menge dieser Lösung im Thermostaten

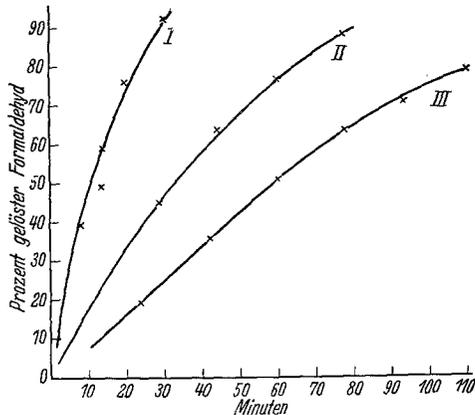


Fig. 7. I. Produkt bei 10°. — II. Produkt bei 20°. — III. Produkt bei 30°. — $p_{\text{H}} = 1.53$, $T = 30^\circ$.

bei 30° 10% analysenreine Soda und hielten die Temperatur im weiteren Verlauf des Polymerisationsprozesses auf $\pm 0.1^\circ$ konstant. Nachdem die Hauptmenge des Produktes ausgefallen war, wurde schnell abfiltriert, scharf abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers durchgewaschen. Das Produkt wurde sodann im Trockenschrank $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° erhitzt und im Exsiccator über Chlorcalcium vollkommen durchgetrocknet. Lösungsgeschwindigkeit: Kurve III in Fig. 7. Die Lösungsgeschwindigkeit veränderte sich

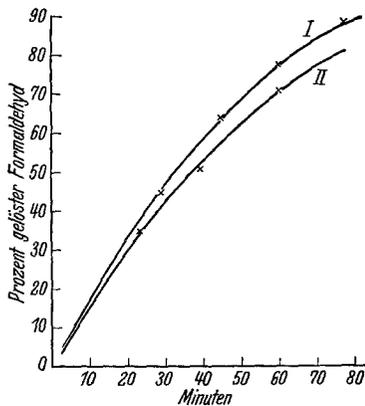


Fig. 8.
I. Produkt aus 25.3%iger Lösung.
II. " " 31.3% " "
 $T = 1.53$, $p_{\text{H}} = 30^\circ$.

trotz einstündigem Trocknen bei 100° nicht. Sie blieb auch dann vollkommen gleich, nachdem sich durch längeres Trocknen bei 100° über die Hälfte des gewonnenen Produktes verflüchtigt hatte.

1. Einfluß der Temperatur.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Temperatur auf den Polymerisationsgrad wurden von der gleichen Lösung und unter sonst gleichen Bedingungen bei 10 und 20° zwei weitere Polymerisationsversuche angesetzt, die ausgefallten und gut ausgewaschenen Polyoxymethylene in der oben beschriebenen Weise getrocknet. Die Lösungsgeschwindigkeit zeigen die Kurven I und II in Fig. 7. Auch hier ließ sich eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit durch Trocknen nicht feststellen.

2. Einfluß verschiedener Konzentration.

Um den Einfluß der Konzentration zu kennzeichnen, gingen wir nunmehr von einer 25'3% igen Lösung aus. Die Polymerisation erfolgte nach Einstellung des Gleichgewichtes unter den oben beschriebenen Bedingungen bei 20°. Die Lösungsgeschwindigkeit des so erhaltenen Polyoxymethylens zeigt Kurve I in Fig. 8. Kurve I ist die Vergleichskurve des Polymerisates, das bei gleicher Temperatur aus der 31'3% igen Formaldehyd-Lösung erhalten wurde (Fig. 7).

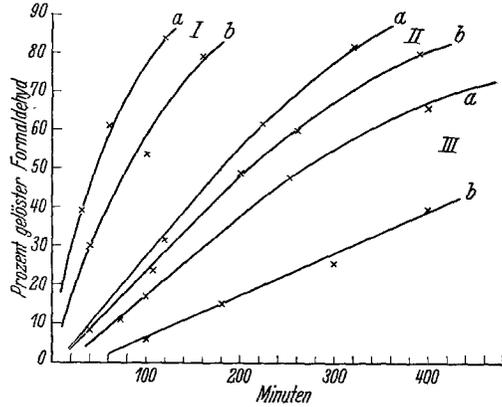


Fig. 9. I. Katalysator Na₂CO₃. — II. Katalysator HCl. — III. Katalysator H₂SO₄. — a 47%, b 55%. — p_H = 1·53, T = 30°.

3. Einfluß verschiedener Katalysatoren.

Als Katalysatoren der Polymerisation des Formaldehyd wurden untersucht: Natriumcarbonat, Schwefelsäure und Salzsäure. Die zum Vergleich der drei Katalysatoren günstigsten Versuchsbedingungen wurden nach längeren Versuchen bei einer Konzentration der Formaldehyd-Lösung von 55% und einer Temperatur von 50° gefunden. Die Herstellung der Lösung erfolgte unter den üblichen Bedingungen. Wir versuchten, die dieser Konzentration entsprechende Gleichgewichtslage durch einstündiges Kochen am Rückfluß zu erhalten. Unmittelbar vor Beginn der Polymerisation wurde der Lösung eine bestimmte Menge entnommen und bei konstanter Temperatur von 50° jeweils mit 10% Natriumcarbonat, 10% Schwefelsäure und 10% Salzsäure ver-

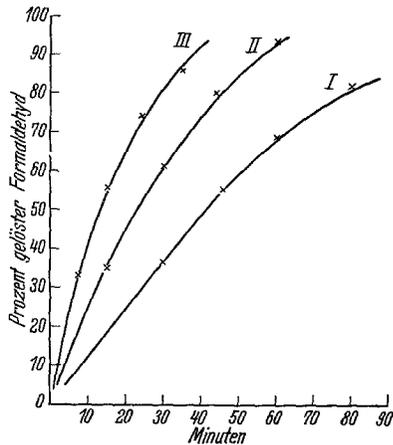


Fig. 10. I. Produkt bei 60°. — II. Produkt bei 50°. — III. Produkt bei 40°. — p_H = 1·53, T = 30°.

setzt. Die Weiterpolymerisation erfolgte im Thermostaten bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ$. Die Lösungsgeschwindigkeit der ausgefällten Produkte zeigen die Kurven I—III in Fig. 9. Trotz schärfsten Trocknens konnte auch hier eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit nicht festgestellt werden. (Ohne Katalysator fallen aus einer 55%igen Lösung bei 50° erst nach mehrstündigem Stehen Spuren von Polyoxymethylen aus). Die Polymerisation erfolgt hier wahrscheinlich durch die Verunreinigung aus dem Glas. Der Einfluß geringerer Konzentration auf den Polymerisationsgrad zeigen die Lösungsgeschwindigkeit von Produkten, die durch Polymerisation einer 47%igen Formaldehyd-Lösung mittels der drei Katalysatoren erhalten wurden (Fig. 9). Die Ausbeute an Salzsäureprodukt war hier bereits sehr gering. Auch der Einfluß der verschiedenen Temperaturen von 60 , 50 und 40° wurde bei dieser Konzentration der Ausgangslösung festgestellt (Katalysator Schwefelsäure) (Fig. 10).

Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Konzentration und Temperatur entspricht vollkommen den Ergebnissen, die bei den Untersuchungen am Anfang dieses Abschnittes erhalten wurden.

Übereinstimmend mit unserer Theorie über den Aufbau mechanismus der Polyoxymethylene sind auch die Ergebnisse, die wir bei der Polymerisation von Lösungen erhielten, in denen der der jeweiligen Konzentration entsprechende Gleichgewichtszustand noch nicht vorlag. Wir polymerisierten zunächst eine Lösung von 55% Formaldehyd-Gehalt, deren Gleichgewichtszustand durch Kochen annähernd hergestellt war. Die gleiche Lösung wurde auf 45% verdünnt und unmittelbar darauf weiterpolymerisiert. Wir erhielten zwei Produkte, deren Lösungsgeschwindigkeit sich zwar unterschieden, aber gerade entgegengesetzt verhielten, wie die der oben erhaltenen Polyoxymethylene.

Zusammenfassung.

Auf Grund einer Theorie über den Aufbaumechanismus der Polyoxymethylene ist es gelungen, ketteneinheitliche Produkte in Abhängigkeit von Temperatur, Katalysator und Konzentration darzustellen.

Die Unterscheidung der verschiedenen Produkte kann durch die Bestimmung ihrer Lösungsgeschwindigkeits-Konstanten erfolgen.