

**38. Motoi Wadano, Carl Trogus und Kurt Hess:**  
**Kinetische Untersuchungen an wäßrigen Formaldehyd-Lösungen**  
**(I. Mitteil. zur Kenntnis der Polymerisations-Vorgänge von K. Hess**  
**und Mitarbeitern).**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1933.)

Die unlängst bei Cellulose (Acetyl-cellulose II<sup>1)</sup>), Cellulose-Abbauprodukten (Hendekamethyl-cellotriose<sup>2)</sup>) und Stärke - Abbauprodukten ( $\alpha$ -Amylose<sup>3)</sup>) festgestellten Polymerisations- und Depolymerisations-Erscheinungen legen es nahe, für das Studium derartiger Vorgänge einfache und übersichtliche Modelle heranzuziehen. Wir wenden uns damit erstmalig einer Arbeits-Richtung zu, die bisher von H. Staudinger<sup>4)</sup>, W. H. Carothers<sup>5)</sup>, H. Hibbert<sup>6)</sup> u. a. zur Erschließung der natürlichen hochpolymeren Stoffe eingeschlagen worden ist. Unser Vorgehen unterscheidet sich aber von dem dieser Autoren dadurch, daß zunächst nicht die aus der künstlichen Hochpolymerisierung einfacher bekannter Substanzen hervorgehenden Reaktionsprodukte untersucht werden, sondern der Mechanismus der Reaktion, die zu ihrer Bildung führt.

Wenn auch die Zahl der untersuchten künstlichen Hochpolymeren sehr beträchtlich ist und die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu einem anscheinend abgerundeten Bild vom Bau derartiger Stoffe geführt haben, muß man sich doch vergegenwärtigen, daß die bisherigen Ergebnisse durch Methoden vermittelt worden sind, die nicht jeder Kritik Stand halten. So bestehen in der methodischen Behandlung derartiger Stoffe Schwierigkeiten sowohl in der Beurteilung der Einheitlichkeit der herangezogenen Präparate als auch in der Beurteilung der für die Behandlung von Konstitutionsfragen wichtigen Dispergierungs- und Lösevorgänge. Man ist auf die Deutung der Eigenschaften von Präparaten angewiesen, die durch chemischen oder „physikalischen“ Abbau aus den unlöslichen Stoffen hervorgehen, oder auf eine mehr oder weniger willkürliche Interpretation von Röntgen-Bildern polykrystalliner Präparate mit nur wenigen charakteristischen Interferenzen beschränkt.

Wesentlich aufschlußreicher für die Ermittlung von Molekülgröße und Art der Bindungskräfte zwischen den sich zu größeren Aggregaten zusammenschließenden Atomgruppen erscheint eine nähere Untersuchung der Bildung dieser Körper, für die in erster Linie kinetische und thermische Untersuchungen in Frage kommen. Als Untersuchungs-Objekt wählen wir zunächst wäßrige Formaldehyd-Lösungen, weil der Formaldehyd und seine Polymerisationsprodukte als Modell für den Aufbau der künstlichen Hochpolymeren gelten, und weil andererseits nach den grundlegenden Unter-

<sup>1)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1931].

<sup>2)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932]; M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 495 [1933].

<sup>3)</sup> M. Ulmann, Biochem. Ztschr. **251**, 458 [1932].

<sup>4)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (J. Springer, Berlin 1932).

<sup>5)</sup> W. H. Carothers, Chem. Reviews **8**, 354 [1931]. Zusammenfassende Mitteilung über Polymerisation.

<sup>6)</sup> vergl. z. B. H. Hibbert u. C. P. Burt, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1411 [1928] und zahlreiche andere Mitteilungen von H. Hibbert und Mitarbeitern.

suchungen von F. Auerbach und H. Barschall<sup>7)</sup> in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen ein konzentrations-abhängiges Gleichgewicht zwischen monomerem und polymerem Formaldehyd vorliegt, dessen Einstellung sich so langsam vollzieht, daß kinetische Messungen möglich erscheinen.

Aus thermischen<sup>8)</sup> und optischen<sup>9)</sup> Messungen geht hervor, daß der Formaldehyd in seinen wäßrigen Lösungen keine Carbonylgruppe enthält. Die Carbonylgruppe ist entweder durch die Elemente des Wassers (Dioxy-methylen) oder durch die Elemente des Formaldehyds (polymere Moleküle) aufgerichtet. Nach Auerbach und Barschall besteht in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen das Gleichgewicht  $3(\text{CH}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O}$ , das sich beim Verdünnen konz. Formaldehyd-Lösungen langsam nach links verschiebt. Die Verfolgung dieser Reaktion auf kryoskopischem Wege ist zwar grundsätzlich möglich (vergl. S. 180), läßt sich aber aus leicht verständlichen Gründen nicht mit genügender Genauigkeit durchführen. Wir haben daher die Reaktion interferometrisch<sup>10)</sup> verfolgt und uns durch parallel ausgeführte Molekulargewichtsmessungen überzeugt, daß die Änderung des Interferometer-Wertes tatsächlich auf Molekül-Verkleinerung zurückzuführen ist.

Wäßrige Formaldehyd-Lösungen bekannter Konzentration wurden mit Wasser verdünnt und die Einstellung der der neuen Konzentration entsprechenden Gleichgewichtslage kinetisch verfolgt, wobei die Änderung interferometrisch gemessen wurde.

a) Verdünnungs-Versuche: In Fig. 1 und Fig. 2 ist das Ergebnis einer Reihe von Verdünnungs-Versuchen bei gleicher Ausgangskonzentration und verschiedener Verdünnungskonzentration sowie

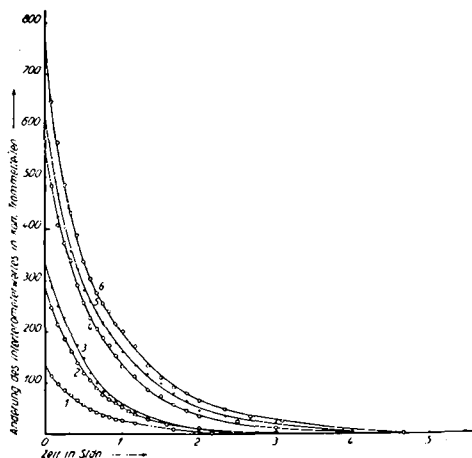


Fig. 1. Zeitliche Änderung des Interferometer-Wertes einer 36.53-proz.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lösung nach dem Verdünnen auf verschiedene Konzentrationen: Kurve 1 auf 1.10 %, Kurve 2 auf 2.92 %, Kurve 3 auf 29.22 %, Kurve 4 auf 5.11 %, Kurve 5 auf 21.97 %, Kurve 6 auf 14.61 %.

<sup>7)</sup> F. Auerbach u. H. Barschall, *Arbb. Kaiserl. Gesundheitsamt* **22**, 584 [1905], **27**, 183 [1907].

<sup>8)</sup> M. Delépine, *Compt. rend. Acad. Sciences* **124**, 816, 1454, 1525 [1897]; vergl. auch F. Walker, *Journ. physical Chem.* **35**, 1104 [1931].

<sup>9)</sup> McClelland, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 1810 [1912]; V. Henri u. H. Schou, *Compt. rend. Acad. Sciences* **186**, 1050 [1928]; J. Bielecki u. V. Henri, *B.* **45**, 2819 [1912]; J. S. Purvis, *Journ. chem. Soc. London* **129**, 9 [1925]; S. H. Hibben, *Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 2418 [1931].

<sup>10)</sup> vergl. dazu E. Berl u. I. Ranis in *Euckens Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chem.* **19**, 487 [1928]; P. Hirsch u. A. E. Kossuth, *Ferment-Forsch.* **6**, 302 [1922].

bei verschiedener Ausgangs-Konzentration und gleicher Verdünnungs-Konzentration wiedergegeben. In Fig. 3 ist noch der größte Interferometer-Aus-

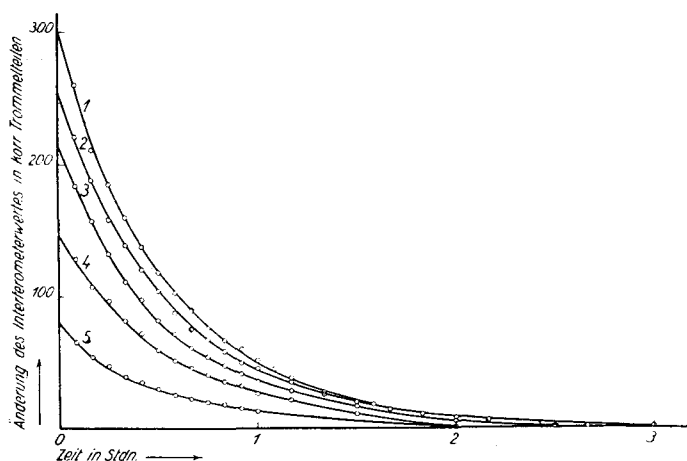


Fig. 2. Zeitliche Änderung des Interferometer-Wertes verschieden konzentrierter Formaldehyd-Lösungen nach dem Verdünnen auf 2.92 %  $\text{CH}_2\text{O}$ . Ausgangs-Konzentration: Kurve 1 36.53 %, Kurve 2 29.22 %, Kurve 3 21.97 %, Kurve 4 14.61 %, Kurve 5 7.39 %.

schlag in Abhängigkeit von der Formaldehyd-Konzentration für die in Fig. 1 und Fig. 2 wiedergegebenen Verdünnungs-Versuche enthalten; Kurve 1 ent-

spricht der Verdünnung von verschiedenen Formaldehyd-Konzentrationen auf gleiche Konzentration, Kurve 2 von gleicher Formaldehyd-Konzentration auf verschiedene Konzentration. Bei Kurve 1 gibt daher die Abszisse die Formaldehyd-Konzentration vor der Verdünnung, bei Kurve 2 nach der Verdünnung wieder.

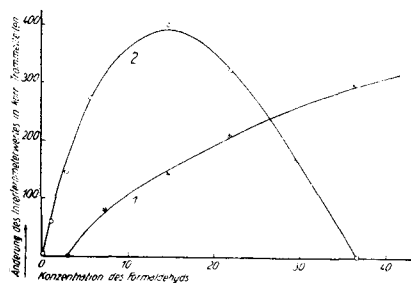


Fig. 3. Maximaler Interferometer-Ausschlag bei der Verdünnung in Abhängigkeit von der Formaldehyd-Konzentration.

die Geschwindigkeit der Rück-reaktion (d. h. der Polymerisation) berücksichtigt werden muß<sup>10a)</sup>. Nur bei Verdünnung auf sehr geringe Konzentrationen (bis zu 3 % Formaldehyd) folgt die Gleichgewichts-Einstellung der Formel für eine monomolekular verlaufende Reaktion; in diesem Gebiet ist die Rück-reaktion zu vernachlässigen (vergl. Tabelle 1 und 2, Spalte 3 bzw. 2). Das Ergebnis der kinetischen Messungen steht in bester Übereinstimmung mit der von Auerbach und Barschall<sup>11)</sup> auf Grund von statischen Messungen gefolgerten Reaktionsgleichung.

<sup>10a)</sup> bei höherer Endkonzentration des Formaldehyds dürfte außerdem auch der Einfluß des an der Reaktion teilnehmenden Wassers merklich werden.

<sup>11)</sup> F. Auerbach u. H. Barschall, l. c. **22**, 19 [1905].

Tabelle 1.  $k$  berechnet unter Annahme, daß Einstellung des Gleichgewichtes nach dem Verdünnen nach einer monomolekularen, vollständig verlaufenden Reaktion erfolgt (Temp. 20°,  $p_H$  3.5—4.5).

verdünnt von 36.53 % auf	$p_H$ nach Verdünnung	$k^{12)}$	Bemerkungen
1.096	4.54	0.0122	} monomolekular
2.92	4.22	0.0126	
5.11	3.96	0.0113—0.0089	} merklicher Einfluß der Rück-reaktion
7.31	3.84	0.0112—0.0085	
14.61	3.70	0.0123—0.0076	
21.97	3.57	0.0127—0.0076	
29.22	3.51	0.0114—0.0082	Messung weniger genau

Tabelle 2.  $k$  berechnet unter Annahme, daß Einstellung des Gleichgewichtes nach dem Verdünnen nach einer monomolekularen, vollständig verlaufenden Reaktion erfolgt (Temp. 20°,  $p_H$  4.22).

verdünnt auf 2.92 % von	$k^{12)}$ im Mittel	Bemerkungen
36.53	0.0126	} monomolekular
29.22	0.0128	
21.97	0.0131	} annähernd monomolekular
14.61	0.0125	
7.31	0.0124	

Neben den Molekulargewichts-Messungen (vergl. dazu S. 180) zeigen auch die interferometrisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, daß durch die Änderung des Interferometer-Wertes tatsächlich eine unter Änderung der Molekülgröße verlaufende Reaktion erfaßt wird.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Reaktions-Temperatur. 36.53 %  $CH_2O$ , verdünnt auf 2.92 %  $CH_2O$ .

20°, $p_H = 4.22$		25.5°, $p_H = 4.22$	
Zeit nach Verdünnung in Min.	$k$	Zeit nach Verdünnung in Min.	$k$
7	0.0207	7	0.0227
10	0.0133	9	0.0234
15	0.0126	10	0.0228
20	0.0125	14	0.0202
25	0.0126	15	0.0207
30	0.0128	20	0.0202
35	0.0127	23	0.0221
40	0.0126	25	0.0205
45	0.0129	30	0.0210
50	0.0126	35	0.0219
55	0.0123	40	0.0230
60	0.0130	45	0.0229
65	0.0125	55	0.0227
70	0.0127		
80	0.0128		
95	0.0126		
120	0.0117		
Im Mittel 0.0126		0.0218	

<sup>12)</sup>  $k$  ist immer in dekadischen Logarithmen angegeben.

b) Temperatur-Einfluß: Der Einfluß der Temperatur auf die Depolymerisations-Reaktion geht aus Tabelle 3 hervor. Daraus ergibt sich ein Temperatur-Koeffizient der Geschwindigkeitskonstanten von 2.7 je  $10^\circ$ . Dies entspricht nach der Arrheniusschen Formel:  $k = A \cdot e^{-q/RT}$  einer Aktivierungswärme von 17.4 kcal; der temperatur-unabhängige Faktor A beträgt  $1.024 \times 10^{11}$ .

c) Einfluß von  $H^+$ - und  $OH^-$ -Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante: Wie aus Fig. 4 und Tabelle 8, Spalte 2–4, hervor-

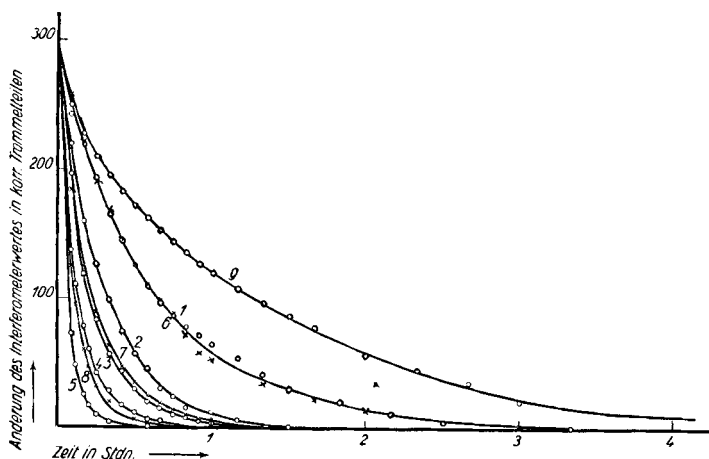


Fig. 4. Zeitliche Änderung des Interferometer-Ausschlages in Abhängigkeit von Säure- und Methanol-Gehalt der Formaldehyd-Lösung (bezüglich Alkali-Zusatz vergl. Tabelle 8). Kurve 1 0.001-n. HCl; Kurve 2 0.005-n. HCl; Kurve 3 0.01-n. HCl; Kurve 4 0.015-n. HCl; Kurve 5 0.04352-n. HCl; Kurve 6 0.002-n.  $H_2SO_4$ ; Kurve 7 0.025-n.  $H_2SO_4$ ; Kurve 8 0.01-n.  $H_2SO_4$ ; Kurve 9 4 Vol.-% Methanol.

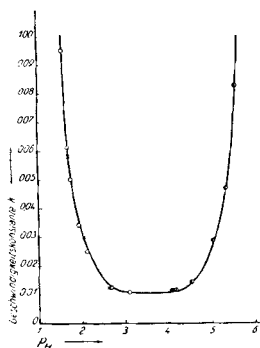


Fig. 5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  vom  $p_H$  der Formaldehyd-Lösung; Zusätze:  $\Delta$  Ameisensäure,  $\times$  Schwefelsäure,  $\circ$  Salzsäure,  $\bullet$  Kaliumchlorid,  $\odot$  Natriumhydroxyd,  $\emptyset$  kein Zusatz.

geht, beschleunigen sowohl  $H^+$  als auch  $OH^-$  die monomolekular verlaufende Depolymerisations-Reaktion stark.

In Fig. 5 sind diese Einflüsse auf die Geschwindigkeit als Funktion von  $p_H$  dargestellt. Daraus ergibt sich, daß mit zunehmendem  $p_H$  die Reaktionskonstante ein stark ausgeprägtes Minimum zwischen  $p_H = 2.6$  und  $p_H = 4.3$  durchläuft. In diesem Bereich ist die Reaktionskonstante vom  $p_H$  fast unabhängig (Bereich der größten Stabilität). Wir haben daher zur Vermeidung von Komplikationen die oben angegebene Aktivierungswärme in diesem  $p_H$ -Gebiet bestimmt. Auffallend ist der starke Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante unterhalb  $p_H = 2.6$  und oberhalb  $p_H = 4.3$ , der entsprechend der gefundenen Proportionalität zwischen  $k$  und  $[H^+]$  (vergl. Fig. 5a) bzw.  $k$  und  $[OH^-]$  (vergl. Fig. 5b) durch zwei logarithmische Kurven wiedergegeben wird. Aus den Messungen geht hervor, daß Hydr-

oxyl-Ionen  $10^7$ -mal stärker katalysieren als Wasserstoff-Ionen (vergl. Tabelle 4).

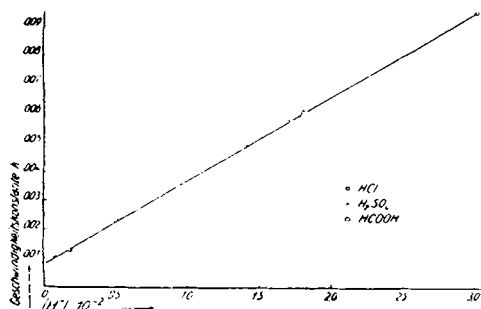


Fig. 5a. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  von  $[H^+]$ .

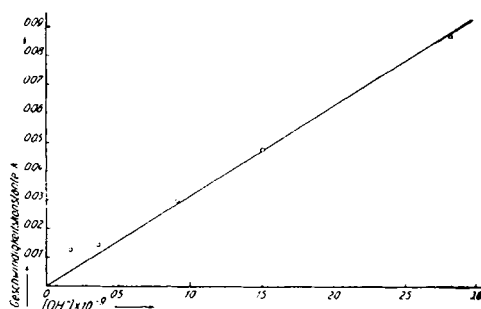


Fig. 5b. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  von  $[OH^-]$ .

Tabelle 4. Bestimmung des Verhältnisses  $k/[H^+]$  bzw.  $k/[OH^-]$ .

pH	$[H^+]$	$k$	$k/[H^+]$	im Mittel
1.53	$2.95 \times 10^{-2}$	0.0947	3.20	
1.73	$1.86 \times 10^{-2}$	0.0612	3.30	
1.78	$1.66 \times 10^{-2}$	0.0580	3.50	
1.86	$1.38 \times 10^{-2}$	0.0503	3.65	3.69
2.03	$9.33 \times 10^{-3}$	0.0347	3.72	
2.09	$8.13 \times 10^{-3}$	0.0316	3.90	
2.30	$5.02 \times 10^{-3}$	0.0235	4.67	
2.69	$2.04 \times 10^{-3}$	0.0126	6.18	
2.76	$1.74 \times 10^{-3}$	0.0127	7.30	
3.11	$7.76 \times 10^{-4}$	0.0113	14.57	
pH	$[OH^-]$	$k$	$k/[OH^-]$	
4.06	$9.78 \times 10^{-11}$	0.0110	$11.25 \times 10^6$	
4.22	$1.41 \times 10^{-10}$	0.0126	$8.93 \times 10^7$	
4.55	$3.02 \times 10^{-10}$	0.0144	$4.78 \times 10^7$	
4.96	$7.76 \times 10^{-10}$	0.0288	$3.72 \times 10^7$	$3.67 \times 10^7$
5.19	$1.32 \times 10^{-9}$	0.0464	$3.51 \times 10^7$	
5.41	$2.19 \times 10^{-9}$	0.0829	$3.78 \times 10^7$	

$$\frac{k/[H^+]}{k/[OH^-]} \sim \frac{3.69}{3.67 \times 10^7} = 10^{-7}$$

d) Einfluß von Zusätzen auf die Geschwindigkeitskonstante. Von wesentlichem Interesse ist der Einfluß solcher Zusätze, die die  $H^+$ - und  $OH^-$ -Konzentration zu verschieben vermögen, also z. B. der Einfluß von Methanol und ähnlichen Stoffen, die das Ionen-Produkt von Wasser verkleinern. Wie Tabelle 5 zeigt, vermindern schon geringe Zusätze<sup>13)</sup> von Methanol (2–4 %) die Geschwindigkeitskonstante merklich. Es sei bemerkt,

<sup>13)</sup> Bei größeren Zusätzen läßt sich  $k$  mit dem zur Verfügung stehenden Interferometer nicht mehr sicher ermitteln (Störung durch Verdunsten von Methanol und durch starken Temperatur-Einfluß auf den Interferometer-Wert bei Gegenwart größerer Mengen von Methanol).

daß Neutralsalze, wie z. B. KCl, in dem untersuchten Gebiet keinen erkennbaren Einfluß auf  $k$  haben.

Tabelle 5. Einfluß von Methanol-Zusatz auf  $k$ .

36.53 %  $\text{CH}_2\text{O}$ , verdünnt auf 2.92 %  $\text{CH}_2\text{O}$ ; Temp.  $20^\circ$ .

% zugesetztes Methanol	$k$
0	0.0126
2	0.0106
4	0.0056

e) Kryoskopische Verfolgung der Depolymerisations-Reaktion: Zur Sicherung der Voraussetzung, daß die Änderung des Interferometer-Wertes tatsächlich ein Ausdruck für Molekül-Verkleinerung darstellt, wurde der katalytische Einfluß von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  auf die in Frage stehende Reaktion auch kryoskopisch bestimmt. Zur Ausführung der Messungen wurde jeweils eine 36.53-proz. Formaldehyd-Lösung mit Wasser von entsprechendem Säure- oder Alkali-Gehalt, das vor der Verdünnung auf etwa  $0^\circ$  abgekühlt war, im Molekulargewichts-Gefäß verdünnt und in üblicher Weise die Depression bestimmt. Aus dem Versuchs-Ergebnis in Fig. 6 und in Tabelle 10 geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Einstellung des Molekulargewichtes auf den Wert für  $\text{CH}_2\text{O}$  stark von dem  $\text{pH}$ -Wert der Lösungen abhängt. Während eine Lösung, die dem Stabilitäts-Maximum entspricht, erst nach etwa 50 Stdn. den Wert 32 erreicht, findet man bei einer Lösung von etwa  $\text{pH} = 8$  diesen Wert bereits nach 9 Min.

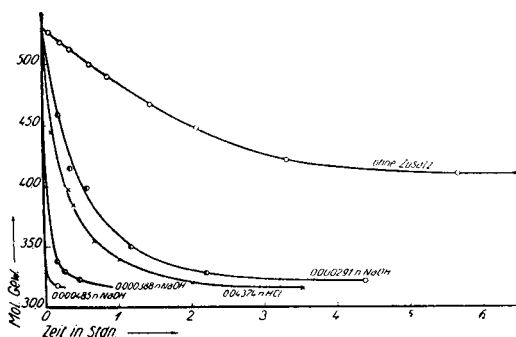


Fig. 6. Zeitliche Änderung des Mol.-Gew. von Formaldehyd in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von NaOH- und HCl-Zusatz beim Verdünnen von 36.53 %  $\text{CH}_2\text{O}$  auf 2.92 %  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Berechnet man aus dem kinetischen Verlauf der Molekül-Verkleinerung die Konstante  $k$  im Gebiet des Stabilitäts-Maximums ( $\text{pH} = 4.22$ ) und rechnet den bei  $20^\circ$  interferometrisch ermittelten Wert von  $k$  mit Hilfe des oben ermittelten Temperatur-Koeffizienten und der Beziehung  $k = A \cdot e^{-qR/T}$  auf  $0^\circ$  um, so erhält man eine befriedigende Übereinstimmung:  $k_0$  (interferometrisch) = 0.00112;  $k_0$  (kryoskopisch) = 0.00107 (Tabelle 10).

Wie aus Fig. 6 hervorgeht, ist dabei der Einfluß der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen auf die Geschwindigkeitskonstante von annähernd gleicher Größenordnung.

### Folgerungen.

Gemäß Tabelle 6 stimmt die Aktivierungswärme für die Formaldehyd-Depolymerisation recht genau mit den Aktivierungswärmen bei der Ester-Verseifung und der Mutarotation überein, unter-

scheidet sich aber wesentlich von der für die Glucosid-Spaltung bestimmten Größe.

Wie H. v. Euler und B. af Ugglas<sup>14)</sup> für die Mutarotation, H. v. Euler und J. Laurin<sup>15)</sup> für die Ester-Verseifung und I. Bolin<sup>16)</sup> für die Säure-amid-Spaltung zuerst festgestellt haben, durchläuft die Geschwindigkeitskonstante bei diesen Reaktionen, ähnlich wie bei der Formaldehyd-Depolymerisation, ein Minimum, das bei der Mutarotation zwischen  $p_H = 3$  und  $p_H = 7$ , bei der Carbonsäure-ester-Verseifung zwischen  $p_H = 3.8$  und  $4.6$  und bei der Säure-amid-Spaltung bei  $p_H = 5.8-6.2$  liegt. Dabei ist in allen drei Fällen, genau wie bei der Formaldehyd-Depolymerisation, die Reaktionskonstante im Gebiet mäßiger  $[H^+]$  bzw.  $[OH^-]$  direkt proportional diesen Ionen-Konzentrationen. Im Gegensatz dazu stehen auch hier die glucosidischen Bindungen, die nur durch  $H^+$  katalytisch beschleunigt gespalten werden.

Tabelle 6. Aktivierungswärme bei Ester-, Säure-amid-, Glucosid-Spaltung und Mutarotation.

Reaktion	Aktivierungswärme (kcal)	Temperatur
Ester-Spaltung		
durch Säure oder Alkali <sup>17)</sup> .....	16.4—18.5	25—35°
durch Esterase <sup>18)</sup> .....	4.65	—
Säure-amid-Spaltung <sup>19)</sup> .....	16.4—26.0	40—80°
$\alpha$ -Methyl-glucosid <sup>20)</sup> .....	43.5—45.2	70—80°
Rohrzucker		
durch Säure <sup>21)</sup> .....	24.1—26.0	25—50°
durch Invertase <sup>22)</sup> .....	7.0—11.0	0—50°
Maltose		
durch Säure <sup>23)</sup> .....	29.0—34.0	18—74°
durch Maltase <sup>24)</sup> .....	8.0	10—20°
Cellobiose <sup>25)</sup> .....	31.0	18—30°
Lactose <sup>26)</sup> .....	28.3	60—100°
Mutarotation <sup>27)</sup> .....	17.3—19.3	0—30°

Auf Grund der Übereinstimmung der Aktivierungswärme, sowie des katalytischen Verhaltens gegenüber  $H^+$  und  $OH^-$  wird man in der Annahme nicht fehlgehen, daß es sich einerseits in den Sauerstoff-Bindungen des polymeren Formaldehyds um Bindungen von etwa dem gleichen Charakter

<sup>14)</sup> H. v. Euler u. B. af Ugglas, Ztschr. physiol. Chem. **65**, 124 [1910], vergl. dort auch weitere Literatur-Angaben.

<sup>15)</sup> H. v. Euler u. J. Laurin, Arkiv Kemi K. S. V. Vet. Akad. **7**, 30 [1920]; vergl. ferner K. G. Karlsson, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 1 [1925].

<sup>16)</sup> I. Bolin, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 201 [1924/1925].

<sup>17)</sup> K. G. Karlsson, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 88 [1921], **145**, 1 [1925].

<sup>18)</sup> H. v. Euler u. B. af Ugglas, Ztschr. physiol. Chem. **65**, 124 [1910].

<sup>19)</sup> I. Bolin, Ztschr. anorgan. Chem. **142**, 201 [1925]; J. A. Christiansen, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 35 [1924].

<sup>20)</sup> I. Bolin, l. c.

<sup>21)</sup> H. v. Euler u. A. Oelander, Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 152 [1926].

<sup>22)</sup> H. v. Euler u. I. Laurin, Ztschr. physiol. Chem. **108**, 68 [1919].

<sup>23)</sup> K. Freudenberg, B. **63**, 1525 [1930].

<sup>24)</sup> H. v. Euler u. B. af Ugglas, l. c.

<sup>25)</sup> K. Freudenberg, l. c.

<sup>26)</sup> I. Bolin, l. c. oder E. F. Armstrong, Proceed. Roy. Soc. **74**, 188 [1904/1905].

<sup>27)</sup> H. v. Euler u. B. af Ugglas, l. c.; H. v. Euler u. A. Hedelius, Biochem. Ztschr. **107**, 150 [1920].



wie in den zum Vergleich herangezogenen Ester-, Säure-amid- und Halb-acetal-Bindungen handelt, und daß andererseits der Mechanismus der Polymerisation und Depolymerisation von Formaldehyd in wäßrigen Lösungen dem Mechanismus beim Lösen und Schließen derartiger Bindungen analog ist.

Eine die Verhältnisse bei der Verseifung der Carbonsäure-ester bzw. bei der Mutarotation befriedigend wiedergebende Theorie ist von K. G. Karlsson<sup>28)</sup>, sowie von Richard Kuhn und P. Jacob<sup>29)</sup> aufgestellt worden, die übereinstimmend annehmen, daß Carbonsäure-ester und mutarotierende Zucker amphoteren Charakter besitzen, und daß sich die Reaktion bevorzugt an den dissoziierten Molekülen (Ionen) abspielt. Dabei ist die Konzentration an dissoziierten Molekülen und damit die Geschwindigkeit der Reaktion von der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen-Konzentration abhängig. Im sauren Gebiet wird die Bildung von Substanz-Anion zugunsten der Bildung von Substanz-Kation, im alkalischen Gebiet die Bildung von Substanz-Kation zugunsten von Substanz-Anion zurückgedrängt. In einem Zwischengebiet der Acidität, dessen Lage von den Basen- und Säure-Dissoziationskonstanten abhängt, ist in überwiegender Menge ein Substanz-Zwitterion (iso-elektrisches Gebiet) vorhanden. In allen drei Fällen ist die Momentan-konzentration des Substanz-Ions bestimmend für die Geschwindigkeit der Umsetzung (Verseifung bzw. Mutarotation).

Die Bestimmung der Säure-Dissoziationskonstanten nach der von Britton modifizierten bekannten Methode von L. Michaelis durch potentiometrische Titration<sup>30)</sup> ergab den Wert  $1.62 \times 10^{-13}$  (vergl. die nachfolgende Mitteilung). Aus dem Verlauf der Kurve für die Abhängigkeit von  $k$  von  $p_H$  bzw. von der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen-Konzentration läßt sich entweder nach Euler-Karlsson aus dem iso-elektrischen Punkt oder nach R. Kuhn und P. Jacob aus dem Verlauf der  $k, p_H$ -Kurve die Basen-Dissoziationskonstante für das Methylenhydrat berechnen. Dabei wurde im Mittel  $1.62 \times 10^{-20}$  gefunden (vergl. Tabelle 7).

Tabelle 7. Berechnung der Basen-Dissoziationskonstante des Dioxymethylens nach dem Verfahren von R. Kuhn und P. Jacob. (Säure-Dissoziationskonstante  $1.62 \times 10^{-13}$ <sup>31)</sup>, Formaldehyd-Konzentration 2.92 %, Temp. 23.4°.)

Geschwindigkeits- konstante $k$	$p_H$	$[H^+]$	$[A^-] = \frac{cK_a}{K_a + [H^+]} = [B^+] = \frac{cK_b}{K_b + [OH^-]}$ <sup>32)</sup>	$[OH^-]$
0.0829	5.41	$3.89 \times 10^{-6}$	$4.08 \times 10^{-8}$	$4.08 \times 10^{-8}$
0.0464	5.19	$6.46 \times 10^{-6}$	$2.36 \times 10^{-8}$	$2.36 \times 10^{-8}$
0.0288	4.96	$1.10 \times 10^{-5}$	$1.44 \times 10^{-8}$	$1.44 \times 10^{-8}$
0.0144	4.55	$2.82 \times 10^{-5}$	$5.56 \times 10^{-9}$	$5.56 \times 10^{-9}$
0.0126	4.22	$6.03 \times 10^{-5}$	$2.63 \times 10^{-9}$	$2.63 \times 10^{-9}$
0.0110	4.06	$8.71 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-9}$	$1.82 \times 10^{-9}$

Auf der alkalischen Seite

<sup>28)</sup> K. G. Karlsson, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 1 [1925].

<sup>29)</sup> R. Kuhn u. P. Jacob, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 403 [1924].

<sup>30)</sup> H. T. S. Britton, Hydrogen Ions (Chapman and Hall Ltd., London 1932), S. 161ff. <sup>31)</sup> vergl. die auf S. 191 folgende Abhandlung von M. Wadano.

<sup>32)</sup> Aus der Symmetrie der beiden Äste der  $k, p_H$ -Kurve ergibt sich, daß die Reaktion durch Substanz-Anionen und -Kationen vermittelt wird, die mit gleicher spezifischer Geschwindigkeit reagieren.

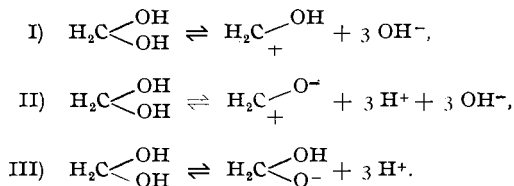
Tabelle 7 (Fortsetzung).

$p_{\text{H}}^{33)}$	$\text{POH} = \frac{\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{P}_{\text{H}}}$	$[\text{OH}^-]$	$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{\text{C} - [\text{B}^+]}$
1.59	12.48	$3.31 \times 10^{-13}$	$1.39 \times 10^{-20}$
1.89	12.18	$6.61 \times 10^{-13}$	$1.61 \times 10^{-20}$
2.16	11.91	$1.23 \times 10^{-12}$	$1.82 \times 10^{-20}$
2.60	11.47	$3.39 \times 10^{-12}$	$1.94 \times 10^{-20}$
2.74	11.33	$4.68 \times 10^{-12}$	$1.27 \times 10^{-20}$
3.00	11.07	$8.51 \times 10^{-12}$	$1.68 \times 10^{-20}$
Auf der sauren Seite			$1.62 \times 10^{-20}$

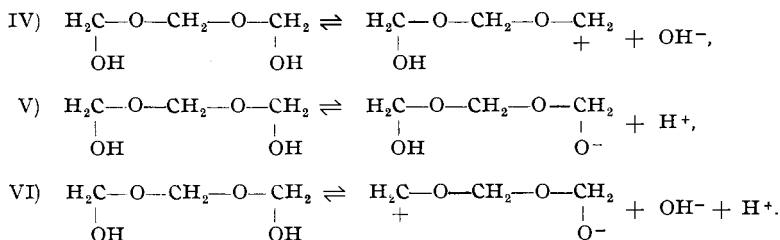
Die Ermittlung der Basen-Dissoziationskonstante nach Euler-Karlsson ergab ebenfalls  $1.62 \times 10^{-20}$ . Dabei wurde aus der Lage des Stabilitäts-Maximums der  $k, p_{\text{H}}$ -Kurve der iso-elektrische Punkt bei  $p_{\text{H}} = 3.53$  geschätzt; das entspricht  $[\text{H}^+] = 2.94 \times 10^{-4}$ .

In Tabelle 8 ist die mit Hilfe der  $k, p_{\text{H}}$ -Kurve und der beiden Dissoziationskonstanten für Dioxymethylen in den verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Gebieten errechnete Menge an gegenwärtigem Substanz-Anion  $[\text{A}^-]$  und Substanz-Kation  $[\text{A}^+]$  am Ende der Reaktion zusammengestellt und daraus der Quotient  $k/([\text{A}^+] + [\text{A}^-])$  ermittelt worden, der konstant sein sollte, wenn die Menge Anion und Kation allein die Reaktionskonstante bedingen würde. Tatsächlich ist der Ausdruck nur oberhalb  $p_{\text{H}} = 4.54$  und unterhalb  $p_{\text{H}} = 2.30$  konstant. Zwischen diesen Grenzen durchläuft der Ausdruck ein ausgeprägtes Maximum, das durch die Gegenwart anderer Ionen-Arten bedingt ist (Zwitter-Ion?). Berechnet man aus  $k - k_0 = 2.00 \times 10^{-6}$  die Konstante für den Zerfall dieser Ionen-Arten, so ergibt sich der Wert  $k_0 = 0.0032 - 0.0080$ .

Gemäß diesen Feststellungen liegen in verdünnten Formaldehyd-Lösungen folgende Gleichgewichte vor:



Dabei ist I bevorzugt unterhalb  $p_{\text{H}} = 2.6$ , II bevorzugt zwischen  $p_{\text{H}} = 2.6 - 4.5$ , III bevorzugt oberhalb  $p_{\text{H}} = 4.5$ . In konzentrierten Formaldehyd-Lösungen bestehen daneben noch die Gleichgewichte:



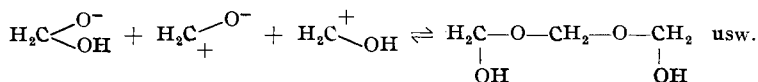
<sup>33)</sup> bestimmt durch Interpolieren aus Fig. 5, 5a u. 5b.

Tabelle 8. Berechnung der zu Ende der Re-  
(Formaldehyd-Konzentration

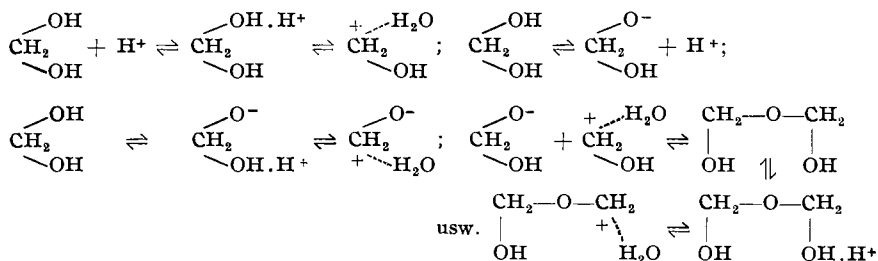
Ver- suchs- Nr.	Lösungsmittel	Geschwindigkeits- konstante k	pH	[H <sup>+</sup> ]	[A <sup>-</sup> ]	POH
1	0.04352-n. HCl	0.0947	1.53	$2.95 \times 10^{-2}$	$5.37 \times 10^{-12}$	12.54
2	0.9593-n. H.CO <sub>2</sub> H	0.0612	1.73	$1.86 \times 10^{-2}$	$8.52 \times 10^{-12}$	12.34
3	0.025-n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0580	1.78	$1.66 \times 10^{-2}$	$9.55 \times 10^{-12}$	12.29
4	0.015-n. HCl	0.0503	1.86	$1.38 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-11}$	12.21
5	0.01-n. HCl	0.0347	2.03	$9.33 \times 10^{-3}$	$1.70 \times 10^{-11}$	12.04
6	0.01-n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0316	2.09	$9.13 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-11}$	11.98
7	0.005-n. HCl	0.0235	2.30	$5.02 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-11}$	11.77
8	0.002-n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0126	2.69	$2.04 \times 10^{-3}$	$7.75 \times 10^{-11}$	11.38
9	0.01-n. H.CO <sub>2</sub> H	0.0127	2.76	$1.74 \times 10^{-3}$	$9.10 \times 10^{-11}$	11.31
10	0.001-n. HCl	0.0113	3.11	$7.76 \times 10^{-4}$	$2.04 \times 10^{-10}$	10.96
11	0.01-n. KCl	0.0110	4.06	$8.76 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-9}$	10.01
		0.0126	4.22	$6.03 \times 10^{-5}$	$2.63 \times 10^{-9}$	9.85
12	$1.105 \times 10^{-4}$ NaOH	0.0144	4.55	$2.82 \times 10^{-5}$	$5.56 \times 10^{-9}$	9.52
13	$1.940 \times 10^{-4}$ NaOH	0.0288	4.96	$1.10 \times 10^{-5}$	$1.44 \times 10^{-8}$	9.11
14	$2.580 \times 10^{-4}$ NaOH	0.0464	5.19	$6.46 \times 10^{-6}$	$2.36 \times 10^{-8}$	8.88
15	$2.910 \times 10^{-4}$ NaOH	0.0829	5.41	$3.89 \times 10^{-6}$	$4.08 \times 10^{-8}$	8.66

Es dürfte bevorzugt sein: IV in stark saurem Gebiet, V in schwach saurem Gebiet und VI in einem Gebiet um den Neutralpunkt, sowie im alkalischen Gebiet.

Die Vereinigung der Ionen des monomeren Formaldehyd-Hydrates zu Ionen der polymeren Verbindung würde in der Weise erfolgen, daß sich im sauren Gebiet die sehr kleinen Anteile an Formaldehyd-Anionen und Formaldehyd-Zwitterionen mit dem nach dem obigen Schema bevorzugt anwesenden Formaldehyd-Kation gemäß folgendem Schema zu trimerem Formaldehyd vereinigen:



Im Rahmen der Brönstedschen Vorstellungen<sup>34)</sup> (Säuren = Proton liefernde, Basen = Proton aufnehmende Substanzen) über die Natur der Säuren und Basen wäre das Schema etwa folgendermaßen zu formulieren:



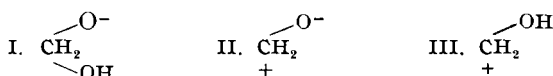
<sup>34)</sup> J. N. Brönsted, Ztschr. angew. Chem. **43**, 229 [1930]; vergl. auch F. Klages, Ztschr. Elektrochem. **39**, 663 [1933].

aktion vorhandenen Mengen an Substanz-Ionen.

0.973 Mol/l, Temp. 20°.)

[OH <sup>-</sup> ]	[A <sup>+</sup> ]	[A <sup>+</sup> ] + [A <sup>-</sup> ]	$\frac{k}{[A^+] + [A^-]}$	$k_0 = k - 2.00 \times 10^{-6} \times ([A^+] + [A^-])$
$2.88 \times 10^{-13}$	$5.48 \times 10^{-8}$	$5.48 \times 10^{-8}$	$1.73 \times 10^{+6}$	
$4.57 \times 10^{-13}$	$3.45 \times 10^{-8}$	$3.45 \times 10^{-8}$	$1.78 \times 10^{+6}$	
$5.13 \times 10^{-13}$	$3.07 \times 10^{-8}$	$3.07 \times 10^{-8}$	$1.89 \times 10^{+6}$	
$6.17 \times 10^{-13}$	$2.56 \times 10^{-8}$	$2.56 \times 10^{-8}$	$1.96 \times 10^{+6}$	} im Mittel $1.99 \times 10^{+6}$
$9.12 \times 10^{-13}$	$1.73 \times 10^{-8}$	$1.73 \times 10^{-8}$	$2.01 \times 10^{+6}$	
$1.05 \times 10^{-12}$	$1.51 \times 10^{-8}$	$1.51 \times 10^{-8}$	$2.09 \times 10^{+6}$	
$1.70 \times 10^{-12}$	$9.28 \times 10^{-9}$	$9.31 \times 10^{-9}$	$2.52 \times 10^{+6}$	
$4.17 \times 10^{-12}$	$3.78 \times 10^{-9}$	$3.86 \times 10^{-9}$	$3.26 \times 10^{+6}$	} im Mittel $0.0058$
$4.70 \times 10^{-12}$	$3.36 \times 10^{-9}$	$3.45 \times 10^{-9}$	$3.69 \times 10^{+6}$	
$1.10 \times 10^{-11}$	$1.43 \times 10^{-9}$	$1.63 \times 10^{-9}$	$6.93 \times 10^{+6}$	
$9.78 \times 10^{-11}$	$1.46 \times 10^{-10}$	$1.97 \times 10^{-9}$	$5.59 \times 10^{+6}$	
$1.41 \times 10^{-10}$	$1.12 \times 10^{-10}$	$2.74 \times 10^{-9}$	$4.60 \times 10^{+6}$	} im Mittel $0.0071$
$3.02 \times 10^{-10}$	$5.22 \times 10^{-11}$	$5.61 \times 10^{-9}$	$2.56 \times 10^{+6}$	
$7.76 \times 10^{-10}$	$2.03 \times 10^{-11}$	$1.44 \times 10^{-8}$	$2.00 \times 10^{+6}$	
$1.32 \times 10^{-9}$	$1.20 \times 10^{-11}$	$2.36 \times 10^{-8}$	$1.97 \times 10^{+6}$	
$2.19 \times 10^{-9}$	$7.18 \times 10^{-12}$	$4.08 \times 10^{-8}$	$2.03 \times 10^{+6}$	$2.00 \times 10^{+6}$

Der Depolymerisations-Vorgang würde also entsprechend den beiden Schemata durch Dissoziation der C—O—C-Bindungen zustandekommen. Im sauren Gebiet verschwindet schnell der größte Anteil der bei der Dissoziation gebildeten Anionen I, sowie der der Zwitter-Ionen unter Bildung



von III, d. h. unter Bildung von Substanz-Kation. Im alkalischen Gebiet gilt das Umgekehrte, und im Gebiet um den iso-elektrischen Punkt sind bevorzugt Zwitter-Ionen vorhanden.

Versucht man, diese Vorgänge mit denen in Zusammenhang zu bringen, die sich bei Gegenwart von viel Säure bzw. viel Alkali abspielen, und die zu dem bekannten  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Poly-oxymethylen<sup>35)</sup> führen, so ist zu berücksichtigen, daß bei allen Operationen, durch die diese festen Abscheidungsprodukte gebildet werden, Anlaß zur Verschiebung des Gleichgewichtes monomer  $\rightleftharpoons$  trimer gegeben ist, während der durch beschleunigende Wirkung der H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen aktive (d. h. ionisierte) Zwischenstufen in so hoher Konzentration auftreten, daß sonst nicht oder nur in beschränktem Umfang<sup>36)</sup> beobachtbare Reaktionsprodukte (z. B. tetramer aus 2 Mol. dimer oder hexamer aus 2 Mol. trimer oder 3 Mol. dimer usw.) zu einem erheblichen Betrag entstehen, wenn sie infolge geringer Löslichkeit der weiteren Gleichgewichts-Einstellung entzogen werden.

Nach dieser Betrachtungsweise ist das Auftreten der Poly-oxymethylene nicht bedingt durch eine unspezifische kondensierende Wirkung eines wasser-

<sup>35)</sup> F. Auerbach u. H. Barschall, l. c. 27, 7ff. [1907]; C. Mannich, B. 52, 160 [1919].

<sup>36)</sup> vergl. z. B. die von Auerbach und Barschall aus Messungen der Gleichgewichtskonstanten gefolgerte Anwesenheit von tetramerem Formaldehyd.

abspaltenden Mediums, sondern durch die katalytische Beeinflussung der **Kinetik** der Gleichgewichts-Einstellung (Beeinflussung von Zwischenreaktionen).

Auch die weitere Umwandlung von Formaldehyd durch die Cannizzarosche Reaktion, sowie durch die Polymerisation im Sinne der Zucker-Bildung dürfte wohl im Sinne kinetischer Beeinflussung durch  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen zu deuten sein. H. v. Euler hat nachgewiesen, daß die Cannizzarosche Reaktion bei Formaldehyd sich ebenfalls am dissoziierten Molekül abspielt. Wir werden auf den Zusammenhang dieser Reaktionen mit der Poly-oxymethylen-Bildung bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

### Schätzung der Dissoziationswärme für die C-O-Bindung im polymeren Formaldehyd.

Das vorangehend erörterte Schema der Polymerisation und Depolymerisation von Dioxymethylen läßt erwarten, daß die die Verknüpfung der Formaldehyd-Gruppen in den polymeren Molekülen vermittelnde C-O-Bindung sehr viel schwächer als die normale Äther-Bindung ist. Wir geben im folgenden eine grobe Schätzung der Dissoziationswärme für diese Bindung auf Grund von Versuchen M. Delépine<sup>37)</sup>, der die Verdünnungswärme von 30-proz. wäßrigem Formaldehyd mit Wasser und mit verd. Kalilauge bestimmt hat. Delépine fand, daß 0.1 l 30-proz. Formaldehyd mit 0.9 l Wasser verdünnt, 0.45 kgcal und 0.1 l 30-proz. Formaldehyd, mit 0.9 l  $10/9$ -n. KOH verdünnt, 3.13 kgcal liefert. Bei der Verdünnung mit Wasser wird nach der unmittelbar auftretenden positiven Wärme-Tönung ein langsam erfolgender, nach Delépine kalorimetrisch nicht verfolgbare Wärme-Verbrauch beobachtet, der auf Grund unserer kinetischen Messungen der Wärme-Tönung des Dissoziationsvorganges entsprechen dürfte<sup>38)</sup>. Demgegenüber vollzieht sich bei der Verdünnung bei Gegenwart von Hydroxyl-Ionen der Dissoziationsvorgang so schnell, daß er thermisch meßbar wird. Leider hat Delépine die Messungen bei so hoher Kalilauge-Konzentration vorgenommen, daß die Neutralisationswärme mit einem sehr wesentlichen Betrag in die Wärme-Bilanz eingeht. Wir haben daher aus der in der nachfolgenden Mitteilung<sup>39)</sup> ermittelten Dissoziationskonstante des Formaldehyds bei 23° ( $K_1$ ) und der von H. v. Euler<sup>40)</sup> ermittelten Dissoziationskonstante bei 50° ( $K_2$ ) die Dissoziationswärme für Dioxymethylen berechnet; sie beträgt  $-2.18$  kgcal.

$$K_1 = 1.62 \times 10^{-13} \text{ (23}^\circ\text{)}; \quad K_2 = 3.3 \times 10^{-13} \text{ (50}^\circ\text{)}$$

$$Q = -R \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

$$Q = -2 \frac{9.56 \times 10^4}{27} \ln 2.037 = -2.19 \text{ Cal}$$

Da die in Frage stehende Neutralisationswärme die Summe aus Dissoziationswärme der C-O-Bindung und Neutralisationswärme von Wasser (13.52 kgcal) darstellt, ergibt sich für die gesuchte Neutralisationswärme

<sup>37)</sup> M. Delépine, *Compt. rend. Acad. Sciences* **124**, 1454 [1897].

<sup>38)</sup> vergl. dazu auch F. Auerbach u. H. Barschall, l. c. **22**, 27 [1905].

<sup>39)</sup> M. Wadano, *B.* **67**, 191 [1934].

<sup>40)</sup> H. v. Euler u. T. Lövgren, *Ztschr. anorgan. Chem.* **147**, 123 [1925].

13.52 kcal — 2.19 kcal = 11.33 kcal/1 Mol. Da unter den Versuchsbedingungen von Delépine nur ein von  $[\text{OH}^-]$  abhängiger Teil der Dioxymethylen-Moleküle neutralisiert wird, wurde dieser Anteil in üblicher Weise berechnet und gemäß der nachfolgenden Rechnung zu 77.1 % gefunden. Danach ist die für die Neutralisation in Rechnung zu setzende Wärmemenge + 8.74 kcal.

Berechnung des Dissoziationsgrades: In der alkalischen Lösung besteht das Gleichgewicht  $\text{HA} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KA} + \text{H}_2\text{O}$ . Da HA eine schwache Säure und KOH eine starke Base ist, gilt  $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\frac{[\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_h = \frac{K_w}{K_a}$ . Da gleiche Mole HA und KOH verwendet wurden, ergibt sich  $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$ , so daß  $\frac{[\text{HA}]^2}{[\text{A}^-]} = K_h$ . Ferner ist  $[\text{HA}] = 1 - [\text{A}^-]$ . Dann ist  $\frac{(1 - [\text{A}^-])^2}{[\text{A}^-]} = K_h$  oder  $[\text{A}^-]^2 - (K_h + 2)[\text{A}^-] + 1 = 0$ . Die Auflösung dieser quadratischen Gleichung liefert  $[\text{A}^-] = \frac{K_h + 2}{2} \pm \sqrt{\frac{(K_h + 2)^2}{4}} - 1$ .  $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.10 \times 10^{-14}}{1.62 \times 10^{-13}} = 0.0679$ ; demnach  $[\text{A}^-] = 0.771$ , d. h. 77.1 % aller Formaldehyd-Moleküle liegen in Form von Ionen vor.

Nimmt man an, daß die unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser beobachtete Wärme-Tönung von 0.45 kcal nur der Verdünnungswärme der Lösung entspricht, so ergibt sich für die Summe der Depolymerisationswärme des polymeren Anteiles und der Neutralisationswärme + 2.68 kcal.

Die Depolymerisationswärme enthält neben der Trennungsarbeit für die C-O-Bindung noch die Wärme, die bei der Absättigung der neu entstandenen freien Bindungen durch die Elemente des Wassers entsteht, und die Dissoziationswärme des angelagerten Wassers. Nimmt man zunächst an, daß die beiden Wärme-Beträge sich annähernd kompensieren, so wird für die Ermittlung der Depolymerisationswärme von 2.68 kcal nur der Betrag für die Neutralisationswärme abzuziehen sein. Für die Depolymerisationswärme der vorhandenen polymeren Moleküle errechnet sich also ein Betrag von -6.06 kcal. Nach den Messungen von Auerbach und Barschall enthält eine 30-proz. Lösung von wäßrigem Formaldehyd 60 %  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen in Form von polymeren Molekülen. Die Depolymerisationswärme für ein Mol.  $\text{CH}_2\text{O}$  beträgt demnach  $-6.06/0.6 = -10.01$  kcal. Bezogen auf 1 Mol. Trimeres ergibt sich -30.03 kcal, und bezogen auf eine gelöste Bindung -15.02 kcal.

M. Delépine<sup>41)</sup> hat als Polymerisationswärme beim Übergang von Formaldehydgas zu festem Poly-oxymethylen gemäß  $n(\text{CH}_2\text{O})_{\text{Gas}} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_{n \text{ fest}} + 15$  kcal angegeben. Die Übereinstimmung mit den oben abgeleiteten Wert für die Binde-Energie der CO-Bindung im polymeren Formaldehyd spricht dafür, daß die von uns zur Schätzung des Wertes in erster Näherung gemachten Angaben zu Recht bestehen dürften.

Die Bindungs-Energie für die C-O-Bindung im polymerisierten Formaldehyd ist also etwa 4–5-mal kleiner als die Bindungs-Energie für eine normale C-O-Bindung (71 kcal) und stimmt größenordnungs-mäßig mit den von St. Goldschmidt und J. Bader<sup>42)</sup> für die N-N-Bindung in arylierten Hydrazinen vorläufig geschätzten Dissoziationswärmern überein. Möglicher-

<sup>41)</sup> M. Delépine, Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 819, 1526 [1897].

<sup>42)</sup> St. Goldschmidt u. J. Bader, A. **473**, 147 [1929].

weise entspricht ein ähnlicher Wert auch der Dissoziationswärme der C-C-Bindung im Hexaphenyl-äthan und analogen Verbindungen<sup>43)</sup>.

Die beim Formaldehyd aufgefundenen Verhältnisse haben für Polymerisations- und Depolymerisations-Vorgänge bei Kohlenhydraten Interesse, weil bei gewissen Abbauprodukten von Cellulose und Stärke in wäßrigen Lösungen ebenfalls eine Abhängigkeit des Molekulargewichtes von Konzentration und  $p_H$  beobachtet wurde. Es ist möglich, daß sich auch in diesen Fällen die Vorgänge über die Ionen abspielen, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden wird.

### Beschreibung der Versuche.

Versuchs-Anordnung und Eichung des Interferometers: Zur Messung diente ein Flüssigkeits-Interferometer nach Haber-Loewe, dessen Temperiertrog durch Zu- und Ableitung von einem Thermostaten aus gespeist wurde. Die Temperatur-Konstanz zwischen 15° und 25° betrug  $\pm 0.1^\circ$ . Die Trommelteile des Interferometers wurden nach E. Berl und K. R. Andress<sup>44)</sup> mit der D-Linie (Natrium) und der grünen Hg-Linie geeicht. Als Lichtquelle für das Natriumlicht diente eine elektrische Natriumlampe von Zeiss, wobei das Licht durch einen geeigneten Kondensator auf die Stelle konzentriert wurde, an der der Faden des Glühlämpchens sitzt, das sonst als Lichtquelle für das Interferometer dient. Als Lichtquelle für die grüne Hg-Linie diente das durch einen Spektrographen zerlegte Licht einer Quecksilberpunktlichtlampe von W. C. Heraeus-Hanau.

Die Eichung ergab, daß in dem Gebiet, in dem bei den kinetischen Versuchen gearbeitet wurde (bis zu 500 Trommelteilen) Proportionalität zwischen Brechungsindex-Unterschied und abgelesenen Trommel-Teilen besteht.

Beziehung zwischen Interferometer-Ausschlag und Konzentration: Nach den Ergebnissen von Auerbach und Barschall<sup>45)</sup> liegt in wäßrigen Formaldehyd-Lösungen ein Gemisch zweier Molekülararten vor, so daß der Interferometer-Ausschlag (I.-A.) unter der Voraussetzung, daß keine Beeinflussung der beiden Molekül-Arten unter sich und durch das Lösungsmittel erfolgt, sich additiv aus den Werten für die einzelnen Molekül-Arten zusammensetzt:

$$\text{I.-A. Gemisch} = \text{I.-A.}_u + \text{I.-A.}_d = \alpha_u c_u + \alpha_d c_d,$$

$$\text{I.-A. Gemisch} = \text{Abgelesene Trommel-Teile,}$$

$$\text{I.-A.}_u = \text{Anteil von I.-A. Gemisch, der auf undissoziierte Moleküle entfällt,}$$

$$\text{I.-A.}_d = \text{Anteil von I.-A. Gemisch, der auf dissoziierte Moleküle entfällt,}$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_u \\ \alpha_d \end{array} \right\} = \text{Trommel-Teile, die der Einheit der Konzentration (c) der in Frage stehenden Molekül-Arten entsprechen.}$$

Ist a die vor der Verdünnung vorhandene Menge an dissoziations-fähiger Substanz, x die Menge des daraus entstandenen Dissoziationsproduktes, so ist (a—x) die zur Zeit  $t_x$  vorhandene Menge dissoziierender Substanz und

<sup>43)</sup> K. Ziegler u. Lisa Ewald, A. **473**, 177 [1929]; K. Ziegler, L. Ewald u. Ph. Orth, A. **479**, 290 [1930].

<sup>44)</sup> E. Berl u. K. R. Andress, Ztschr. angew. Chem. **34**, 370 [1921]; G. Werner, Ztschr. angew. Chem. **38**, 905 [1925]; E. Berl u. L. Ranis, Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik (in A. Euckens Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Bornträger, Berlin 1928), **19**, 492.

<sup>45)</sup> F. Auerbach u. H. Barschall, l. c. **22**, 19 [1905].

$$\text{I.-A. Gemisch} = \alpha_u(a-x) + \alpha_d x = \alpha_u a - (\alpha_u - \alpha_d)x \\ = B - B'x$$

$$\text{I.-A.}_{t_1} = B - B'x_1$$

$$\text{I.-A.}_{t_2} = B - B'x_2 \quad \text{I.-A.}_t = B'(x_2 - x_1);$$

d. h. die Änderung des Interferometer-Ausschlages ist direkt proportional der Änderung der Menge des dissoziierten Anteiles.

Ersetzt man in der Gleichung für den Verlauf der monomolekularen Reaktion die Konzentration durch den proportionalen Interferometer-Ausschlag, so ergibt sich, aus:

$$K = \frac{1}{t - t_0} \ln \frac{a - x_0}{a - x}$$

$$K = \frac{1}{t - t_0} \ln \frac{\text{I.-A.}_{t_0}}{\text{I.-A.}_t}, \text{ da } a = \text{I.-A.}_0$$

$$x_0 = (\text{I.-A.}_0 - \text{I.-A.}_{t_0})$$

$$x_t = (\text{I.-A.}_0 - \text{I.-A.}_t).$$

$\text{I.-A.}_0$  entspricht dabei dem Interferometer-Ausschlag zu Beginn der Reaktion,  $\text{I.-A.}_{t_0}$  dem Interferometer-Ausschlag zu Beginn der Messung.

Ein Versuchs-Beispiel ist in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9. Beispiel für die interferometrische Ermittlung von  $k$ .  
35.53 %  $\text{CH}_2\text{O}$ , verdünnt auf 2.92 %  $\text{CH}_2\text{O}$ . Temperatur  $20^\circ$ ,  $p_{\text{H}} = 4.22$ .

$t$	$t_0$	$\text{I.-A.}_c$	$k$
0		(286) <sup>46)</sup>	
5	0	247	
7	2	224	0.0207
10	5	212	0.0133
15	10	185	0.0126
20	15	160	0.0125
25	20	138	0.0126
30	25	118	0.0128
35	30	103	0.0127
40	35	89	0.0126
45	40	76	0.0129
50	45	67	0.0126
55	50	60	0.0123
60	55	52	0.0130
65	60	44	0.0125
70	65	37	0.0127
80	75	27	0.0128
95	90	18	0.0126
120	115	11	0.0117
180	175	0	

Im Mittel 0.0126

Herstellung der verwendeten Formaldehyd-Lösung: Zur Herstellung der wäßrigen Formaldehyd-Lösungen wurde eine entsprechende Menge käuflichen Paraformaldehyds mit destilliertem Wasser in einem mit Wasserdampf ausgedämpften Rundkolben aus Jenaer Glas durch Kochen am Rückflußkühler gelöst, die trübe Lösung filtriert und auf 36.53 Vol.-%  $\text{CH}_2\text{O}$  verdünnt. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde bei Raum-

<sup>46)</sup> Extrapoliert aus  $k = 0.0126$ .



Temperatur wenigstens 8 Tage stehengelassen. Die so hergestellte Lösung enthält geringe Mengen Ameisensäure und andere unbekannte Verunreinigungen (über die Eigenschaften dieser Lösungen vergl. die auf S. 191 folgende Mitteilung). Alle Versuche wurden mit derselben Grundlösung ausgeführt. Der Formaldehyd-Gehalt wurde nach G. Romijn<sup>47)</sup> unter den notwendigen Vorsichtsmaßregeln<sup>48)</sup> bestimmt. Die Genauigkeit beträgt  $\pm 0.1\%$ .

Der  $p_H$ -Wert der Lösungen wurde potentiometrisch mit einem Spiegel-Galvanometer als Nullinstrument, der Normal-Kalomel-Elektrode als Vergleichs-Elektrode und der Wasserstoff-Elektrode mit strömendem Wasserstoff als Meß-Elektrode in üblicher Weise bestimmt.

Ausführung der Versuche: Zur Verfolgung der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes der Formaldehyd-Lösung nach dem Verdünnen wurde die auf Meß-Temperatur gebrachte Formaldehyd-Lösung entsprechender Konzentration mit Leitfähigkeits-Wasser von Meß-Temperatur in einem Kölbchen verdünnt und nach gutem Umschütteln in die Meß-Kammer des Interferometers eingefüllt. Die Vergleichs-Kammer enthält eine in gleicher Weise hergestellte Lösung, die durch längeres Stehen den Endzustand bereits erreicht hatte. Unmittelbar danach wurde mit der Ablesung der Trommel-Teile begonnen, die solange fortgesetzt wurde, bis die Differenz zwischen Vergleichs-Lösung und Meß-Lösung Null war.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen-Einflusses wurde zur Verdünnung der konzentrierteren Formaldehyd-Lösung Leitfähigkeits-Wasser benutzt, dem eine entsprechende Menge Säure bzw. Natronlauge zugesetzt war. In gleicher Weise wurde bei der Herstellung der Meß-Lösungen zur Bestimmung des Methanol- bzw. Neutralsalz-Einflusses verfahren.

Die kryoskopischen Messungen wurden in üblicher Weise ausgeführt. In Tabelle 10 sind die Konstanten zusammengestellt, die sich aus dem Verlauf der Molekulargewichts-Zeit-Kurve bzw. der Gefrierpunkts-Depressions-Zeit-Kurve ermitteln lassen.

Tabelle 10. Geschwindigkeitskonstanten der Formaldehyd-Depolymerisation, ermittelt aus den kryoskopischen Messungen unter der Annahme monomolekular verlaufender Reaktion.

36.53 % $\text{CH}_2\text{O}$ , verdünnt auf 2.92 % $\text{CH}_2\text{O}$ , Temp. $-0^\circ$ bis $-2^\circ$ .			
$p_H$ bei $20^\circ$	k im Mittel	Zusatz	Bemerkungen
4.22	0.00107	ohne	
1.53	0.0116	0.04352-n. HCl	Entspricht Lösung Vers. Nr. 1 der Tabelle 8.
5.41	0.0094	0.000291-n. NaOH	Entspricht Lösung Vers. Nr. 15 der Tabelle 8.
etwa 6.0	0.026	0.000388-n. NaOH	Ungenau.
etwa 8.0	—	0.000485-n. NaOH	Wegen großer Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr verfolgbar.

<sup>47)</sup> G. Romijn, Ztschr. analyt. Chem. **36**, 18 [1897], **39**, 60 [1900], **44**, 20 [1905].

<sup>48)</sup> F. Auerbach u. H. Barschall, l. c. **22**, 584 [1905]; F. Auerbach u. W. Plüdemann, ebenda **47**, 116 [1914]; P. Borgstem u. W. G. Horsch, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1493 [1923]; F. Mach u. R. Hermann, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 104 [1923]; R. Signer, Helv. chim. Acta **13**, 43 [1930].