

87. Über Bildung und Zerfall von Hexamethylentetramin

von Emil Baur und Werner Rüetschi.

(26. V. 41.)

Hexamethylentetramin, gewöhnlich Urotropin genannt, wird in grossen Mengen hergestellt; es findet ausgedehnte Verwendung als Medikament, in der Konservenindustrie und als Zwischenprodukt der chemischen Technik. Schon deswegen verdiente genaue Kenntnis der Bildung des Urotropins aus seinen Bestandteilen, Formaldehyd und Ammoniak, alle Aufmerksamkeit. Darüber hinaus dürfte Kinetik und Dynamik der Verbindung, in deren Molekel zwölf C—N-Bindungen zu einem Gebilde von hoher Symmetrie vereinigt sind, für die Reaktionslehre, insbesondere die Frage der Umkehrbarkeit, von Bedeutung sein. Trotzdem fehlt es durchaus an entsprechenden Untersuchungen; kaum dass die Umkehrbarkeit sicher nachgewiesen wäre. Es gibt nur eine Arbeit jüngerer Datums von *J. Büchi*¹⁾ aus dem pharmazeutischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich, welche dartut, dass bei Behandlungen nach üblichen Sterilisationsverfahren Urotropin reversibel gespalten wird.

Wir haben nun diese Lücke auszufüllen getrachtet, indem wir Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit (R.G.) für eine Reihe von Temperaturen bestimmten. Wegleitend war für uns die Frage, ob Bildung und Zerfall vollkommen symmetrisch verlaufen oder nicht. Im ersten Fall würde die R.G. der *Guldberg'schen* Kinetik folgen, im zweiten Fall aber der von *A. Skrabal*²⁾ so genannten *Baur'schen* Kinetik. Diese ist dadurch ausgezeichnet, dass sie eine Einschränkung fallen lässt, die der üblichen Ableitung des kinetischen M.W.G. zu Grunde liegt, wonach beim Gleichgewicht die Geschwindigkeiten der Hin- und Gegenreaktion in vollkommenem Ausgleich stehen sollen. Es hat sich gezeigt, dass Urotropin zwar bei höheren Temperaturen dem *Guldberg'schen* Theorem der Gleichzeitigkeit der Gleichgewichtseinstellung genügt, dass aber bei niederen Temperaturen Abweichungen im Sinn des *Baur'schen* Theorems von der Einseitigkeit der Gleichgewichtseinstellung hervortreten. Dies ist das wesentliche Ergebnis der folgenden Untersuchung.

Gliederung der Untersuchung. Sie besteht aus drei wesentlich voneinander unabhängigen Teilen:

I. Wirkung von Formaldehyd auf Ammoniak. Die Umsetzung läuft praktisch vollständig ab. Der Verlauf wird durch acidimetrische

¹⁾ *J. Büchi*, Pharm. Acta Helv. **13**, 169 (1938).

²⁾ *A. Skrabal*, Z. El. Ch. **43**, 317 (1937). — Ders., Über den Ausbau der chemischen Mechanik, Sitzb. Akad. Wiss. Wien, Abt. II, b, **139**, 167 (1930).

Titration des Ammoniaks bestimmt. Die Reaktionskurve wird auf ihre Ordnung hin untersucht.

II. Wirkung von Formaldehyd auf Ammoniumsulfat in gepufferter Lösung, und Zersetzung von Urotropin in gepufferter Lösung. Bei passender Pufferung nimmt das Gleichgewicht eine mittlere Lage ein. Es wird argentometrisch der übrige Formaldehyd gemessen und fortlaufend das p_H mit der Chinhydronelektrode potentiometrisch verfolgt. Bestimmt wird Gleichgewicht und Geschwindigkeit bei einer Reihe von Temperaturen.

III. Bei einer festgehaltenen Temperatur von 64° wird durch Variation der Reaktionsteilnehmer die Konstanz der Gleichgewichtskonstante im zugänglichen Bereich geprüft. Anhangsweise wird die Wärmetönung aus dem Temperaturgang der Gleichgewichte berechnet.

Wegen literarischer Nachweise, analytischer Methoden, tabellierter Versuchsprotokolle, Berechnungen und Einzelheiten verweisen wir auf die Dissertation von *W. Rüetschi*¹⁾.

I. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Praktisch vollständiger Ablauf findet statt bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd nach:



im Temperaturgebiet von 0 — 50° , sowohl bei Überschuss von Ammoniak, wie von Formaldehyd. Es wird in verstöpselten Reagensgläsern im Thermostaten gearbeitet. Die Gefässe enthalten kleine Thermometer, um die Isothermie des Ablaufs zu kontrollieren. Die stärkeren Lösungen pflegen sich anfangs zu erwärmen, wogegen durch entsprechende Aussenkühlung angekämpft werden muss. Die Proben werden mit $0,1$ -n. oder $0,05$ -n. HCl rasch titriert, wobei sehr auf den richtigen Indikator geachtet werden muss. Phenolrot (Umschlag bei $p_H = 6,8$ — $8,4$) hat sich als geeignet erwiesen. Mit mehr sauren Indikatoren wird Urotropin mehr oder weniger mittitriert.

Eine eigentümliche und störende Erscheinung ist, dass nach beendigter Titration erneut alkalische Reaktion eintritt. Nach gewisser Zeit kann nachtitriert werden, worauf der Titer endgültig stehen bleibt. Die Nachtitration beruht nicht etwa auf Rückzersetzung von Urotropin, sondern muss durch das Vorhandensein von Zwischenverbindungen erklärt werden. Die Bildung von Urotropin geht sicher über Zwischenverbindungen vor sich. Wenn sich diese nur halten, solange die Lösung alkalisch ist, so werden sie bei rascher Titration nicht gleich mittitriert, liefern aber in der neutral gemachten Lösung nach einiger Zeit durch ihren Zerfall noch etwas Ammoniak nach.

¹⁾ *Werner Rüetschi*, Über Bildung und Zerfall von Hexamethylentetramin. Diss. E.T.H. Zürich, 1941.

Man wird sie also zunächst nicht mittitrieren, sondern erst nachträglich, nachdem sie zerfallen sind.

Es ist klar, dass für den Versuch, die Reaktionsordnung zu bestimmen, welche eben der möglichen Existenz von Zwischenverbindungen Rechnung tragen soll, die Anfangstitrationen mehr Aufschluss geben werden. Daher sind in den folgenden Tabellen diese (mit Phenolrot erhaltenen) Anfangstiter aufgenommen worden. Wir beschränken uns auf die kinetische Analyse der 0°-Isothermen, weil sie wegen der Langsamkeit des Ablaufs die genauesten Werte liefern. Bei den höheren Temperaturen geht die Beschleunigung etwa nach der R.G.T.-Regel (Verdoppelung der Geschwindigkeit für 10°).

Wir berechnen Geschwindigkeitskoeffizienten für die zweite Ordnung k_{II} für $C_{CH_2O} \times C_{NH_3}$ und für die dritte Ordnung k_{III} für $C_{CH_2O} \times C_{NH_3}^2$ und k'_{III} für $C^2_{CH_2O} \times C_{NH_3}$. In den Tabellen 1, 2, 3 bedeuten A und F die Konzentrationen von Ammoniak und Formaldehyd in Mol/Liter, v die Änderung der Ammoniakkonzentration je Minute.

Tabelle 1.

Ansatz: 0,5-m. A + 0,75-m. F.

Zeit t Minuten	A m/L	$v = -\frac{dA}{dt}$	$k_{II} = \frac{v}{A \cdot F}$	$k_{III} = \frac{v}{A^2 \cdot F}$	$k'_{III} = \frac{v}{A \cdot F^2}$
0	0,50				
1	0,48	0,020	0,0555	0,113	0,076
2	0,455	025	0766	164	109
3	0,43	025	085	193	129
4	0,41	020	076	18	12
5	0,39	020	083	21	139
6	0,37	020	092	24	16
7	0,35	020	103	29	19
10	0,305	015	094	29	19
15	0,25	011	096	34	23
20	0,21	008	101	44	29
30	0,165	0045	086	46	30
45	0,125	0027	085	59	39
Mittel $k_{III} = 0,19$					

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass durchschnittlich eine Konstanz für k'_{III} am besten erfüllt ist. Also wird der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang wahrscheinlich dritter Ordnung sein mit NH_3 und CH_2O im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2.

Allerdings stimmen die k'_{III} für die drei Versuche nicht überein; es sieht so aus, als ob die Gesamtkonzentration auf die jeweilige Geschwindigkeit einen stark herabsetzenden Einfluss hätte.

Tabelle 2.

Ansatz: 0,5-m. A + 3-m. F.

Zeit t Minuten	A m/L	$v = -\frac{dA}{dt}$	$k_{II} = \frac{v}{A \cdot F}$	$k_{III} = \frac{v}{A^2 \cdot F}$	$k'_{III} = \frac{v}{A \cdot F^2}$
0	0,50				
1	17	0,330	(0,364)	(1,10)	(0,133)
2	145	025	0,064	0,40	0,026
3	13	015	044	32	018
4	12	010	033	26	014
5	113	007	025	21	010
6	105	008	030	28	013
7	10	005	020	20	008
10	085	005	022	24	009
15	065	004	023	30	010
20	05	003	022	38	010
30	03	002	022	54	009
45	01	0013	028	1,43	012
Mittel $k'_{III} = 0,013$					

Tabelle 3.

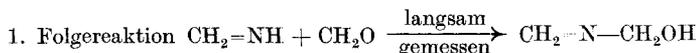
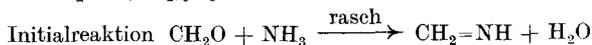
Ansatz: 2-m. A + 0,75-m. F.

Zeit t Minuten	A	v	k_{II}	k_{III}	k'_{III}
0	2,00				
1	1,91	0,09	0,067	0,034	0,099
2	87	04	036	019	062
3	84	03	030	016	057
4	82	02	022	012	045
5	795	025	030	016	065
6	775	02	026	015	061
7	76	015	019	012	049
10	73	01	016	009	043
15	69	008	015	009	047
20	66	006	014	008	052
30	63	003	008	005	039
Mittel $k'_{III} = 0,056$					

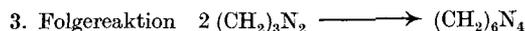
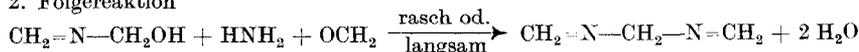
Die dritte Ordnung lässt die folgenden beiden Deutungen zu:

A. Durch Kondensation von je 1 Molekel Formaldehyd und Ammoniak bildet sich Methylenimin, welches in einer Folgereaktion eine weitere Aldehydmolekel addiert, wobei ein Alkohol entsteht. Dieser bildet mit je einer Molekel Formaldehyd und Ammoniak

Trimethylenimin $(\text{CH}_2)_3\text{N}_2$. Die Polymerisation von zwei solchen Ketten führt zu Urotropin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$:



2. Folgereaktion



Ist die erste Reaktion rasch, so ist deren Gleichgewicht als eingestellt zu betrachten. Die Konstante beträgt

$$K = \frac{(\text{CH}_2=\text{NH})}{(\text{CH}_2\text{O})(\text{NH}_3)} \quad (1)$$

Für die geschwindigkeitsbestimmende 1. Folgereaktion gilt, dass deren Geschwindigkeit proportional dem Konzentrationsprodukt der dabei verschwindenden Stoffe ist:

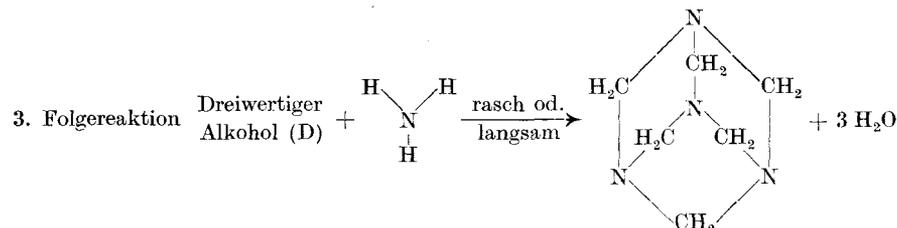
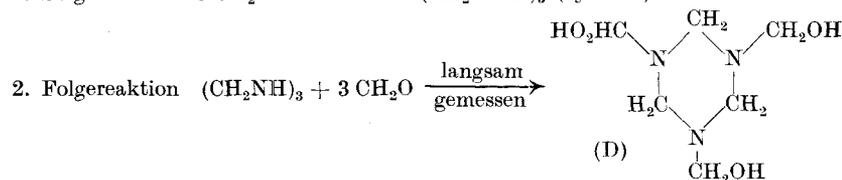
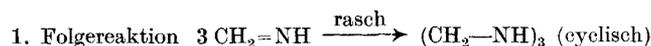
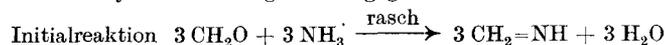
$$v = k \cdot (\text{CH}_2=\text{NH})(\text{CH}_2\text{O}) \quad (2)$$

Löst man Gleichung (1) nach der Iminkonzentration auf und setzt diese in Gleichung (2) ein, so folgt, wenn $k \cdot K = k'$ ist:

$$v = k' \cdot (\text{CH}_2\text{O})^2 (\text{NH}_3),$$

was unserer Forderung entspricht.

B. Zuerst bildet sich Methylenimin wie oben; dieses polymerisiert sich aber sofort zu Trimethylenimin, welches nun im geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang an jedes N eine Molekel Formaldehyd anlagert unter Bildung eines dreiwertigen Alkohols. In der letzten Stufe reagiert dann noch eine Ammoniakmolekel mit den 3 Oxymethylen-gruppen unter Wasserabspaltung, wodurch die 3 andern Trimethyleniminringe des Hexamethylenetetramins gleichzeitig geschlossen werden:

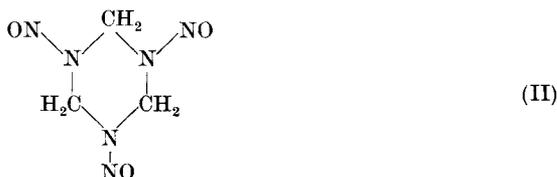


Wie man sieht, werden bis und mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang Formaldehyd und Ammoniak im Verhältnis 2 : 1 verbraucht, so dass auch diese Reaktionsfolge den Anforderungen genügt.

Es wäre durchaus möglich, dass beide Wege, A und B, nebeneinander beschritten werden, allenfalls noch quantitativ wechselnd,

je nach den näheren Umständen. Sucht man aber nach einer Entscheidung, so möchten die folgenden präparativen Anhaltspunkte dienlich sein.

P. Griess und *G. Harrow*¹⁾ einerseits und *F. Mayer*²⁾ andererseits konnten unabhängig voneinander bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin Zwischenprodukte fassen, die sie als Dinitroso-pentamethylentetramin (I) (Konstitution nicht angegeben) und Trinitroso-trimethylentriamin (II) identifizierten, welchem sie die Formel

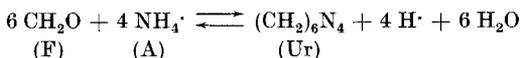


zuschrieben. Mit wenig salpetriger Säure erhielten sie mehr von (I), während bei Überschuss mehr (II) gebildet wurde. Diese Verhältnisse wurden von *P. Duden* und *M. Scharff*³⁾ bestätigt, welche auch feststellten, dass bei der Urotropinbildung mehr (II), beim Zerfall aber (I) und (II) ungefähr in gleicher Menge entstehen. *Duden* und *Scharff* erhielten auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die mit Natriumhydroxyd versetzte kalte Lösung von Ammoniumchlorid + Formaldehyd ein krystallisiertes Benzoylderivat, welches sie auf Grund der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als $(\text{CH}_2=\text{N}-\text{COC}_6\text{H}_5)_3$ identifizierten. Dem Zwischenprodukt selbst schrieben sie die Formel $(\text{CH}_2=\text{NH})_3$ zu. Die Doppelbindung wurde aber durch keine Reaktion nachgewiesen, so dass $(\text{CH}_2\text{NH})_3$ wohl cyclisch mit einfachen Bindungen wie im dreiwertigen Alkohol (D) und in (II) aufzufassen ist. Eine solche glatte Bildung des 6-Ringes ist ja leicht denkbar.

Sonach erscheint es wahrscheinlich, dass die Reaktionsfolge B die vorherrschende sei, nämlich diejenige, die über Trimethylentriamin führt.

II. Bestimmung der Δ, ν -Kurve in gepufferten Systemen.

Um das Gleichgewicht mehr in die Mitte zu bekommen, müssen wir die aktive Masse des Ammoniaks verkleinern. Wir erreichen dies, indem wir Ammoniumion an seine Stelle treten lassen. Die Umsatzgleichung erhält dann die Gestalt:



mit der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{F^6 \cdot A^4}{U_r \cdot (H^+)^4} = K$$

Aus analytischen Gründen nehmen wir Ammoniumsulfat, puffern mit Acetat-Essigsäure, bestimmen Formaldehyd argentometrisch und das p_{H} mit der Chinhydron-Elektrode. Wegen der hohen Potenzen muss das p_{H} auf zwei Dezimalen genau gemessen werden. Wegen aller Einzelheiten verweisen wir auf die Dissertation.

¹⁾ *P. Griess* und *G. Harrow*, B. **21**, 2737 (1888).

²⁾ *F. Mayer*, B. **21**, 2883 (1888).

³⁾ *P. Duden* und *M. Scharff*, B. **28**, 938 (1895); A. **288**, 220 (1895).

Man hat mit zwei Schwierigkeiten zu kämpfen: bei höherer Temperatur (um 60°) mit einer Nebenreaktion unter Kohlendioxyd- und Methylamin-Bildung, bei tiefer Temperatur (um 20°) mit grosser Langsamkeit des Verlaufs. Für die Nebenreaktion wird eine kleine empirische Korrektur an den titrimetrischen F-Werten angebracht.

Es wird angestrebt, im Bildungs- und Zersetzungs-Versuch am Ende möglichst gleiches p_H zu bekommen. Es stellte sich nämlich heraus, dass die Gleichgewichtskonstante K nicht streng konstant ist, sondern einen mässigen Gang hat, den wir auf die Nichtberücksichtigung von Aktivitätsfaktoren schieben dürfen. Wegen der hohen Potenzen ist K sehr empfindlich auch gegen kleine Gänge in den Aktivitätsfaktoren. Wird nun im Bildungs- und im zugehörigen Zerfall-Versuch das K nicht völlig übereinstimmend erhalten, so muss man sinngemäss die Reaktionskurve mit dem Mittelwert von K berechnen. Denn $+ \Delta$ und $- \Delta$ muss mit demselben K, nämlich mit jenem Wert gerechnet werden, der dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Nur von dem so bestimmten Δ wird verlangt, dass es, wenigstens in der Nähe des Gleichgewichts, richtungsunabhängig eine proportionale Geschwindigkeit v hervorrufe.

Um aber jede Willkür zu vermeiden, wird es vorsichtiger sein, für jeden Ablauf den zugehörigen Einzelwert von K zu benutzen. Dies wird gestattet sein, wenn die eine oder die andere Art der Berechnung auf das Ergebnis einen fühlbaren Einfluss nicht hat. Wir haben uns überzeugt, dass es so ist. Ausserdem muss man auf gleiches p_H umrechnen, da die Acidität auf die Geschwindigkeit noch einen katalytischen Einfluss ausübt. Die Geschwindigkeit wächst mit abnehmender Acidität. Für kleine Korrekturen kann man zweifellos linear extrapolieren. Solche kleine Umrechnungen ändern nichts an derjenigen Eigenart der Geschwindigkeitskurve, die hier allein interessiert. Wir haben übrigens die Umsatz-Zeit-Kurven paarweise so gut wie möglich zusammenlaufen lassen, so dass Umrechnungen ganz oder fast ganz vermieden werden konnten.

Aus den gemessenen Zeit-Umsatz-Kurven erhalten wir die Geschwindigkeitskurve, indem wir die Momentanwerte v der R.G. auftragen gegen die Entfernung vom Gleichgewicht Δ . Unter dieser Grösse ist zu verstehen:

$$\Delta = K(\text{Ur})(\text{H}\cdot)^4 - (\text{F})^6 \cdot (\text{A})^4$$

Die *Guldberg'sche* Kinetik verlangt

$$v = \lambda \cdot \Delta$$

unabhängig von der Reaktionsrichtung. Wir prüfen, wie die Δ , v -Kurve in Wirklichkeit aussieht.

Es bedeutet:

v = Änderung der Urotropin-Konzentration in der Minute.

(Ur), (H·), (F), (A) die Mittelwerte der entsprechenden molaren Konzentrationen zwischen zwei Ablesungen.

K die Massenwirkungskonstante, berechnet aus den Endwerten des betreffenden Laufes.

$\lambda = \frac{v}{\Delta}$ der Richtungskoeffizient im Δ, v -Diagramm.

Wir geben nun als Muster auf Figur 1 zwei Isothermenpaare für Bildung und Zerfall bei 25°. Die Anfangskonzentrationen sind: 0,1-m. F und 0,0667-m. A oder 0,01667-m. Ur, dazu jeweils 0,8-n. Essigsäure-Acetat-Puffer mit dem an den Kurven angeschriebenen End-p_H.

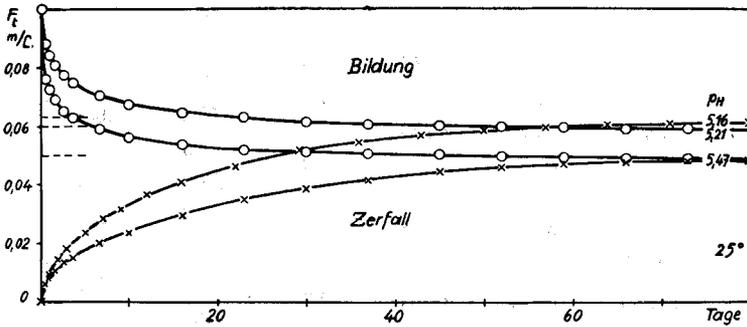


Fig. 1

In Tabelle 4 und 5 findet man die Messpunkte unter t (Minuten) und F, nebst F_{Korr.} (für Methylaminbildung), sowie das zugehörige p_H. Hieraus berechnet man Δ , wie oben angegeben, sowie v und deren Verhältnis λ . Die Δ, v -Punkte tragen wir in ein Achsenkreuz ein und erhalten die Kurven von Figur 2. Die gestrichelte Kurve 5,15 ist aus der Kurve 5,21 nach dem angegebenen Verfahren linear extrapoliert.

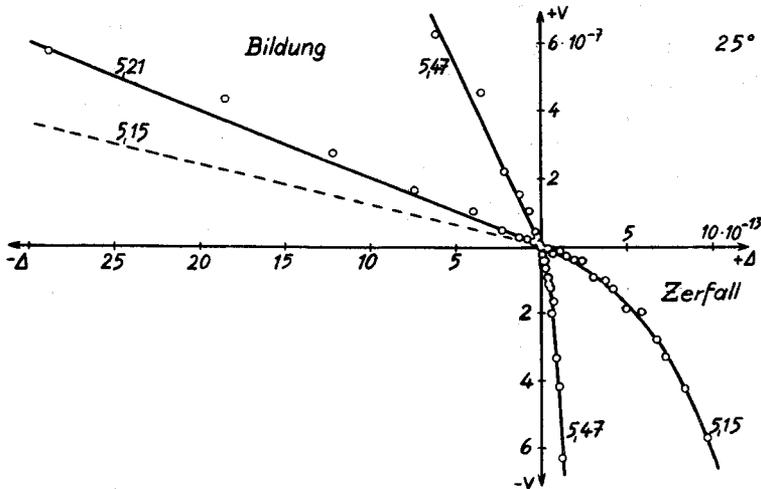


Fig. 2.

Tabelle 4.
Urotropinbildung bei 25°.

Zeit t		F _t	F _{korr.}	P _H	-10 ¹⁴ × Δ	10 ⁸ × v	10 ⁻⁵ × λ
Tg. Std. Min.		Mol/L	Mol/L				
Versuch Nr. 1							
	0	0,1000	0,1000	5,31			
15	900	0880	0880	28	1064	222	2,1
1	1440	0843	0843	27	440	115	2,6
1 16	2400	0810	0810	26	289	57,3	2,0
2 16	3840	0772	0772	25	185	43,8	2,4
3 16	5280	0747	0748	24	122	27,8	2,3
6 16	9600	0703	0704		74,2	16,9	2,3
10	14400	0673	0674	23	39,9	10,4	2,6
16	23040	0648	0650		23,5	4,6	2,0
23	33120	0630	0633	22	13,5	2,9	2,1
30	43200	0616	0620	22	8,2	2,1	2,5
37	53280	0608	0613	23	5,2	1,2	2,3
45	64800	0603	0609	21	3,2	0,6	1,9
52	74880	0598	0605		1,7	0,6	3,5
59	84960	0595	0603		0,9	0,4	4,4
66	95040	0590	0599	21	0,2	0,5	(25)
73	105120	0590	0600	21	→ K = 1,24 × 10 ¹⁰		
Versuch Nr. 2							
	0	0,1000	0,1000	5,67			
15	900	0761	0761	59	550	442	7,6
1	1440	0726	0726	57	101	109	10,8
1 16	2400	0690	0690	55	62	62,5	10,1
2 16	3840	0650	0650	54	35,4	45,8	12,9
3 16	5280	0630	0631	52	22,0	22,2	10,1
6 16	9600	0590	0591	51	13,4	15,5	11,6
10	14400	0560	0561	50	6,9	10,4	15,2
16	23040	0538	0540	49	3,8	4,0	10,7
23	33120	0518	0521	48	2,0	3,1	15,1
30	43200	0511	0515	47	1,1	1,0	8,8
37	53280	0506	0511		0,7	0,7	10,1
45	64800	0502	0508		0,5	0,4	8,4
52	74880	0495	0502	47	0,3	1,0	(33)
59	84960	0492	0500	46	0,1	0,3	(23)
66	95040	0488	0497	47	0,04	0,4	(100)
73	105120	0488	0498	47	→ K = 1,68 × 10 ¹⁰		

Tabelle 5.
Urotropinzerfall bei 25°.

Zeit t		F _t	F _{korr.}	P _H	10 ¹⁴ × Δ	-10 ⁸ × v	10 ⁻⁵ × λ
Tg.	Std. Min.	Mol/L	Mol/L				
Versuch Nr. 3							
	0	0,0000	0,0000	5,32			
15	900	0060	0060	33	13,0	111	78
1	1440	0080	0080	34	11,4	63	55
1 16	2400	0104	0104	36	10,1	41,6	41
2 16	3840	0133	0133	37	8,2	33,3	41
3 16	5280	0147	0148	39	7,3	17,4	24
6 16	9600	0201	0202	39	6,4	20,8	33
10	14400	0237	0238	40	5,5	12,5	23
16	23040	0295	0297	42	4,7	11,3	24
23	33120	0350	0353	44	3,6	9,3	26
30	43200	0388	0392	44	2,9	6,4	22
37	53280	0415	0420	45	2,4	4,6	19
45	64800	0443	0449	46	1,8	4,3	24
52	74880	0458	0465	47	1,3	2,6	20
59	84960	0470	0478	47	0,9	2,2	25
66	95040	0474	0483		0,6	0,8	13
73	105120	0479	0489	47	0,4	1,0	22
80	115200	0481	0492		0,3	0,5	17
	∞		0498	47	→ K = 1,68 × 10 ¹⁰		
Versuch Nr. 4							
	0	0,0000	0,0000	5,05			
1	1440	0094	0094	07	115	109	9,5
2	2880	0143	0143	08	96,8	57	5,9
3	4320	0180	0180	08	83,9	42,3	5,0
5	7200	0236	0237	09	72,3	33,0	4,6
7	10080	0284	0285	08	67,5	27,8	4,1
9	12960	0318	0319	10	58,1	19,8	3,4
12	17280	0366	0368	11	49,9	19,0	3,8
16	23040	0410	0412	12	42,0	12,7	3,0
22	31680	0462	0465	13	36,7	10,2	2,8
29 7	42180	0520	0524	13	30,2	9,4	3,1
36	51840	0546	0551	14	23,9	4,7	2,0
43	61920	0570	0576	14	18,7	4,1	2,2
50	72000	0588	0595	13	14,5	3,2	2,2
57	82080	0595	0603	15	10,4	1,3	1,2
64	92160	0607	0616	15	6,5	2,2	3,4
71	102240	0610	0620		4,0	0,7	1,7
80	115200	0612	0623		2,7	0,4	1,4
	∞		0630	15	→ K = 1,26 × 10 ¹⁰		

Die Figuren 3, 4, 5 bieten die entsprechenden Δ, v -Kurven dar für folgeweise 38° , 50° , 64° . Wir glauben auf die Wiedergabe des zugehörigen Tabellen-Materials verzichten zu dürfen (siehe die Dissertation).

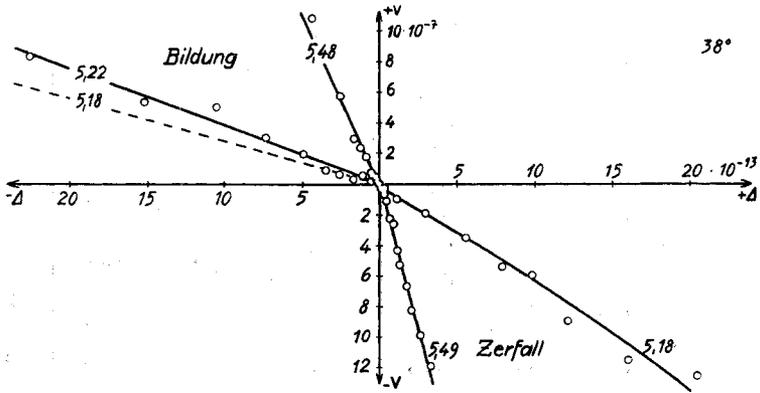


Fig. 3.

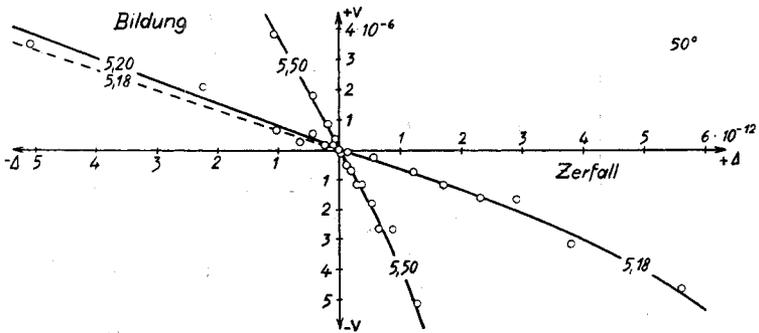


Fig. 4.

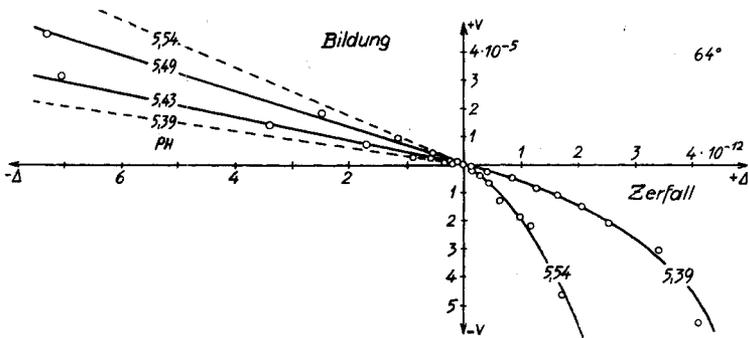


Fig. 5.

Besichtigt man die Reaktionskurven der Figuren 2, 3, 4, 5 und untersucht man die Richtungen durch Anlegen des Lineals, allenfalls

nach Umzeichnung auf grösseren Masstab, so wird man leicht finden, dass bei den beiden niederen Temperaturen 25° und 38° ein deutlicher Knick zu sehen ist: die Bildung ist langsamer, der Zerfall rascher. Ausserdem geht der Zerfall (deutlicher bei 25°) in grösserer Entfernung vom Gleichgewicht beschleunigt vor sich: die Zerfall-Kurve ist konvex zur Δ -Axe. D. h. die Dissymmetrie von Bildung und Zerfall verstärkt sich für grössere Entfernung vom Gleichgewicht. Der Knick findet bei 25° , wie bei 38° statt sowohl beim grösseren p_H (geringere Acidität), wie beim kleineren p_H (grössere Acidität). Um den Kurvenverlauf in beiden Fällen gleich deutlich erscheinen zu lassen, empfiehlt es sich, die beiden Kurvenpaare, jedes für sich, in passendem Masstab zweimal auf Koordinatenpapier einzutragen.

Die zutage tretende Dissymmetrie bedeutet, dass die Knüpfung der Urotropin-Bindungen mehr Widerstände zu überwinden hat, als deren Aufdröselung, sowohl überhaupt, als ganz besonders am Anfang. Wir haben eine grössere Wahrscheinlichkeit der Dysthese, als dieselbe sein dürfte, beurteilt nach dem Gleichgewicht; oder anders ausgedrückt: die Wahrscheinlichkeit der Synthese ist zu klein, ebenfalls beurteilt nach dem Gleichgewicht. Hierin besteht eben die Abweichung von der *Guldberg'schen* Kinetik.

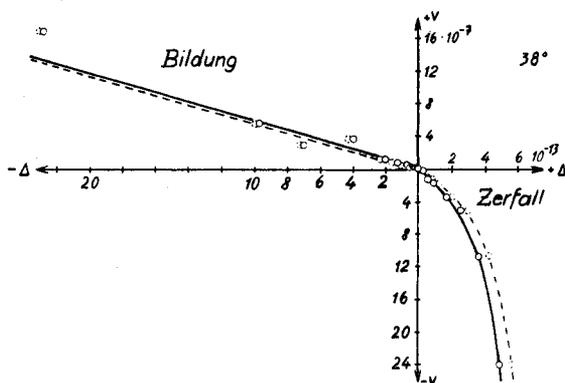


Fig. 6.

Der Knick kommt auch heraus, wenn die Pufferung geändert wird. Figur 6 stellt den Verlauf bei 38° dar in 2-n. Acetat-Essigsäure-Puffer, also mit mehr als doppelt soviel Salz. End- p_H ist 5,38. Die gestrichelte Kurve ist mit dem Mittelwert von K gerechnet ($K_{\text{Bildung}} = 1,433 \times 10^{13}$; $K_{\text{Zerfall}} = 1,081 \times 10^{11}$; $K_{\text{Mittel}} = 1,257 \times 10^{11}$). Man sieht, dass das nichts ausmacht. Der Zerfall geht 3 bis 4mal schneller. Der zugehörige Kurvenknicke ist ein Mass für die Dissymmetrie des Vorgangs, für das Ausmass der Einseitigkeit des Gleichgewichts in *Baur's* Ausdrucksweise, oder für die Abweichung von *Guldberg's* Theorem.

Wir meinen jedoch nicht, dass der Knick der Δ, v -Kurve in mathematischer Schärfe besteht; wir meinen im Gegenteil, dass es sich nur um eine durchschnittliche Richtungsänderung in der Nähe des Gleichgewichtes handelt und dass in Wirklichkeit der Kurvenverlauf ein stetiger ist. Gerade diese Beschaffenheit der Δ, v -Kurve wird durch die sehr genauen Aufnahmen, die den Figuren 2—6 zugrunde liegen, augenscheinlich herausgestellt. Die Stetigkeit des Überganges nimmt dem Knick seine Härte, ohne seine grundsätzliche Bedeutung aufzuheben, welche darin besteht, dass die Umkehrbarkeit chemischer Elementarprozesse durch die Morphologie der molekularen Gebäude eine Einschränkung erfährt.

Gehen wir nun über zur Besprechung der 50⁰- und 64⁰-Isothermen. Hier sieht man, dass der Knick, etwa bis auf eine leise Andeutung, verschwunden ist. Geblieben ist nur die Konvexität der Zerfall-Kurven. Hiervon abgesehen, haben wir anzuerkennen, dass in diesem Temperaturgebiet die Urotropin-Kinetik bereits dem *Guldberg*'schen Ansatz folgt. Es ist dies offenbar dahin zu verstehen, dass vermehrte Wärmebewegung der Starrheit organischer Bindungen entgegenwirkt. Sonach ergibt sich die *Guldberg*'sche Kinetik als Grenzfall der allgemeineren *Baur*'schen Kinetik.

Grössten Nachdruck dürfen wir auf das systematische Verhalten im Bereich von 64—25⁰ legen. Wenn im gleichen Untersuchungs-gang und mit derselben Genauigkeit einmal dieses und einmal jenes Verhalten aufgedeckt wird, so haben beide Befunde denselben Rang; es ginge nicht an, das eine Ergebnis für wahr, das andere für getrübt zu erachten. Die Wirklichkeit des Knickes kann nicht besser bewiesen werden, als wenn gezeigt wird, dass der Knick systematisch von der Temperatur abhängig ist.

III. Gleichgewichtskonstante und Wärmetönung.

Dass K mit steigendem p_H etwas ansteigt, ist schon im vorigen Abschnitt angemerkt worden. Für drei Grössenklassen in $(H \cdot)$ steigt K etwa um eine Grössenklasse. Bilden wir $\sqrt[3]{K}$, um auf die 1. Potenz im Nenner von

$$K = \frac{(F)^6 \cdot (A)^4}{(Ur) \cdot (H \cdot)^4}$$

zu reduzieren, so schrumpft der Gang bei 64⁰ auf 25% des Höchstwertes zusammen. Die grosse Fehlerübersetzung wegen der hohen Potenzen trägt ersichtlich an dem Gang viel Schuld, immerhin scheint er doch reell. Wir meinen, dass er wesentlich herrührt von Aktivitätseinflüssen. Wir haben für 64⁰ auch die (F) - und (A) -Konzentrationen um das Vierfache und Achtfache variiert. Es zeigen sich ebenfalls systematische Gänge, Steigen mit (A) und Fallen mit (F) , die für die äussersten Variationen noch innerhalb einer Grössenklasse verbleiben. Aktivitätseinflüsse, wie oben, mögen den Gang, soweit er

reell ist, erklären. Insgesamt darf es wohl als bewiesen gelten, dass das Urotropin-Gleichgewicht einer Massenwirkungskonstanten von der obigen Form gehorcht. Es heisst dies, dass beim Gleichgewicht die allfällige Konzentration von Zwischenverbindungen keine Rolle spielt.

Um nun trotz des Ganges die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage zu bekommen, berechneten wir K für ein mittleres p_H von 5,4 und für unsere gewöhnliche Ausgangszusammensetzung (0,1-m. F; 0,0667-m. A; 0,01667 $C_6H_{12}N_4$).

Es folgen die Werte

$T_{\text{abs.}}$	$K_{5,4}$
298	$1,58 \times 10^{10}$
311	$6,48 \times 10^{10}$
323	$2,18 \times 10^{11}$
337	$4,07 \times 10^{11}$

Nach graphischem Ausgleich erhalten wir nach der *van't Hoff*-schen Gleichung

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + \text{konst.}$$

eine Wärmetönung von

$$Q = 19480 \text{ cal.}$$

Diese Wärmetönung kann man mit einer kalorimetrischen Bestimmung vergleichen, die von *M. Delépine*¹⁾ unter gewissen Kunstgriffen durchgeführt worden ist. Es wurde gefunden:

$6 \text{ CH}_2\text{O}$ (gelöst) + 4 NH_3 (gelöst) = $C_6H_{12}N_4$ (gelöst) + $6 \text{ H}_2\text{O}$ (flüssig) + 66,4 Cal.
woraus mit

$$4 \text{ NH}_4 = 4 \text{ NH}_3 \text{ (gelöst) + } 4 \text{ H} \cdot - 49,4 \text{ Cal.}$$

folgt:

$6 \text{ CH}_2\text{O}$ (gelöst) + $4 \text{ NH}_4 = C_6H_{12}N_4$ (gelöst) + $4 \text{ H} \cdot + 6 \text{ H}_2\text{O}$ (flüssig) + 17 Cal.
während wir 19,5 Cal. finden. Der thermodynamische Wert ist zweifellos der bessere. Über die Verbrennungswärme des Urotropins kann man nicht gehen. Der von *Delépine* stammende Wert von 1007 Cal. scheint um 3—4% zu niedrig zu sein.

Zürich, Physik.-chem. Laborat. der E.T.H., Mai 1941.

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 15, 541 (1898).