

Fragen der organischen Chemie. I.

Die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen.
Trimethylenisomerisation.

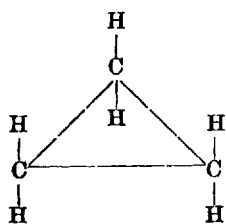
Von

Max Trautz und Karl Winkler.

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Zurzeit sind erst zwei gut untersuchte Fälle monomolekularer Gasreaktionen bekannt: Der thermische Zerfall des Phosphins, PH_3 ,¹⁾ und der Zerfall von N_2O_5 .²⁾ Nirgends aber ist bisher die Geschwindigkeit und Reaktionsordnung einer Gasisomerisation behandelt worden. Dies ist um so merkwürdiger, als Untersuchungen über Isomerisationen von Flüssigkeiten und Lösungen³⁾ schon oft angestellt worden sind. Und nichts wäre selbstverständlicher, als die Gesetze, die man hier bei verwickelten Molekeln und meist unter dem störenden Einfluß der Lösungsmittel u. a. m. fand, an Reaktionen einfacher Gasmolekeln nachzuprüfen.

Der einfachste und wohl einzig bekanntere Fall von isomeren Gasen bei gewöhnlicher Temperatur liegt bei Trimethylen



und Propylen vor. Für das Trimethylen (= Cyclopropan) nimmt man eine ringförmige Anordnung der CH_2 -Gruppen an, wie aus der nebenstehenden Figur zu ersehen ist. Man denkt sich dabei die C-Atome in einer Ebene liegend,

¹⁾ Max Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 106 (1919).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 53 ff. (1921).

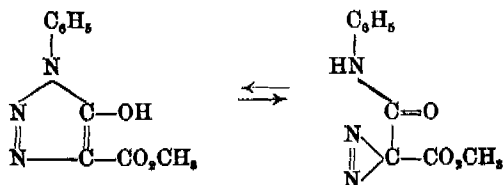
³⁾ Otto Dimroth, Über intramolekulare Umlagerungen. Ann. Chem. 377, 127 (1910); 399, 91 (1913); Kurt H. Meyer, Über Keto-Enolautomerie. Ann. Chem. 380, 212 (1911).

die von zwei zu ihr parallelen Ebenen eingeschlossen wird, und in welchen die mit den C-Atomen verbundenen H-Atome gelagert sind.

Ebenso steht für das Propylen eine kettenförmige Struktur mit einer Kohlenstoffdoppelbindung fest. Wir haben es also mit zwei verschiedenen strukturisomeren Gasen zu tun.

Die Tatsache ferner, daß es sich bei diesen beiden Gasen nicht um eine gewöhnliche Verzweigung der Ketten, sondern um den Übergang eines Rings in eine offene Kette handelt, macht ihre Untersuchung besonders interessant. Die Vorstellungen der Baeyerschen Spannungstheorie erlauben uns wohl, über die Festigkeit der verschiedenen Ringsysteme qualitativ etwas auszusagen. Die Aufstellung einer quantitativen Beziehung zwischen der Geschwindigkeit (richtiger gesagt, der Häufigkeit) der Ringsprengung und den Ablenkungswinkeln der Valenz müßte zum weiteren Ausbau dieser Theorie führen und sie auch mit den die Atome innerhalb der Molekel verknüpfenden Kräften in Zusammenhang bringen. Dies würde bedeuten, daß die stereochemische bisher nur qualitativ angewandte Theorie auch für die chemische Kinetik und Dynamik herangezogen werden könnte.

Die Sprengung des Trimethylenrings würde ferner ein ausgezeichnetes Beispiel liefern, die Gültigkeit der Gesetze der chemischen Kinetik an einem rein innermolekularen Vorgang bei Gasen nachzuprüfen und würde das Gegenstück zu der von Dimroth ausgeführten Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit in Lösung an dem Fall Phenyloxytriazolcarbon säureester \rightleftharpoons Diazomalonesteranilid sein



Allgemein theoretische Erwägungen, wie sie auf Grund der Baeyerschen Spannungstheorie angestellt werden können, lassen einen Zerfall der Trimethylenmolekeln bei hohen Temperaturen erwarten. In dem dreigliedrigen Kohlenstoffring

des Trimethylens ist jede an der Ringbildung beteiligte Valenz um einen Winkel von $24^{\circ} 44'$ aus der normalen Richtung abgelenkt. Die Größe der Ablenkung ist aber ein Maß für die innere Spannung und damit zugleich für die Unbeständigkeit der Molekel.

Was jedoch theoretisch nicht vorauszusehen war und auch beim Heranziehen ähnlicher Reaktionen, wie z. B. dem Verhalten des Acetylens bei verschiedenen hohen Temperaturen nur vermutet werden konnte, waren z. B. die Antworten auf folgende Fragen: Wird die Umwandlung des Trimethylens in Propylen bei hohen Temperaturen meßbar verlaufen und quantitativ, oder wird die Gegenreaktion einsetzen und sich ein Gleichgewicht Trimethylen \rightleftharpoons Propylen einstellen, oder werden störende Neben- und Folgereaktionen eintreten? In erster Linie war hierbei daran zu denken, daß dem Zerreißen des Trimethylenrings eine weitere Aufspaltung der Molekel in einfachere Bruchstücke wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, folgen könnte. Sodann mußte auch an eine Polymerisation von Trimethylen wie Propylen gedacht werden.

Dem strukturechemischen Unterschied dieser beiden Gase entspricht ein thermochemischer. Die Bildungswärme aus den Elementen (Kohle + Wasserstoff) beträgt nach Berthelot $-17,1$ Cal. für Trimethylen, $-9,4$ Cal. für Propylen. Für die Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes sind diese Zahlen kaum sicher genug.

Die gefundenen calorimetrischen Konstanten stehen zwar im Einklang mit der Theorie, nach der der größeren Spannung im Ring auch der größere Energieinhalt der Verbindung entspricht. Gegen die genaue Richtigkeit der Zahlen dürfen wir aber sehr wohl Bedenken tragen, da die Unreinheit der dabei verwendeten Gase zweifellos ist. Daher rühren offenbar auch die großen Differenzen zwischen den von Berthelot und Thomsen gefundenen Zahlen für die Verbrennungswärme.¹⁾ Gewöhnlich (nicht immer!) geht das Isomere mit dem größeren Energievorrat beim Erhitzen in das energieärmere über, wie es auch für den Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure

¹⁾ Ber. 24, 650 (1891).

gezeigt ist. Danach müßte sich auch Trimethylen bei hohen Temperaturen in Propylen umwandeln lassen. War dies in der Tat der Fall, so stellte diese Reaktion ein eigenartiges Beispiel zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung bei isomeren Umwandlungen von Gasen dar.

Die bisher erschienenen Schriften behandeln diese Fragen äußerst knapp, und die Ergebnisse der einzelnen Forscher widersprechen sich vielfach. Während Tanatar¹⁾ als erster die Umwandlung von Trimethylen in Propylen auf Grund mehrfacher Versuche behauptete, widerlegten später Wolkoff und Mentschutkin²⁾ diese Angaben und wollten dies durch zahlreiche Versuche auch erhärtet haben. Das Endergebnis ihrer Versuche sprachen sie in dem Satz aus, „daß beim Durchleiten von Trimethylen durch rotglühende Röhren sich keine Spur von Propylen bildet“. Dabei hatten sie die von Tanatar angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten. Später bearbeiteten Ipatiew³⁾ und Berthelot⁴⁾ diese Fragen und fanden doch eine Umwandlung bei hohen Temperaturen.

Diese in so krassem Widerspruch zueinander stehenden Versuchsergebnisse erscheinen uns heute verständlich. Denn die Darstellung der Gase geschah bei diesen Forschern stets so, daß ein Gemisch von Trimethylen und Propylen zugleich entstand. Die Verunreinigung des Trimethylens durch Propylen geben sie selbst mit 20—25% an. Die chemischen Reinigungsmethoden reichten aber nicht aus, die Gase zu trennen und sie von Verunreinigungen zu befreien. Ebenso waren die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Trimethylen und Propylen in einem Gemisch der beiden sehr roh. Es wurde meistens die verschiedene Geschwindigkeit, mit der die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe auf Brom einwirken, zur Analysengrundlage genommen; denn während Brom mit Propylen augenblicklich reagiert, wirkt es auf Trimethylen viel langsamer ein. Daß diese Methode natürlich nur angenähert richtige Werte ergeben konnte, liegt auf der Hand.

¹⁾ Ber. 29, 1227 (1896).

²⁾ Ber. 31, 3067 (1898).

³⁾ Ber. 35, 1062 (1902); 36, 2015 (1903).

⁴⁾ Ann. chim. phys. 20, 27.

Aber die erst später gefundene Tatsache¹⁾, daß bei Einwirkung von Trimethylen auf Brom stets auch Propylenbromid entsteht, entzieht dieser Analysenmethode jeden Boden.

Auch die Apparatur, die zur Umwandlung von Trimethylen in Propylen angewendet wurde, war nach unseren heutigen Begriffen recht ursprünglich, das Verfahren in keiner Weise definiert. Als Reaktionsgefäße benutzte man Glasröhren oder Glaskugeln, geheizt wurde mit einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, dessen Temperatur so ungefähr nach Rotglut geschätzt wurde. Das Gas wurde vor und nach dem Versuch in Gasbehältern über Wasser aufgefangen. Ebenso vernachlässigte man den Einfluß der Luft, die sich im Gasgemisch und Apparat befand. An Gummiverbindungen und Korkverschlüssen fehlte es natürlich auch nicht. Heute wissen wir, wie sehr die Trimethylenisomerisation durch geringe Mengen Luft beeinträchtigt wird und wie stark die Beeinflussung durch Katalysatoren ist.

Die Reindarstellung von Trimethylen und Propylen und die volumetrische Analyse von Trimethylen-Propylengemischen.

Sollte die Trimethylen-Propylenumwandlung einmal einwandfrei untersucht werden und zu einer exakten Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasisomerisationen dienen, so galt es, zunächst die Reindarstellung der beiden Gase und die Bestimmung wenigstens einiger charakteristischer physikalischer Konstanten durchzuführen. Ferner mußte eine einwandfreie Methode für die quantitative Trennung eines Trimethylen-Propylengemischs möglichst auf physikalisch-chemischer Grundlage gefunden werden; denn bei jeder chemischen Methode liegt die Gefahr der Umwandlung nahe.

Von den chemischen Reinigungsmethoden wurde von vornherein wegen ihrer Unzulänglichkeit abgesehen. Es kam hier, wo es sich um die größte Reinheit der Gase handelte, nur die physikalische Reinigung in Frage, d. h. Verflüssigung oder Erstarrenlassen, und darauf gebrochene Destillation. Über diese Fragen und die Analyse von Trimethylen-Propylengemischen vgl. die vorangehenden Mitteilungen.

¹⁾ Gustavson, Chem. Zentralbl. 99, 731.

Asbestpapier gut isolierte Rohr wurde Chromnickelband gewickelt. Der richtige Abstand der Windungen und ihre Verteilung über die ganze Länge des Ofens wurden nach einigen Heizversuchen richtig ermittelt. Dennoch ergab sich später die Notwendigkeit, an den beiden Enden zum Ausgleich des Temperaturabfalls noch besondere Zusatzwicklungen über der ersten anzubringen. Auch in der Mitte der Röhre wurden noch zwei schwächere Zusatzwicklungen angebracht, so daß der Ofen schließlich durch fünf Wicklungen geheizt werden konnte. Man war dadurch in der Lage, jeden Teil des Ofens besonders zu heizen. Durch Einschaltung der passenden Widerstände wurde so schließlich auf eine Länge von 66 cm eine zeitlich konstante Temperatur erhalten, die von Ort zu Ort um höchstens $\pm 4^{\circ}$ abwich. Um die Chromnickelbandwicklung war wiederum Asbestpapier gewickelt. Das Ganze wurde dann in ein 70 cm langes und 25 cm weites Tonrohr eingebaut. Der Zwischenraum wurde zum Wärmeschutz mit Kieselgur ausgefüllt und die Enden mit starken Asbestscheiben verschlossen. Der ganze Ofen war in einem Eisengestell aufgebaut.

Durch die eiserne Röhre führte das Reaktionsgefäß, eine 1 m lange und 4 mm weite, unglasierte Porzellanröhre, auf beiden Seiten mit Schliffen versehen. An Stelle des Porzellanrohrs konnte auch ein Quarzglasrohr von gleicher Länge und etwas größerer Weite eingeführt werden. Neben dem Reaktionsrohr lagen, von beiden Seiten eingeführt, zwei Thermoelementschutzrohre, die sich in der Mitte berührten. Der noch übrig bleibende Raum in der Eisenröhre wurde mit Graphitpulver vollgestampft, um eine gute Wärmeleitung zu erzielen. Die beiden Silber-Konstantanthermoelemente, die durch einen Wechselschalter mit einem Millivoltmeter verbunden waren, gestatteten, die Temperatur an jedem Punkt des Ofens zu messen. Die Skale des Meßinstruments zeigte eine Einteilung von 5 zu 5°, so daß man bequem auf 1° genau ablesen konnte. Geheizt wurde mit der 220-Voltleitung unter Vorschaltung der nötigen Widerstände. Bei einer Stromstärke von 10—12 Weber (= Ampere) wurde in rund 30 Minuten die Temperatur von 600° C erreicht. Dann wurde der Strom durch Einschaltung eines Widerstands so weit abgedrosselt, daß die Temperatur

während der ganzen Versuchsdauer (etwa 2 Stunden) auf $\pm 3^\circ$ konstant blieb.

2. Versuchsverlauf. Ein Versuch spielte sich folgenderweise ab (Fig. 1): Zunächst wurde der ganze Gasbehälter, aus der größeren Kugel *A* mit dem eigentlichen Versuchsvolumen (620 ccm) und der kleinen Kugel *B* mit dem Spülvolumen (etwa 200 ccm) bestehend, bis zu dem Zweiweghahn *a* mit Quecksilber gefüllt. Dann siedete bei *b* aus einem Vorratsgefäß Trimethylen ab und verdrängte zunächst die Luft aus der Capillare bis zum Zweiweghahn *a*. Durch Umstellen von *a* wurde nun Verbindung mit dem Gasbehälter hergestellt und in dem Maß, wie das Gas einströmte, bei *c* das Quecksilber durch einen Quetschhahn abgelassen. Waren *A* und *B* gefüllt, so wurden *a*, *c* und *d* geschlossen. Das Quecksilber wurde in die hochgestellte Mariottesche Flasche *C* gebracht. Jetzt sog eine Wasserstrahlpumpe das Reaktionsgefäß bei *l* und das ganze Röhrensystem von *d* bis *f* 5 mal leer, indem man jedesmal bei *g* reinen Stickstoff eintreten ließ. Dadurch war alle Luft verdrängt. War die Leitung zum letztenmal mit Stickstoff gefüllt, so schloß man den Hahn *e* und pumpte durch Drehen des Zweiweghahns *h* das Reaktionsgefäß und Leitungsstück von *d* bis *h* aus. Dann spülte man in derselben Weise wie vorher mit Stickstoff 5 mal mit Trimethylen durch, indem man jedesmal durch Drehen des Zweiweghahns *d* das Gas in das Reaktionsgefäß entspannte. War inzwischen der Ofen auf konstanter Temperatur, so ließ man durch Drehen von *i* das Quecksilber in die seitliche Füllröhre *k* des Gasometers einfließen, wodurch das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit daraus verdrängt wurde. Jetzt wurde die Saugpumpe abgestellt, der Gasbehälter durch Drehen von *d* mit dem Reaktionsgefäß verbunden, und das durchströmende Gas entwich zunächst auf dem Weg zur Saugpumpe. Das eigentliche Versuchsvolumen *A* ist durch den Hahn *d* und die Marke *l* begrenzt. Sobald die beiden Quecksilberkuppen die Marken *l* am Verbindungshals zwischen *A* und *B* und *l* an dem in gleicher Weite gehaltenen Füllrohr *k* erreichen, beginnt der eigentliche Versuch. Diese Zeit wird abgelesen, das Gas durch Drehen von *h* in das Pyknometer *n* geleitet. Der Hahn an dem Manometer *m* und der Zweiweghahn *f* an dem kleinen

Gasbehälter *D* werden gleichfalls nach dem Leitungssystem hin geöffnet und der Druck im Reaktionsgefäß und ganzen Apparat durch Senken der Quecksilberkugel *E* an dem Gasometer *D* konstant auf äußeren Atmosphärendruck + 5 mm Überdruck gehalten. Die drei Pyknometer *n*, *o*, *p*, die durch Schiffe mit der Leitung verbunden sind (die Hähne *o* und *p* in der Zeichnung sind durch Pyknometer wie *n* ersetzt zu denken) hängen nebeneinander in einem mit Kohlensäure-Toluol gefüllten Leerwandgefäß und können durch Drehen der Zweiweghähne *r* und *s* der Reihe nach eingeschaltet werden. Die beiden hintereinander geschalteten Pyknometer *t*, *t* in einem zweiten Leerwandbecher dienen zur Sicherheit, falls nicht alles in *n*, *o*, *p* verdichtet wird. Der anschließende Gasbehälter *D* dient zum Auffangen der nicht verflüssigten Reaktionsprodukte, die dann analysiert werden. Hat die Quecksilberkuppe den Hahn *d* erreicht, so wird dieser sowie *f* zuge dreht. Der Versuch ist dann beendet, die Zeit wird abgelesen, und man kennt so die Durchströmungszeit des bekannten Gasvolumens *A*. Sie kann in weiten Grenzen geändert werden, sowohl durch Heben oder Senken des Capillarrohrs *u* in der Mariotteschen Flasche, als auch durch Änderung der an *i* anschließenden Capillare. Der ganze Gasbehälter *A*, *B* ist in den Wasserthermostaten *F* eingebaut, eine etwa 8 Liter fassende Glasglocke, die auf einem Eisengestell ruht. *G* ist eine Luftfalle, in der sich bei *c* etwa eindringende Luftblasen sammeln. Zur Vermeidung des Parallaxenfehlers sind bei *l* kleine Spiegel an der Rückseite ange kittet. Eine besondere Kühlung mit wasserdurchflossenen Bleischlangen der beiden aus dem Ofen herausragenden Enden des Reaktionsrohrs, wie sie in den ersten Versuchen angewandt wurde, erübrigt sich, da der Temperaturabfall genügend groß ist, und ein zu schroffer Temperaturwechsel die Haltbarkeit des kostbaren Reaktionsgefäßes gefährdet hätte. Die beiden Porzellanschiffe des Rohrs waren durch geschmolzenen Kautschuk noch besonders abgedichtet. Vor Beginn und nach Ende jedes Versuchs wurde der Apparat auf vollkommene Dichtigkeit geprüft. Sämtliche Schiffe mußten natürlich durch Federn gesichert sein. Nach Beendigung des Versuchs werden die Pyknometer *n*, *o*, *p* an den Schiffen herausgenommen, das Volumen durch Ablesen der Millimeter-

skale, wie früher geschrieben, bestimmt, rechts und links hinter den Schliffen abgeschmolzen und zur Wägung gebracht. Das dritte Pyknometer war bei der durchgeleiteten Gasmenge meist nur noch zur Hälfte gefüllt. Während des Versuchs mußte natürlich darauf geachtet werden, die Hähne r bzw. s umzustellen, sobald die Kuppe des verflüssigten Gases auf der Millimeterskale gesehen wurde. Bei den Versuchen mit geänderter Konzentration des reagierenden Gases, wo also dem Trimethylen von vornherein eine bestimmte Menge Propylen oder Stickstoff zur Verdünnung beigegeben wurde, ging dem eigentlichen Versuch eine Konzentrationsbestimmung des Gasgemischs voraus. Diesem Zweck diente das bei v angeschlossene Einstellmanometer, mit welchem die Teildrucke der nacheinander eingeführten Gase gemessen wurden, woraus sich wegen der Volumenkonstanz die Zusammensetzung des Gasgemischs berechnen ließ.

Die Versuche.

Die ersten orientierenden Versuche mit dem 1 m langen, unglasierten Porzellanrohr von 4 mm lichter Weite ergaben, daß bei etwa 600°C und Durchströmungszeiten von 35 bis 55 Minuten brauchbare und gut wiederholbare Ergebnisse erzielt wurden. Ging man mit der Temperatur wesentlich höher hinauf, so machten sich die eintretenden Nebenreaktionen durch einen sehr beträchtlichen Rest nicht verflüssigter Gase sowie durch Kohleabscheidung im Rohr bemerkbar. Ging man mit der Temperatur andererseits wesentlich herunter, so waren die Umsätze sehr klein, wollte man nicht die Durchströmungszeit des Gases übermäßig stark verlängern.

Versuche bei gleicher Temperatur (600°C) und abgeänderter Strömungszeit.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tafel 1 zusammengestellt und durch die Kurve (Fig. 2) veranschaulicht. (Die Versuchstemperaturen sind überall in Celsiusgraden angegeben, bei der Berechnung ist dafür $T_{\text{abs.}} = \text{Versuchstemperatur} + 273^{\circ}$ zu setzen; Berechnung der Konstanten k vgl. w. u.)

Mit wachsender Durchströmungszeit steigt die Kurve stark an, um jedoch bei 50 Minuten scharf umzubiegen und wieder

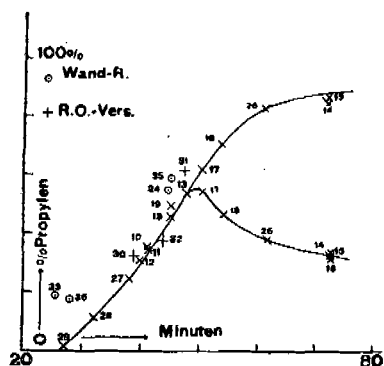


Fig. 2.

stark abzufallen. Dieser Scheitelwert der Kurve, der zuerst unverständlich erscheint, wurde wie folgt aufgeklärt:

Tafel 1.

Versuchsreihe im Porzellanrohr bei 600° mit abgeänderter Durchströmungszeit.

Nr.	Zeit (Min.)	% Propylen		$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
		Gef. (Mittel)	Durch D.D. berichtet	
29	27	1,5	1,5	$1,885 \cdot 10^{-3}$
28	32	11,5	11,5	18,14
27	38	24,0	24,0	28,01
12	40	30,5	30,5	35,80
10	41,5	35,0	35,0	
11	41,5	34,0	34,0	39,56
19	45,5	45,5	49,5	51,14
18	48	52,4	52,4	59,97
17	51	54,1	61,5	72,55
18	54,5	46,5	70,0	85,77
26	62	88,0	83,0	110,9
14	73	33,2	84,5	
15	73	32,4	86,8	103,1
16	78	31,5	—	

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt (vgl. vorige Mitteilungen) durch Dichtebestimmung des Kondensats bei -79° . Je größer der Gehalt an Propylen wird, desto geringer wird die Dichte. Entstehen jedoch durch Nebenreaktion Polymeri-

sationsprodukte, deren Dichte wiederum größer ist als die von Propylen, so müssen diese die Dichte des Kondensats natürlich in dem Sinn fälschen, daß man zu wenig Propylen findet.

Der Nachweis von Polymeren wurde auf zwei Wegen geführt: Erstens durch Dampfdichtebestimmung des Kondensats in dem bereits beschriebenen Apparat, zweitens durch gebrochene Destillation des Kondensats. Letzteres gestaltete sich bei den geringen Mengen natürlich sehr schwierig und gelang einwandfrei nur bei den Versuchen 14, 15, 16 mit einer Strömungszeit von 73 Minuten. Dort blieb ein kleiner Rückstand von wenigen mm³, der erst zwischen +50 bis 70° siedete und deswegen mit einiger Wahrscheinlichkeit als Hexylen (Sdp. = +69°) angesprochen werden kann. Eine höhere Polymerisierung hätte Produkte mit Siedepunkt nahe 200° oder gar schon feste Produkte geliefert. Die Annahme, daß es sich bei der eingetretenen Polymerisation nur um das Dimere, also Hexylen handelt, scheint nach diesem Befund gestattet. Da die Dichte des Hexylens aus der Literatur bekannt war, konnte man die Verfälschung der Kondensatdichte berücksichtigen und so die wirklichen Umsätze berechnen. Dies geschah natürlich graphisch, indem man aus der Dampfdichtebestimmung die Prozente Polymere fand und aus letzteren wieder die Verfälschung der Dichte. Durch Abziehen der gefundenen Dichte bekam man die wirkliche Dichte und daraus den wirklichen Umsatz. In der Kurve stellen die mit Strich bezeichneten Versuche die so berechneten Werte dar und ergänzen dann in bester Weise den weiteren Verlauf der Kurve, womit umgekehrt wieder eine Stütze für die Annahme des Hexylens gewonnen ist.

Versuchsbeispiel und Berechnung.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse sei hier beispielsweise an Versuch 18 ausführlich durchgeführt.

Versuchsdaten:

Temperatur des Gasbehälters <i>A</i>	18° C
Barometerstand reduziert	755,0 mm
Temperatur des Ofens	600° C
Beginn des Versuchs	4 ³⁰ '
Ende des Versuchs	5 ⁵³ ' 30"
Zeit <i>T</i>	54' 30"
Nicht verflüssigter Gasrest	17,1 ccm

I. Pyknometer Nr. 18 bis 60 mm

der Skale gefüllt	14,8526 g
leer	14,4606 g
Masse des Kondensats	0,3920 g
1 mm der Skale (für beide Schenkel des Pyknometers zusammen) bei -79°	0,00098 ccm
0,00098 . 60	0,05880
Vol. des Pyknometers bei -79° bis 0 mm der Skale	0,5133
Gesamtvolumen	0,5721 ccm
$\frac{\text{Masse}}{\text{Vol.}} = \frac{0,3920}{0,5721} = 0,6858$ Dichte des Kondensats bei -79° = 47,0 % Propylen.	

II. Pyknometer Nr. 11 ergab Kondensatdichte 0,6860
= 46,0 % Propylen

Mittelwert = 46,5 „ „

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

Volumen des Kolbens bei 18°	305,0 ccm
Barometerstand reduziert	754,0 mm
Temperatur	18°
Restdruck im Kolben nach Auspumpen 12 mm, 754 — 12	= 742 mm
305 ccm Luft bei 742 mm und 18° = $1,293 \cdot 0,305 \cdot \frac{273}{291} \cdot \frac{742}{760}$	= 0,3612 g
Gewicht des Kolbens mit Luft	= 3,9766 g
(Mit Gegengewicht gewogen)	- 0,3612 g
Gefäß + 12 mm Luft	= 3,6154 g
Kolben mit Gas gefüllt	= 3,9014 g
	- 3,6154 g
Masse des Gases	0,2860
Druck nach Füllung des Kolbens mit dem Gas (reduziert)	469 mm
Restdruck der Luft	12 mm
Teildruck des Gases	457 mm
Dampfdichte = $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} = \frac{0,2860}{0,305} \cdot \frac{760}{457} \cdot \frac{291}{273} = 1,665$	
Daraus gefunden: 15,0 % Polymere	
Fälschung der Kondensatdichte	= 0,017
Gefundene Kondensatdichte	0,6856
Reduzierte Kondensatdichte	0,6868
Berechnetes Propylen	70,0 %

Die Untersuchung des nichtverflüssigten Gasrests.

Diese wurde nach jedem Versuch in der Weise durchgeführt, daß zunächst mit Brom die schweren Kohlenwasserstoffe sowie das Trimethylen absorbiert wurden. Der Dampfdruck des flüssigen Trimethylen-Propylengemischs bei -80° beträgt etwa 230—250 mm, rund $\frac{1}{3}$ Atmosphäre, so daß stets die diesem Druck entsprechende Menge im Gasrest vorhanden ist. Die Absorption mußte auf längere Zeit ausgedehnt werden, bis Volumenkonstanz erreicht war, da Trimethylen nur langsam mit Brom reagiert. Außerdem werden sich auch bei der Reaktion selbst ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie C_2H_2 , C_2H_4 bilden. Eine Trennung von diesen wurde nicht durchgeführt; die mehrmals vorgenommene Prüfung auf Acetylen fiel negativ aus. Der nach Absorption der Bromdämpfe mit Kalilauge verbliebene Rest wurde nach der Explosionsmethode weiter auf Kohlenwasserstoffe (CH_4 , C_2H_6) sowie H_2 untersucht. Bei kleinen Gasresten war dies schwierig infolge des verdünnenden Stickstoffs aus dem Kreuzstück, so daß die Explosion oft ausblieb, selbst wenn reiner Sauerstoff beigemischt wurde. Außerdem verhinderten geringe Mengen Trimethylen, die bei nicht lange genug ausgedehnter Absorption mit Brom noch vorhanden waren, die Explosion. Aus der Gesamtkontraktion nach der Explosion sowie der Kontraktion nach Absorption der aus CH_4 gebildeter CO_2 mit KOH wurde der CH_4 - bzw. H_2 -Gehalt bestimmt. Tafel A gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse:

Der Gasrest enthält zunächst 6,8 ccm Stickstoff aus dem Kreuzstück von Hahn *h—f*. Diese sind bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Die Tafel zeigt, daß bei Temperaturen bis 600° und Strömungszeiten bis 50 Minuten keine wesentliche Aufspaltung des Trimethylens bzw. Propylens in einfachere Bruchstücke stattfindet. Selbst bei Strömungszeiten von 73 Minuten, wie bei Versuch 15 und 16, bilden sich nur 1,1—1,3% CH_4 bzw. H_2 .

Bei Propylen (Vers. 20—25) fällt sofort die viel größere Beständigkeit dieser Verbindung gegen hohe Temperaturen auf, indem selbst bei 105 Minuten (Vers. 21) sich noch kein größerer Gasrest bildet.

Merklich wird der weitere Zerfall gefördert durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (Vers. 33—36, 44). Trotz der verkürzten Aufenthaltszeit jedes einzelnen Gasteilchens im Reaktionsraum infolge Verkleinerung desselben durch eingeführte Röhrchen bilden sich 1,2—1,3 bzw. 7,0—7,2% CH_4 und H_2 .

Eine besondere Begünstigung der CH_4 - oder H_2 -Bildung durch verschiedenes Gefäßmaterial läßt sich nicht erkennen.

Tafel A.

Die nicht verflüssigten Gasreste von Versuch 10—52.

Nr.	Be- merkungen	Tem- pera- tur	Durch- strömungs- zeit Minuten	Gesamt- gasrest ccm	Analyse %			% bezogen auf Vol. 620 ccm	
					C_nH_{2n}	CH_4	H_2	CH_4	H_2
10	Porz.-Rohr	600°	41,5	10					
11	(Trimethylen)	"	41,5	10,6					
12	"	"	40	10,6					
13	"	"	48	12,8					
14	"	"	73	40,0					
15	"	"	73	41,0	40,0	27,8	28,3	1,2	1,2
16	"	"	73	38,0	36,2	31,2	29,0	1,3	1,1
17	"	"	51	19,2					
18	"	"	54,5	17,1					
19	"	"	45,5	11,2					
20	Propylen	"	59	10,4					
21	"	"	105	20,6					
22	"	"	71	14,8					
23	"	"	80	16,0					
24	"	"	59	10,0					
25	"	"	88	16,6					
26	Trimethylen	"	62	32,0	40,1	30,0	31,6	1,3	1,3
27	"	"	38	10,2					
28	"	"	32	10,0					
29	"	"	27	9,8					
30	Tri. + Prop.	"	39	10,0					
31	Tri. + N_2	"	Keine Bestimmung						
32	Tri. + Prop.	"	44	10,8					
33	Prüfung auf Wand- reaktion	"	41	16,8					
34		"	72	36,2					
35		"	73	38,0	41,5	27,4	30,6	1,2	1,3
36		"	45	18,6					

Tafel A (Fortsetzung).

Nr.	Be- merkungen	Tem- pera- tur	Durch- strömungs- zeit Minuten	Gesamt- gasrest cem	Analyse %			% bezogen auf Vol. 620 cem	
					C ₃ H ₈	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂
37	bei ver- schiedenen Tempe- raturen	500°	40	10,0					
38		550	40	10,2					
39		650	40	34,8	38,6	28,3	30,2	1,3	1,4
40		700	41	53,4 nach 10 Min.	35,4	28,6	30,1	8,5	9,0
41	Quarzrohr	600	43,5	42,6	37,2	29,2	28,0	1,7	1,6
42	"	600	28,0	24,0					
43	"	700	28	61,0 (nach 5 Min.)	38,2	26,3	27,0	14,3	14,5
44	mit Quarz- röhrchen	600	29	50,0 (8 Min.)	37,2	29,0	30,5	7,0	7,2
45	Porz.-Rohr	600	31	37,6	(27,8	29,0	12,4	1,4	0,7)?
46	Pipette	550	31	10,0					
47	(groß)	570	31	10,8					
48	"	650	31	50,6 nach 18 Min.	32,0	30,0	36,0	4,4	5,4
49	(mittel)	600	31	11,0					
50	(klein)	600	31	10,0					
51	Tri. + Prop.	600	31	22,4					
52	"	580	31	12,0					

Die starke Temperaturabhängigkeit dieser weiteren Aufspaltung der Gasmolekeln zeigt sich sehr auffällig (Vers. 37 bis 40, 43, 46—48). Oberhalb 650° tritt diese Reaktion schon stark in den Vordergrund, was sich auch durch Bildung einer dünnen Kohlenschicht im Reaktionsrohr kundgibt. Bei 700° und 28 Minuten (Vers. 43) werden schon rund 30% des Gases in C, CH₄ und H₂ gespalten, d. h. die Haltbarkeitsgrenze von Trimethylen und wahrscheinlich auch von Propylen ist bei dieser Temperatur überschritten.

Die prozentuale Zusammensetzung des Gasrests ist bei allen Versuchen ziemlich gleich, indem sich durchweg 36—40% Kohlenwasserstoffe und Trimethylen (dem Dampfdruck ent-

sprechend), 28—31% CH_4 und 28—36% H_2 darin finden. In den auf das Gesamtvolumen (620 ccm) des durchgeleiteten Gases bezogenen Prozentzahlen kommt die ziemlich gleichmäßige Bildung von CH_4 und H_2 wie auch das schnelle Ansteigen bei Temperaturerhöhung zum Ausdruck.

Propylenversuche.

In den Versuchen 20—25 sollte festgestellt werden, ob sich ein Gleichgewicht Trimethylen \rightleftharpoons Propylen auch von letzterem ausgehend merklich erreichen läßt. Ferner sollten dabei die sich etwa bildenden Polymerisationsprodukte gefaßt und näher untersucht werden. Die Versuche zeigten jedoch, daß Propylen gegen hohe Temperaturen viel widerstandsfähiger ist als Trimethylen. Die Ofentemperatur betrug bei allen Versuchen 600°, die Durchströmungszeit wurde bis 105 Minuten gesteigert.

Trotzdem wurde nur eine sehr geringe Zunahme der Dichte festgestellt, was wohl eher auf eine geringfügige Polymerisation des Propylens als auf eine Bildung von Trimethylen schließen läßt. Tafel 2 gibt die Versuchswerte in Prozenten Propylen, sowie die gefundenen Dampfdichten. Letztere schwanken noch alle innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler, so daß sich daraus keine Polymerisation berechnen läßt.

Tafel 2.

Propylenversuche bei 600°.

Nr.	Zeit (Minuten)	% Propylen gef. ohne D.D.-Korrektion	Dampfdichte
20	59	99,3	1,477
24	59	97,8	1,470
22	71	98,6	1,480
23	80	98,0	1,460
25	88	97,2	1,462
21	105	95,4	1,477

Die für reines Propylen berechnete D.D. ist 1,45.

Die für reines Propylen gefundene schwankte zwischen 1,46 und 1,48, so daß auch hier keine Korrektion wegen vorhandener Polymerisation vorgenommen wurde.

Reaktionsordnung. Die folgenden drei Versuche dienten der Feststellung der Reaktionsordnung, indem das Versuchsgas (Trimethylen) bei verschiedenen Konzentrationen durch das Reaktionsgefäß geschickt wurde. Bei Versuch 30 und 32 wurde Propylen, bei 31 Stickstoff beigemischt. Die Zahlen sind in Tafel 3 wiedergegeben, und die Versuche sind auch in die Kurve (Fig. 2) eingetragen. Alle drei Versuche schließen sich gut an die Kurve an. Es liegt also bei der Trimethylen-Propylen-Isomerisation eine monomolekular verlaufende Reaktion vor.

Tafel 3.

Versuche Nr. 30—32 mit variiertter Konzentration zur Feststellung der Reaktionsordnung. Temperatur bei allen drei Versuchen 600°.

Nr.	Zeit (Minuten)	Konzentration (%)	% Propylen nach Abzug des Bei- gemischten	Der Zeit ent- sprechender Wert aus Kurve 1. %
30	39	59,4 Trimethylen 40,6 Propylen	32,0	28,0 ca.
32	44	56,1 Trimethylen 43,9 Propylen	36,7	40,0 „
31	48	49,3 Trimethylen 50,7 Stickstoff	60,8 (bei N ₂ traten störende Nebenprodukte auf, gelbliches Öl, das die Resultate be- einträchtigt)	54,0

Zwei Werte übersteigen also die Kurve um etwa 4—6%, ein Wert liegt darunter mit 3—4%.

Feststellung der Wandreaktion. Es galt noch zu bestimmen, inwieweit wir es bei diesen Versuchen mit einer reinen Gasreaktion zu tun haben, oder ob die Wand des Reaktionsgefäßes den Verlauf der chemischen Reaktion wesentlich beeinflusst. Experimentell ließ sich diese Prüfung sehr leicht so durchführen, daß man durch Einführung von zwei kleineren Porzellanröhrchen in den Reaktionsraum die wirksame Oberfläche und damit das Verhältnis Oberfläche/Volumen vergrößerte. Das Volumen des Reaktionsgefäßes, berechnet auf 66 cm wirkliche Heizlänge, betrug 8,04 ccm, die Oberfläche 82,9 cm². Nach Einführung der beiden Porzellanröhrchen betrug das Volumen noch 4,94 ccm, die Oberfläche 207,3 cm².

Das Verhältnis $O_1/V_1 : O_2/V_2 = 10,3:42,1$ war also für den Nachweis einer Wandreaktion, selbst wenn sie schon teilweise durch die reine Gasreaktion zurückgedrängt war, sehr günstig. In der Tat zeigen die Ergebnisse der Versuche 33 bis 36 einen nicht zu verkennenden Einfluß der vergrößerten Oberfläche. Tafel 4 gibt eine Zusammenstellung der Versuche nebst ihrer Umrechnung auf die Kurve, in welcher sie mit der Bezeichnung \odot eingeführt sind.

Tafel 4.

Versuche 33—36 im Porzellanrohr mit zwei eingeführten Porzellanröhrchen zur Prüfung auf Wandreaktion bei 600° C.

		Volumen	Oberfläche	$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$	
Vorher		8,04 cm ³	82,9 cm ²	10,3	
Jetzt		4,94 „	207,3 „	42,1	

Nr.	Zeit (Min.)	% Propylen		Zeit um- gerechnet auf ursprüngl. Vol. d. Porz.-Rohrs (Minuten)	Daraus % Prop. aus der Kurve	Also m e h r gefunden %
		Gef.	Korrig. nach D.D.			
33	41	19,5	19,5	25,6	0	19,5
36	45	17,6	17,6	28,1	4,0	13,6
34	72	55,0	(65,0?)	45,0	45,0	20,0
35	73	50,0	58,6	45,6	46,0	12,6

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten. War so mit den letzten Versuchen auf rein experimentellem Weg das Vorhandensein einer Wandreaktion bewiesen, so ließ sich darüber auch noch mit Hilfe der Theorie der Gasreaktionen volle Sicherheit gewinnen. Durch die Versuche 12, 37—40 soll der Temperaturkoeffizient der Reaktion bestimmt werden.

Tafel 5 gibt eine Zusammenstellung: Wir sehen, daß der Temperaturkoeffizient, für 10° berechnet, zwischen 500 und 550° nur 1,08, zwischen 650 und 700° = 1,13 beträgt.

Hätten wir es hier mit einer reinen Gasreaktion zu tun, so würden wir für eine Temperatursteigerung von 10° auf eine Zunahme der Geschwindigkeit auf etwa das 1,6fache rechnen. Die gefundenen niederen Zahlenwerte lassen daher

eher auf Adsorptions- oder Diffusionsprozesse¹⁾ schließen, deren Geschwindigkeit für je 10° Temperaturerhöhung gewöhnlich nur um etwa 20% steigt. Das Ansteigen des Temperaturkoeffizienten zwischen 500 und 700° zeigt uns jedoch gleichzeitig, daß wir uns mit steigender Temperatur auch mehr der Gasreaktion nähern.

Tafel 5.

Versuch Nr. 12, 37—40 im Porzellanrohr bei Temperaturen von 500—700° zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Nr.	Zeit (Min.)	Tempe- ratur	% Propylen	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}$	$q_0 = \frac{4,571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$
37	40	500°	16,0	$14,97 \cdot 10^{-3}$	9953 cal
38	40	550	22,0	22,2 „	
12	40	600	30,5	36,0 „	15950 „
39	40	650	(39,8) gefunden	59,3 „	
			43,8 korr. n. D.D.		
40	41	700	(30,5) gefunden 64,5 korr. n. D.D.	110,4 sec ⁻¹ „	22200 „

Der Temperaturkoeffizient beträgt, für 10° berechnet, zwischen 500 und 550° = 1,08, zwischen 650 und 700° = 1,13.

Versuche im Quarzglasrohr.

Die in Tafel 6 zusammengestellten Versuche wurden in einem Quarzglasrohr von 1 m Länge ausgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug 16,3 ccm, die Oberfläche 108,0 cm². Bei Versuch 44 wurden in dem Reaktionsraum ebenfalls Quarzglasröhrchen zur Vergrößerung von O/V eingeführt, so daß das Verhältnis $O_1/V_1 : O_2/V_2 = 108,0/16,3 : 218/12,9 = 6,6 : 16,9$ betrug.

Auch diese Versuche ergaben alle eine starke Beteiligung der Wandreaktion. In Tafel 6 sind die Durchströmungszeiten

¹⁾ A. Helmer, Über die langsame Verbrennung des Jodwasserstoffgases. Diss. Heidelberg 1914.

auf die für das Porzellanrohr entsprechenden Zeiten umgerechnet, und dann die gefundenen und berechneten Werte aus der Kurve eingetragen. Es ergibt sich, daß die berechneten, also die durch Dampfdichtebestimmung berichtigten Werte für Quarz und Porzellan gut übereinstimmen. Daraus folgt, daß beide in ungefähr gleicher Weise die Reaktion begünstigen. Die gefundenen Propylenprozentage weichen jedoch gleichmäßig stark voneinander ab, indem wir für das Porzellan viel weniger finden als für Quarz. Daraus geht hervor, daß in dem unglasierten Porzellanrohr die Polymerisation weit mehr begünstigt wird als im Quarzglasrohr.

Tafel 6.

Versuche Nr. 41—44 (im Quarzrohr).

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen		Würde im Porzellanrohr entsprechen:		
					Zeit (Min.)	% Propylen (nach Kurve I)	
			gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
41	43,5	600°	63,8	96,5	88	32	98
42	28	600	56,2	76,0	57	44	74
43	28	700	Keine Bestimmung möglich, starke Verkohlung, weiße Rauchbildung im Rohr, dickes öliges, braun-gefärbtes Kondensat in geringen Mengen, etwa 360 ccm nicht verflüssigter Gasrest. Kondensat siedet bei 70—100°				
44	29	600	51,5	92,8	46,8	50	50

Die berechneten Propylenprozentage für Quarz und Porzellan stimmen fast überein, woraus zu ersehen, daß beide in gleicher Weise die Reaktion begünstigen.

Versuche in pipettenförmigen, glasierten Porzellengefäßen.

Durch diese Versuche war der Weg vorgezeichnet, um zur reinen Gasreaktion zu gelangen. Man mußte mit der Temperatur so hoch heraufgehen, wie dies mit dem Eintritt störender Nebenreaktionen noch verträglich war und zweitens mußte man das Verhältnis V/O möglichst groß wählen.

Letzteres wurde durch Verwendung pipettenförmig erweiterter Porzellengefäße mit glasierter Oberfläche erreicht

Es wurden drei verschiedene Größen benutzt, um auch hier den Einfluß von O/V untersuchen zu können.

Die Länge der Gefäße betrug 37 cm; sie hatten auf beiden Seiten Planschliffe; dünne Hälse mit 1 mm weiten Capillaren führten zu der in der Mitte befindlichen pipettenförmigen Erweiterung, die bei dem größten etwa 2 cm, dem mittleren 1 cm im Durchmesser und beidemal 10 cm in der Länge betrug, bei dem kleinsten ganz wegfiel, so daß wir es nur mit einem sehr kleinen capillaren Reaktionsraum zu tun haben.

Tafel 7.

Versuche Nr. 45—52.

Nr.	Zeit (Min.)	Tem- pera- tur	% Propylen		$k =$ $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$	$k =$ $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
			gef.	aus D.D. bericht.		
45 größte Pipette	31	600°	39,2	50,2	64,62 · 10 ⁻³	44,70 · 10 ⁻³
46	31	550	10,2	10,2	6,873 „	6,508 „
47	31	570	21,8	21,8	17,27 „	15,23 „
48	31	650	54,0	88,4	515,3 „	145,7 „
49	31	600	16,0	16,0	57,07 „	52,84 „
mittlere Pipette						
50 kleinste Pipette	31	600	7,9	7,9	101,2 „	96,6 „
51 größte Pipette	31 45,4 Trim. 54,6 Prop.	600	40,0	51,0	66,7 „	45,7 „
52 größte Pipette	31 53,0 Trim. 47,0 Prop.	580	29,8	29,8	26,78 „	22,19 „

Die Heizung dieser Gefäße erfolgte mit einem kurzen, 25 cm langen Platinofen von Heräus. Temperaturmessung und Konstanthaltung erfolgten wie früher. Die Abdichtung der Planschliffe Glas an Porzellan wurde in vollkommenster Weise durch Zwischenlegen eines sehr dünnen Gummihäutchens

erreicht.¹⁾ An der übrigen Anordnung des Apparats wurde nichts geändert. Tafel 7 gibt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Betrachten wir zunächst die Ergebnisse von Versuch 45. Eine Umrechnung der Zahlen auf das Porzellanrohr würde für die Durchströmungszeit $T = 59$ Minuten ergeben. Daraus entnehmen wir der Kurve für Propylen gefunden: rund 40%, berechnet: rund 80%. Wir sehen also, daß diese Zahlen die von Versuch 45 stark übersteigen. Daraus folgt, daß in dem neuen glasierten Porzellengefäß eine Reaktionsbegünstigung durch die Wand, wenn vielleicht auch nicht ganz vermieden, so doch stark zurückgedrängt ist.

Unmittelbar experimentell konnte hier die Prüfung auf Beteiligung der Wand an der Reaktion nicht durchgeführt werden wie bei dem Porzellan- und Quarzglasrohr; denn ein Einwerfen etwa von Porzellanröhrchen in den Reaktionsraum durch die 1 mm weite Capillare war unmöglich. Deshalb wurden Porzellengefäße von verschiedener Größe gewählt. Die Volumen- und Oberflächengrößen der drei benutzten Gefäße waren folgende:

	Volumen	Oberfläche	O/V
Größtes Gefäß . . .	15,8 ccm	47,1 cm ²	3 : 1
Mittleres „ . . .	3,3 „	20,4 „	6 : 1
Kleinstes „ (capill.)	0,86 „	7,85 „	9 : 1

Die Ergebnisse der Versuche bei 600°, 49 (mit mittlerem Gefäß) und Versuch 50 (mit kleinstem Gefäß) zeigen auch hier eine mit steigendem O/V schnell wachsende Zunahme der Wandreaktion.

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Das weitere Kriterium für Gas- oder Wandreaktion wurde auch hier wieder in der Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten gesucht (Tafel 7a).

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei pipettenförmigen Reaktionsgefäßen:

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei dem an sich von vornherein wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf nach I. Ordnung wurde die von Bodenstein und Wol-

¹⁾ Max Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. f. anorg. u. allgem. Chem.

Tafel 7a.

Versuche Nr. 45—52. Temperaturkoeffizient für 10°, berechnet nach den Konstanten aus:

Temperatur	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$\frac{q_0 = 4,571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{k_2}{k_1}$
	Temperaturkoeffizient pro 10°		$\left(k \text{ nach } \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x} \right)$
570—550°	1,58	1,32	54 800 cal
580—570	1,55	1,41	62 560 „
600—570	1,55	1,43	70 440 „
650—600	1,52	1,27	68 420 „
650—550	1,54	1,36	65 110 „
600—550	1,57	1,47	64 070 „
Mittel:	1,55	1,37	63 900 cal

gast¹⁾ angegebene Formel für pipettenförmig erweiterte Reaktionsgefäße benutzt, wonach

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}.$$

Es bedeutet t = Zeit, die jedes Gasteilchen im Mittel im erhitzten Reaktionsraum weilt. Die Größe t ist offenbar der Durchströmungszeit z in Sekunden und dem Volumen v des erhitzten Reaktionsraums proportional und umgekehrt proportional dem Gesamtvolumen V des in der Zeit z durchgeleiteten Gases, umgerechnet auf Druck und Temperatur des Reaktionsgefäßes während des Versuchs; also

$$t = \frac{x \cdot v}{V}; \quad a = \text{Anfangskonzentration,} \\ a - x = \text{Endkonzentration (wenn } x = \text{umgesetzte Menge).}$$

Berechnen wir nun mit Hilfe der so gefundenen Geschwindigkeitskonstanten die Temperaturkoeffizienten zwischen den verschiedenen Temperaturen von 550—650°, so finden wir einen fast konstanten Wert, im Mittel 1,55.

Berechnen wir den Temperaturkoeffizienten aus den Geschwindigkeitskonstanten, gefunden nach der gewöhnlichen

¹⁾ Z. f. physik. Chemie 61, 422.

Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, so schwanken diese Werte viel stärker und sind erheblich kleiner, im Mittel 1,37. Wir müssen in unserem Fall der von Bodenstein und Wolgast angegebenen Formel den Vorzug geben.

Der Unterschied zwischen der aus den Versuchen im Porzellanrohr gefundenen Zahl von 1,08—1,13 und der hier gefundenen 1,55 für den Temperaturkoeffizienten ist so groß, daß wir bei dem größten glasierten Porzellangefäß es wohl in der Hauptsache mit reiner Gasreaktion zu tun haben. Dafür spricht auch der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur nicht mehr wächst. Wir werden diesen Nachweis weiter unten noch verschärfen durch Feststellung der Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient und absoluter Reaktionsgeschwindigkeit. Dazu sind in Tafel 7a noch die Aktivierungswärmen

$$q_0 = \frac{4,573 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

berechnet. Als Mittelwert ergibt sich daraus 63900 cal bzw. bei Berücksichtigung der Temperaturfunktion T findet man 62270 cal.

Die Grenze der spektralen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit (bei einer Aktivierungswärme von 63900 bzw. 62270 cal) berechnet sich aus

$$\lambda = \frac{2,843 \cdot 10^7}{q_0} = 445-457 \mu\mu.$$

Der experimentelle Beweis ist bis jetzt dafür noch nicht erbracht. Doch würde auch ein davon abweichendes Ergebnis der bei Zimmertemperatur durchgeführten Messung nicht gegen die von M. Trautz¹⁾ aufgestellte Theorie verstoßen, sondern erst eine weitere Verschiebung der spektralen Grenze nach dem roten Teile hin würde der Theorie widersprechen.

Die experimentellen Versuche zur Bestimmung von λ sollen in nächster Zeit am hiesigen Institut durchgeführt werden.

Reaktionsordnung. Die letzten Versuche 51 und 52, Tafel 7, dienten nochmals der Feststellung der Reaktionsordnung, diesmal in dem größten pipettenförmigen Reaktionsgefäß. Als Verdünnungsgas wurde beidemal Propylen bei-

¹⁾ M. Trautz, Verlauf der chemischen Vorgänge im Dunkeln und im Licht. Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wissensch. 1917.

gemischt. Die außerordentlich gute Übereinstimmung von Versuch 51 mit 45, sowie zwischen 52 und 47 bei Berücksichtigung der Temperaturdifferenz von 10° beweist erneut, daß wir es hier mit einer streng nach I. Ordnung verlaufenden Reaktion zu tun haben.

Tafel 7b.

Die kinetische Stoßkonstante.

Die Berechnung ergibt folgende Werte:

Zusätzl. Temperaturfunktion zur genähernten Berücksichtigung der Molarwärmen	$q_0 =$ ($T_2 = 873$, $T_1 = 823$)	$T = 873$
	$q_0 =$	$\kappa =$
keine	$\frac{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$ $= 63\,900 \text{ cal.}$	$k \cdot 10^{\frac{q_0}{4,571 \cdot T}} = 1,00 \cdot 10^{14}$
\sqrt{T}	$\frac{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left(\log \frac{k_2}{k_1} - \frac{1}{2} \log \frac{T_2}{T_1} \right)$ $= 63\,080 \text{ cal.}$	$\frac{k}{\sqrt{T}} \cdot 10^{\frac{q_0}{4,571 \cdot T}} = 1,38 \cdot 10^{18}$
T	$\frac{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left(\log \frac{k_2}{k_1} - \log \frac{T_2}{T_1} \right)$ $= 62\,270 \text{ cal.}$	$\frac{k}{T} \cdot 10^{\frac{q_0}{4,571 \cdot T}} = 3,88 \cdot 10^{11}$

Die für die chemische Stoßkonstante gefundenen Werte stimmen gut mit den auch bei anderen Gasreaktionen bisher ermittelten Werten von $\kappa = 10^{12}$ bis 10^{15} überein, wodurch sowohl das Vorhandensein der Gasreaktion als auch die Benützung der richtigen Reaktionsordnung bewiesen ist. Der erste nach der bequemsten Formel gefundene Wert ist natürlich nur sehr roh. Aber auch die beiden anderen stellen nur Ungefährwerte dar, da die verschiedenen T -Potenzen selbst nur Näherungsausdrücke sind und u. a. die spezifischen Wärmeglieder enthalten. Dies kann aber keinen großen Fehler bedeuten. Jedenfalls sind die Unterschiede nicht sehr groß. Denn der von der Gastheorie geforderten \sqrt{T} entspräche $\kappa \cong 10^{12}$, der von der Quantentheorie geforderten einfachen T -Funktion $\kappa \cong 10^{10}$. Genauer

wird sich erst nach Untersuchung weiterer Fälle rechnen lassen. Damit ist für die Gültigkeit der genäherten Geschwindigkeitsisochore

$$k = \kappa \cdot T \cdot e^{-\frac{q_0}{RT}}$$

auch für Isomerisationen der Beweis erbracht.

Zusammenfassung.

1. Die Trimethylenisomerisation zu Propylen bei 600° sowie die Bildung eines Polymeren (wahrscheinlich Hexylen) wurden einwandfrei festgestellt. Ebenso zeigte sich bei diesen Versuchen die größere Beständigkeit des Propylens gegenüber dem Trimethylen.

2. Die Trimethylen-Propylen-Isomerisation wurde als eine streng nach I. Ordnung verlaufende Reaktion festgestellt. Damit wurde überhaupt das **erste Beispiel für den monomolekularen Reaktionsverlauf bei einer Gasisomerisation** geliefert.

3. Die Untersuchung hat gezeigt, daß man den Einfluß der Wand auf die Gasreaktion durch Temperatursteigerung, sowie durch geeignete Wahl des Gefäßmaterials und der Gefäßform stark zurückdrängen kann.

4. Die Aktivierungswärme der Gasreaktion berechnet sich aus den Versuchen bei 550—650° im Mittel zu 63900 cal. Daraus ergibt sich die Grenze der spektralen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit zu $\leq 445 \mu\mu$.

5. Die chemische Stoßkonstante berechnet sich unter Annahme einer Aktivierungswärme von 63900 bzw. 62270 cal zu $\kappa = 1,00 \cdot 10^{14}$ bzw. $\kappa = 3,88 \cdot 10^{11}$. Stimmt also auf den bei allen anderen echten Gasreaktionen gefundenen Betrag.

6. Der prozentuale Betrag des weiteren Zerfalls der Trimethylen- bzw. Propylenmolekel in C, CH₄ und H₂ bei höheren Temperaturen wurde durch Gasanalyse festgestellt.

7. Die Gültigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsisochore für Gasisomerisationen wurde an dem ersten Beispiel für Isomerisation überhaupt bewiesen.