

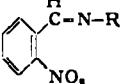
## Einwirkung von Licht auf $\omega$ -Nitro-styrole

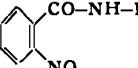
Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Polymerisationsneigung beim Belichten von  $\omega$ -Nitro-styrolen\*)

Von Doz. Dr. WALTER RIED  
und Dipl.-Chem. MANFRED WILK

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität  
Frankfurt/Main

In einer größeren Arbeit, in der wir uns mit der Einwirkung von Licht auf  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Nitro-Verbindungen beschäftigten, wurden auch die  $\omega$ -Nitro-styrole, an denen schon B. Priebs<sup>1)</sup> und E. Meisenheimer<sup>2)</sup> eine Dimerisation im Licht beobachtet haben, eingehend untersucht.

Substanzen vom Typ  (o-Nitro-Schiff's bases)

wandeln sich bei Belichtung unter innermolekularer Disproportionierung teilweise in  (o-Nitroso-carboxylic acids)

anilide) um. Da den  $\omega$ -Nitro-styrolen sehr ähnliche Strukturmerkmale zugrunde liegen, wurde an ihnen geprüft, ob neben den Dimerisationsprodukten weitere Umlagerungsprodukte auftreten.

Verbindung	Fp	Farbe	Farbe an Kieselgel	Niederschlag nach 1 h	$\epsilon$
A	58°	blaßgelb	gelb	210 mg	-0,61
B	187°	gelb	kräftig gelb	280 mg	-0,56
C	181°	rot (grüne Fluoreszenz)	blauviolett	140 mg	-0,71
D	201°	braungelb	keine Änderg.	450 mg	-0,45
E	90°	gelb	orange	190 mg	-0,66
F	138°	gelb	orangerot	190 mg	-0,66
G	163°	gelb	orangerot	260 mg	-0,65
H	87°	gelb	keine Änderg.	370 mg	-0,65
I	200°	ockerfarben	keine Änderg.	390 mg	-
K	78°	gelb	wenig Änderg.	305 mg	-0,56
L	83°	blaßgelb	kräftig gelb	200 mg	-0,59

Tabelle 1

\*) M. Wilk, Teil der Dissertation, Univers. Frankfurt/M. 1953.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 225, 339 [1884].

<sup>2)</sup> Ebenda 355, 268 [1907].

Bei der Belichtung der benzolischen Lösung der  $\omega$ -Nitrostyrole mit einer UV-Tauchlampe entsteht nach einiger Zeit eine stärkere Trübung unter gleichzeitiger Verfärbung der Lösung nach Braun. Die Farbänderung schreitet von der Oberfläche der Lösung nach unten fort und wird durch Luftsauerstoff hervorgerufen. Pro Mol eingesetzte Substanz werden etwa 1 bis 1 $\frac{1}{2}$  Mol Sauerstoff aufgenommen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet man nur eine sehr geringe Verfärbung und Trübung. Aus der trüben Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein ockerfarbiges, amorphes Pulver aus, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in Alkalien, Formamid und Dimethylformamid löslich ist. Es läßt sich durch wiederholtes Umfällen aus Formamid-Lösung mit Wasser reinigen. Es resultieren nahezu farblose Pulver, die sich erst weit über 300 °C zersetzen, ohne zu schmelzen.

Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Produkte schließen wir, daß es sich um höhere Polymere handelt. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß eine Zugabe von Bortriphenyl als Inhibitor die Bildung des Niederschlags sehr zurückdrängt.

C hat die geringste Tendenz zur Polymerisation. Verbindung G zeigt dem Licht ausgesetzt in festem Zustand eine starke Verfärbung nach Braun.

Da die Lichtwirkung offenbar von der Substitution der Moleköl abhängt, wurden die einzelnen  $\omega$ -Nitro-styrole auf ihre Polymerisierbarkeit untersucht. Sie wurden in absol. benzolischer Lösung an Kieselgel adsorbiert. Farbänderung s. Tabelle. Vergleicht man diese Polarisierbarkeiteffekte mit der in der Zeiteinheit aus jeweils 1 g  $\omega$ -Nitrostyrol gebildeten Menge Polymerat (soweit das die Genauigkeit der Ermittlung der Niederschlagsmenge überhaupt zuläßt ( $\pm 20\%$ )), so sieht man doch rein qualitativ einen deutlichen Zusammenhang zwischen Polarität und Polymerisationsneigung unter den beschriebenen Belichtungsbedingungen.

Die Spalte  $\epsilon$  gibt die erste Stufe der Polarogramme der untersuchten  $\omega$ -Nitro-styrole wieder (Konzentration: 0,005 molare Lösung in 50% Dioxan und 50% 0,1 n  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung). Die stark herausfallenden Werte von C, D und K zeigen auch hier, daß unter den angegebenen Bedingungen die Bildung der höher polymerisierten  $\omega$ -Nitro-styrole weitgehend von der Polarität der Moleköl abhängt. Auf die feinere Struktur der Polarogramme kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeg. am 2. Juni 1953 [Z 76]

## Unfälle mit Peroxyden

Von Prof. Dr. R. CRIEGEE  
Institut für Organische Chemie  
der T. H. Karlsruhe

Trotz aller Vorsicht ereignen sich beim Umgang mit Peroxyden von Zeit zu Zeit durch unerwartet eintretende Explosionen mehr oder weniger ernste Unfälle. Zwei solche in den letzten Wochen eingetretene Unfälle sollen daher zur Warnung kurz beschrieben werden.

1.) Ein Mitarbeiter wollte eine Menge von etwa 70 g tert.-Butylperbenzoat nach der Vorschrift von Milas<sup>1)</sup> durch Hochvakuumdestillation reinigen. Der äußere Druck betrug 4 mm. Da es nicht gelang, die Substanz bei diesem Druck unter Verwendung eines Wasserbads überzudestillieren, wurde dieses durch ein Ölbad ersetzt, das auf 115 °C geheizt wurde. Um ein Thermometer auszuwechseln, wurde das Vakuum kurzzeitig abgeschaltet. Nach Wiederherstellung des Vakuums begann die Flüssigkeit aufzuschäumen. Der Mitarbeiter (gewarnt durch frühere Vorkommnisse) war

1) N. A. Milas u. D. M. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc. 68, 642 [1946].

noch nicht ganz in Deckung gegangen, als eine äußerst heftige Explosion erfolgte, die die Apparatur vollständig zerstörte. Glassplitter durchschlugen selbst auf 3 m Entfernung starkwandige Glasflaschen. Nur dank der Tatsache, daß die Destillation hinter einem starken Schutzschild ausgeführt wurde, blieben die Verletzungen des Mitarbeiters durch Glassplitter leichterer Natur.

**Lehre:** Keine Destillation eines Peroxydes ohne Schutzschild. Temperatur des Heizbades keinesfalls über 100 °C. Bei irgendwelchen Anzeichen eines unvorhergesehenen Verlaufs sofort in Deckung gehen.

2.) Ein anderer Mitarbeiter stellte unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln nach der Vorschrift von *Harries*<sup>2)</sup> Äthylenezonid her. Die Darstellung verlief völlig normal. Das Ozonid wurde

<sup>2)</sup> C. *Harries* u. R. *Kötschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3305 [1909].

nach Entfernung des als Lösungsmittel verwendeten Methylchlorids i.V. bei 50 °C in eine mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage überdestilliert, wo es in einem kleinen Reagenzglas (9×40 mm) aufgefangen wurde. Am andern Tag sollte das Ozonid (ca. 500 mg) in ein anderes Gläschen ähnlicher Größe umgegossen werden. Trotz aller Vorsicht erfolgte hierbei eine von einem starken Lichtblitz begleitete heftige Explosion. Die Glassplitter der beiden Reagenzgläser verursachten an Händen und Gesicht des Mitarbeiters zahlreiche stark blutende Schnittwunden. Dank des Tragens einer Schutzbrille blieben die Augen unverletzt.

**Lehre:** Äthylenezonid ist in ungewöhnlichem Maße stoßempfindlich. Auf seine Isolierung sollte nach Möglichkeit verzichtet werden. Nicht nur Augen, sondern auch Hände und Gesicht schützen. Nicht nur die Destillation, sondern alle Operationen hinter einem Schutzschild durchführen.

Eingeg. am 16. Juli 1953 [Z 77]

## Versammlungsberichte

### Deutsche Bunsengesellschaft

vom 14.–17. Mai 1953 in Duisburg

An der 52. Hauptversammlung nahmen etwa 700 Personen teil, darunter 25 aus der Ostzone und 50 Ausländer. Dr.-Ing. E. h. M. Pier, dem die Funsagedenkmünze verliehen wurde, hielt einen kurzen Vortrag über die Entwicklung der technischen Methanol-Synthese und der Hochdruckhydrierung von Kohle. Es wurden etwa 60 Vorträge gehalten. Die Hauptvorträge gruppieren sich um das Thema „Physikalisch-chemische Grundlagen der technischen Reaktionsführung“\*); Kurvvorträge behandelten Themen aus allen Gebieten der physikalischen Chemie.

#### Aus den Vorträgen:

**E. WICKE** und **K. HEDDEN**, Göttingen: *Die Bedeutung der inneren Oberflächen und der Diffusion für die Verbrennung und Vergasung poröser Kohlen* (vorgetr. von K. Heden).

Bei der Vergasung poröser, spektralreiner Kohle mit CO<sub>2</sub> nimmt die Umsatzgeschwindigkeit einer bestimmten Ausgangsmenge mit wachsendem Abbrand beträchtlich zu und durchläuft schließlich ein Maximum. Diese Aktivierung kann quantitativ auf eine Zunahme der inneren Oberfläche infolge des Abbrandes zurückgeführt werden. Vergleichbare Messungen müssen daher bei gleichem Abbrand, d. h. bei gleicher innerer Oberfläche, am besten im Gebiet des Maximums durchgeführt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit hängt wesentlich davon ab, ob die chemische Oberflächenreaktion oder die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Durch geeignete Versuchsbedingungen können sowohl für die CO<sub>2</sub>-Vergasung als auch für die O<sub>2</sub>-Verbrennung beide Fälle realisiert und die Aktivierungsenergien der Oberflächenreaktion ermittelt werden. Dabei ergibt sich für die *Boudouard*-Reaktion ein Wert von 86 kcal/Mol zwischen 1000 und 1100 °C und für die Verbrennung ein Wert von 58 kcal/Mol zwischen 600 und 700 °C. Die Häufigkeitsfaktoren beider Reaktionen in diesen Temperaturgebieten sind innerhalb der Meßgenauigkeit einander gleich.

**E. WICKE** und **M. ROSSBERG**, Göttingen: *Primär- und Sekundärreaktionen bei der Wasserdampfvergasung von Kohle* (vorgetr. von M. Rossberg)<sup>1)</sup>.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurde die Methode des durchströmten Kohlekanals angewandt. Strömungsgeschwindigkeiten: um 20 und 100 m/sec; Temperaturen: 1000–1400 °C; Drucke: 0,15 und 1 atm. Die Abgasanalysen erwiesen CO (neben H<sub>2</sub>) als überwiegendes Primärprodukt. Das daneben gefundene CO<sub>2</sub> (4 bis 25 % der CO-Bildung) entsteht nicht durch eine nachgeschaltete Wassergasreaktion im homogenen Gasraum, sondern in einem zweiten Schritt der Primärreaktion ebenfalls an der Kohleoberfläche. Die Meßergebnisse lassen sich durch einen einfachen Reaktionsmechanismus deuten, dessen wesentliches Kennzeichen eine vorgelegerte chemische Adsorption des Wasserdampfes mit anschließender Oxydation der Kohleoberfläche als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist.

**W. MORAWIETZ**, Duisburg: *Die Oxydation von Eisen-sulfid mit Schwefeldioxyd zu Schwefel-Dampf*.

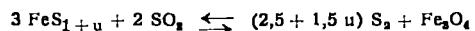
Aus dem Pyrit läßt sich nur ein Teil des Schwefels durch direkt Dissoziation abtrennen. Unterhalb einer Zusammensetzung von etwa FeS<sub>1,20</sub> fällt der Schwefel-Druck stark ab, so daß es bei wenigen

<sup>1)</sup> Darüber wird in der Zeitschrift „Chemie-Ingenieur-Technik“ in einem zusammenfassenden Aufsatz aus der Feder von W. Brötz berichtet.

<sup>1)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 63, 288 [1951]; 64, 279 [1952].

ger als 1000 °C nicht möglich ist, durch reine Dissoziation direkt zum Metall zu gelangen. Wenn man das entstehende Eisen als Oxyd bindet, erhöhen sich die Schwefel-Drucke wesentlich. Die Reaktion muß in Gegenwart von Schwefeldioxyd vorgenommen werden, da elementarer Sauerstoff nur in dem Maße auftreten kann, wie es das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefeldioxyds zuläßt.

Thermodynamische Rechnungen zeigen, daß bei Gegenwart von Schwefeldioxyd von Normaldruck zwischen 600 bis 1000 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als stabiles Oxydationsprodukt auftritt. Wegen der ausgedehnten Homogenitätsbreite des Eisenmonosulfids verläuft die Reaktion nicht nach einer ganzzähligen stöchiometrischen Gleichung. Sie ist also zu formulieren:



Die Schwefel-Drucke des Reaktionsgleichgewichtes wurden von 620 bis 920 °C nach der Mitführungsmethode mit einer speziellen Vakuumthermowaage bestimmt. Der SO<sub>2</sub>-Druck wurde zwischen 0,1 und 0,9 Atm. variiert. Die Vakuumthermowaage ist eine normale analytische Waage, die den Bedingungen des Arbeitens unter Vakuum und bei höheren Temperaturen angepaßt ist. Sämtliche Gewichte können von außen aufgelegt werden. Ein kleiner Aufzugsmotor gestattet das Einfahren des Wägegutes in den vorgeheizten Reaktionsofen. Die Dämpfung wird durch einen permanenten Magneten erreicht. Die Reaktionstemperatur wurde besonders sorgfältig auf etwa 0,3 °C geregelt, da Temperaturänderungen störende Gewichtsänderungen im Reaktionskörper hervorrufen. Die Gleichgewichtszusammensetzung des Eisen-sulfids in Gegenwart von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist vom SO<sub>2</sub>-Druck und von der Temperatur abhängig; zwischen 620 und 920 °C und für SO<sub>2</sub>-Drucke zwischen 0,1 und 0,9 atm wurde sie in gesonderten Versuchen bestimmt. Sie variiert zwischen FeS<sub>1,08</sub> und FeS<sub>1,18</sub>. Die Gleichgewichtsschwefeldrucke steigen bei 0,9 atm SO<sub>2</sub> und 620 bis 920 °C von 5 auf 28 Torr. Die Reaktion ist mit etwa 33 kcal endotherm.

An Reaktionskugeln von ca. 1 cm Durchmesser wurde die Kinetik der Reaktion untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt durch die Gasdiffusion in den Porenkanälen des gebildeten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Der Bruttodiffusionskoeffizient in der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht ist stark abhängig vom Porenvolumen und steigt etwa mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur. Der Reaktionsverlauf läßt sich nach dem sphärischen Analogon des 1. Fickschen Gesetzes quantitativ interpretieren.

**W. KAUFMANN**, Frankfurt-Griesheim: *Probleme der Umnetzung in der Technik*.

Die Umnetzung, d. h. die Abdämpfung einer Flüssigkeit von einer festen Oberfläche durch eine andere, die mit der ersten nicht mischbar ist (Hydrophobierung bzw. Hydrophilierung der festen Oberfläche), spielt in der Technik eine bedeutende Rolle. So wird das Wasser aus wasserreichen Farbstoffpasten durch Behandeln mit organischen Flüssigkeiten in Knetmaschinen zum größten Teil entfernt („Flushen“) und nasse Feinkohle beim innigen Vermischen mit Ölen in eine aschearme Kohle Öl-Phase und eine wässrige Asche-Dispersion getrennt (Winnacker- bzw. Konvertol-Verfahren). Auch die Flotation macht in ihrer ursprünglichen und in der jetzt in Amerika als „Kerosine-Flotation“ bekannten Ausführung von der Umnetzung Gebrauch. In der Erdölindustrie beruht das Säubern von Sonden und das Waschen von Ölsanden