

361. Heinrich Biltz und Ernst Küppers:  
Ueber den thermischen Zerfall der beiden Dichloräthane.

(Eingegangen am 28. Mai 1904.)

Vor etwa zwei Jahren fand H. Biltz<sup>1)</sup>, dass sich Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid beim Destilliren durch eine schwach rothglühende Röhre fast quantitativ in Monochloräthylen und Chlorwasserstoff spalten; es ergab sich daraus eine bequeme und schnell zum Ziele führende Darstellungsmethode für Monochloräthylen. Zum näheren Studium dieser thermischen Spaltung haben wir uns vereinigt.

Wir begannen damit, die Gasdichte der beiden Dichloräthane bei mehreren Temperaturen zu ermitteln, um festzustellen, bis zu welcher Temperatur hinauf die Dichloräthane unzersetzt beständig sind, und von welcher Temperatur ab die Spaltung einsetzt. Es musste sich daraus das Temperaturintervall ergeben, innerhalb dessen die späteren messenden Versuche anzustellen sind. Wir wählten das Gasverdrängungsverfahren und führten bei den Temperaturen 183° (Sdp. des Anilins), 224° (Sdp. des Methylsalicylats), 270° (Sdp. des Amylsalicylats), 300° (Sdp. des  $\alpha$ -Naphtylamins), 302° (Sdp. des Diphenylamins), 401° (Sdp. des Antimontrijodids), 448° (Sdp. des Schwefels), 518° (Sdp. des Phosphorpentasulfids) eine Reihe Bestimmungen aus, wobei wir in der Anordnung der Versuche uns genau an die erprobten Vorschriften hielten, die der Erstere von uns in seiner »Praxis der Molekelgewichtsbestimmung« (Berlin 1898) gegeben hat. Es sei besonders erwähnt, dass die Dichloräthanproben in dünnwandigen, kleinen Glaseimerchen, die keine scharfen Kanten besaßen, eingeführt wurden, da scharfe Kanten bekanntlich<sup>2)</sup> Dissociation befördern können; auch war der Boden der Vergasungsbirne weder mit Asbest, noch sonst wie bedeckt. Die Eimerchen wurden unmittelbar vor dem Einführen gewogen. Zur Volumenbestimmung wurde meist in üblicher Weise ein Gasentbindungsrohr und ein Gasmessrohr verwandt; nur zu den bei 518° angestellten Versuchen, bei denen die Vergasung sehr schnell erfolgte, wurde eine Gasbürette verwandt. Das Ende der Vergasung, die  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute in Anspruch nahm, war stets scharf zu erkennen.

Während die Gasdichtebestimmungen des Aethylenchlorids bis etwa 300° und die des Aethylidenchlorids bis etwa 200° hinauf völlig

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte 35, 3524 [1902].

<sup>2)</sup> N. Menschutkin und D. Konowalow, diese Berichte 17, 1361 [1884]; D. Konowalow, diese Berichte 18, 2803 [1885].

normal verliefen, zeigten beide bei höheren Temperaturen insofern eine Abweichung, als nach dem übrigens stets deutlich zu erkennen- den Endpunkte der Vergasung eine nachträgliche Volumensteigerung zu erkennen war, die sich bis über eine Viertelstunde hindurch deutlich verfolgen liess; eine längere Beobachtung war ausgeschlossen, weil inzwischen Dichloräthan in den Halstheil des Apparates hinaufdiffundirt war und sich nunmehr hier zu condensiren begann; aus dem gleichen Grunde haben die angegebenen Zahlenwerthe nur eine qualitative Bedeutung. In der folgenden Tabelle ist unter  $D_1$  die normale Gasdichte, unter  $D_2$  die nach Verlauf der Zeit  $t$  (in Minuten) erhaltene Gasdichte angeführt.  $T$  ist die Versuchstemperatur. Die Versuchsdaten sind hier fortgelassen; sie sind in der Dissertation des Hrn. Dr. Küppers zu finden.

Gasdichte des Aethylenchlorids nach der Gasverdrängungs-  
methode (ber. für  $C_2H_4Cl_2$ : 3.42).

T	$D_1$	t	$D_2$
183°	3.65		
	3.71		
	3.54		
	} 3.63		
248°	3.51		
	3.52		
	} 3.51		
300°	3.50		
302°	3.54		3.19
	3.52		
	} 3.53		2.99
401°	1.90		1.39 <sup>1)</sup>
	1.84		
	2.05		
	1.88		
	} 1.92		1.33
		24	1.33
		35	1.26
448°	1.75		1.27
	1.70		
	1.82		
	1.66		
	} 1.73		1.28
		15	1.15
		8	1.15
518°	1.58		1.05
	1.58		
	} 1.58		1.19
		10	1.19

<sup>1)</sup> Aethylenchlorid gab oberhalb 400° und Aethylenchlorid oberhalb 500° kleinere Werthe für die Gasdichte  $D_2$ , als der einfachen Spaltung einer Molekel Dichloräthan in zwei Molekeln entspricht. Offenbar finden Nebenreactionen statt, wie sie organische Stoffe bei höheren Temperaturen allgemein erfahren. Diese Nebenreactionen machten sich durch geringe dunkle Abscheidungen an der Gefässwandung bemerkbar. Eine Bildung von Acetylen, das durch Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Monochloräthylen entstehen könnte, war nicht nachzuweisen.

## Gasdichte des Aethylidenchlorids nach der Gasverdrängungsmethode.

T	D <sub>1</sub>	t	D <sub>2</sub>
183°	3.46 } 3.39 } 3.42		
224°	3.50 } 3.49 } 3.49	5 15	3.30 3.26
270°	3.24 } 3.27 } 3.25	5 7	2.95 2.90
300°	3.40 } 3.45 } 3.42	20 10	2.22 2.13
302°	3.62 } 3.42 } 3.52	10 25	3.20 2.17
401°	3.55 } 3.58 } 3.56	20 30	2.97 2.30
448°	3.48	30	1.72 <sup>1)</sup>
518°	4.01 3.60	16 10	1.45 1.44

Diese Versuche lehrten, dass etwa 300° eine für messende Versuche geeignete Temperatur ist, da bei 300° beide Dichloraethane sich spalten, die Spaltung aber eben erst beginnt und so langsam verläuft, dass jedenfalls Messungen bequem möglich sein werden. Welches Moment die Spaltung bewirkt, lag vor der Hand noch nicht klar; es war anzunehmen, dass es die Herabsetzung des Partialdruckes sei, die durch die Diffusion der die Birne erfüllenden Gase, nämlich des Dichloräthandampfes und der in der Birne enthaltenen Luft, bedingt ist; wobei allerdings die starke Wirkung dieser verhältnissmässig geringen Herabsetzung des Partialdruckes auffallen musste. Dass unter Umständen ein sehr starker Einfluss auf die Dissociation eines Stoffes und demgemäss auf seine Gasdichte durch die Verdünnung seines Dampfes mit einem chemisch indifferenten Gase ausgeübt werden kann, hatte H. Biltz<sup>2)</sup> vor etwa 16 Jahren durch Gasdichtebestimmungen des Schwefels gezeigt, die eine um so weitergehende Spaltung der Molekeln S<sub>8</sub> und eine um so kleinere Gasdichte ergeben hatten, je inniger der Schwefeldampf mit dem indifferenten Sperrgase gemischt war, je weiter der Partialdruck also herabgesetzt war.

Im Sinne dieser Anschauung hätte es sich bei der Spaltung der Dichloräthane um einen einfachen, umkehrbaren Dissociationsprocess gehandelt, wie ihn die Dissociation des Jods bei höheren Temperaturen darstellt. Die Richtigkeit dieser Erklärung war nun zu erweisen

<sup>1)</sup> Siehe Note 1 auf S. 2399.

<sup>2)</sup> H. Biltz, Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 943 [1888].

durch Gasdichtebestimmungen nach dem Dumas-Verfahren, die bei constanter Temperatur, aber wechselndem Drucke auszuführen waren; diese mussten — geeignete Versuchstemperatur vorausgesetzt — um so niedrigere Werthe für die Gasdichte liefern, je geringer der Druck war; aus Dichte- und Druck-Werthen wäre dann die Dissociationsconstante abzuleiten. Der Fall würde also ähnlich, aber zweifellos viel einfacher liegen, als bei der von H. Biltz und G. Preuner<sup>1)</sup> näher untersuchten Dissociation der Schwefelmolekeln  $S_8$ . Wir stellten uns deshalb die zweite Aufgabe, die Gasdichte der Dichloräthane nach dem Dumas-Verfahren bei wechselndem Drucke zu ermitteln. Die Ausführung dieser Bestimmungen bot aber grosse experimentelle Schwierigkeiten, die erst nach zahlreichen Vorversuchen überwunden wurden; eine etwas eingehendere Beschreibung der schliesslich als brauchbar erprobten Versuchsanordnung ist deshalb wohl am Platze.

#### Gasdichtebestimmungen der Dichloräthane nach Dumas.

Mit einer für den vorliegenden Zweck genügenden Genauigkeit können Gasdichtebestimmungen nach der Dumas-Methode bei höherer Temperatur und geringem Drucke nur dann ausgeführt werden, wenn man die Substanzbestimmung durch Wägung der Gefässe vermeidet; fasste doch das Dumas-Kölbchen von 400 ccm Inhalt bei 70 mm Druck nur wenig über 0.07 g Dichloräthan. Wie H. Biltz und G. Preuner<sup>2)</sup> es schon bei den analogen Versuchen mit Schwefel thaten, muss die Substanzbestimmung unabhängig von der Inhaltsbestimmung der Gefässe, am besten auf analytischem Wege, ausgeführt werden; wir verfahren so, dass wir das zu bestimmende Dichloräthan zerstörten und das in ihm enthaltene Chlor als Silberchlorid zur Wägung brachten. Die Gasdichtebestimmung ging somit in folgender Weise vor sich: 1. Erwärmung des mit Zu- und Ab-Leitungsröhren versehenen Dumas-Kölbchens auf die Versuchstemperatur. 2. Füllen mit Dichloräthandampf. 3. Evacuiren auf den gewünschten Druck und Messen dieses Druckes. 4. Verdrängen des Dichloräthandampfes aus dem Kölbchen und analytische Bestimmung durch Wägung des erhaltenen Silberchlorids.

Der dazu verwandte Apparat ist in Fig. 1 wiedergegeben. *H* stellt das Dumas-Kölbchen vor, das mit Dichloräthandampf gefüllt werden soll; es ist ein cylindrisches Glasgefäss von etwa 20 cm Höhe

<sup>1)</sup> H. Biltz und G. Preuner, Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 323 [1902]; G. Preuner, Zeitschr. für physikal. Chem. 44, 733 [1903].

<sup>2)</sup> H. Biltz und G. Preuner, Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 335 [1902].

und 5.5 cm Durchmesser. Oben und unten geht es in zwei dickwandige Glasröhren von etwa  $1\frac{1}{2}$  mm innerer Weite über, die, wie die

Figur zeigt, gebogen sind und bei *LL* zwei Glashähne tragen; diese Hähne waren 18 cm von einander entfernt; ihre Kükten wurden mit Metaphosphorsäure, d. h. zerflossenem Phosphorpenoxyd, gedichtet.

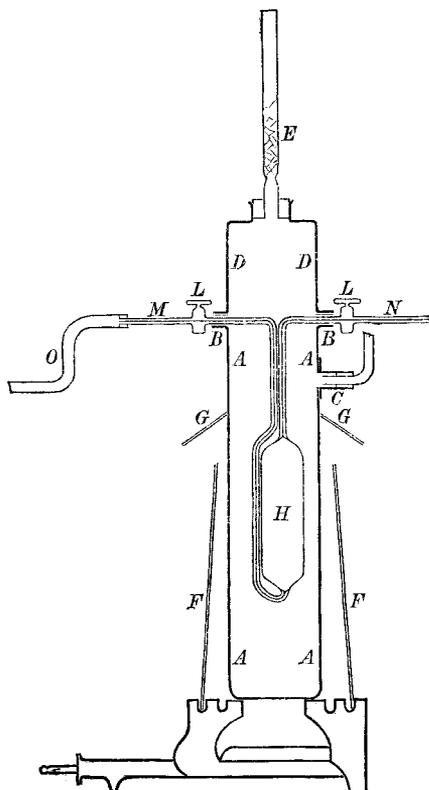


Fig. 1.  
Apparat zur Dumas-Bestimmung  
( $\frac{1}{10}$  nat. Grösse).

Dieses Dichtebestimmungsgefäss wurde durch Diphenylamin Dampf auf  $302^\circ$  erhitzt. Das Diphenylamin siedete in einem 50 cm hohen, 12 cm weiten, eisernen Cylinder *A*, der auf einem Fletcher-Brenner stand. Damit ein vorzeitiges Condensiren des Diphenylamin Dampfes verhindert würde, war er aussen von einem konischen Schutzmantel aus Asbestpappe (*F*) umgeben. Ein weiterer auf den Eisencylinder fest aufgestreifter Schirm *G* aus Asbestpappe hielt die Flammgase von dem oberen Theile des Cylinders, in dem die Condensation des Diphenylamin Dampfes vor sich gehen sollte, ab. Dicht ober-

halb dieses Schirmes trug der Cylinder einen kurzen, seitlichen Stutzen *C*, in den ein rechtwinklig nach oben gebogenes, weites Glasrohrstück eingesteckt war; mittels dieses Schaurohres konnte erkannt werden, ob das Diphenylamin genügend hoch siedete, um das Dichtebestimmungsgefäss völlig auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen. Dieser Rohrstützen befand sich übrigens nicht, wie die Figur zeigt, in der Ebene der Zeichnung, sondern in einer rechtwinklig zu ihr liegenden Ebene, also an der Vorderseite des Cylinders. Der Eisenblechcylinder war oben zu einer zwei Centimeter breiten Krempe nach aussen umgebogen, die an zwei diametral gegenüber liegenden Stellen (*BB*) zu einer Rinne nach unten vertieft war. In diesen Rinnen, die von der Fläche unserer Zeichnung geschnitten werden,

lag, mit Asbestschnur eingedichtet, das Zu- und Ab-Leitungsrohr des Dichtbestimmungsapparates, sodass seine Hähne etwa je 1 cm von der Rinne entfernt zu stehen kamen. Auf diese Krempe des Thermostaten-Cylinders passte genau die untere Krempe des Helmtheiles *D*, der 13 cm hoch war. Zwischen beiden Kremen lag zur Dichtung ein Ring aus Asbestpappe, der vollkommen genügte, als beide Kremen durch vier starke, schmiedeeiserne Klemmschrauben aufeinander gepresst wurden. Der Helm besass im oberen Deckel einen Tubus, der mit einem weiten Korken verschlossen war; durch diesen ging ein Steigrohr *E*, das im unteren Theile ein wenig eingezogen war; auf dieser Einschnürung lagen einige Glassplitter, an denen sich — ähnlich wie am Füllmateriale der Fractionsaufsätze — die letzten Reste Diphenylaminampf condensirten.

Der oben beschriebene Thermostat unterscheidet sich von dem in der erwähnten Schwefel-Arbeit von H. Biltz und G. Preuner benutzten durch eine grössere Höhe und dadurch, dass der Dichtungsring zwischen Siedebecher und Helm erheblich über die Höhe des Dampfdichtegefässes hinaufgerückt ist. Der H. Biltz-Preuner'sche Apparat liess sich für Diphenylamin und ähnliche Stoffe als Heizsubstanz nicht verwenden, da diese dünnflüssigen Stoffe durch die Asbestschnurdichtung sich hindurch saugten und durch Verdampfen auf der Aussenseite sehr lästig wurden, während bei Verwendung von Schwefel als Heizsubstanz dieser Uebelstand nicht auftrat, da geschmolzener Schwefel so dickflüssig ist, dass er nicht wesentlich durch die Asbestdichtung des genannten Apparates hindurchgeht. Wir benutzten die H. Biltz-Preuner'sche Anordnung bei einigen Versuchen mit Schwefel als Heizsubstanz mit gutem Erfolge.

Die Füllung des Gasdichtbestimmungsapparates mit Dichloräthandampf erfolgte nach Erreichung der Versuchstemperatur dadurch, dass von *M* aus Dichloräthan durch ihn destillirte. Die Einzelheiten zeigt Figur 2 (S. 2408), nämlich links das Destillirkölbchen *G* von 100 ccm Inhalt und rechts den Kühler, in dem sich das überschüssige Dichloräthan condensirte. Dieses wurde nach entsprechender Reinigung durch oftmaliges Ausschütteln mit Wasser, Trocknen und Fractioniren zu weiteren Versuchen immer wieder benutzt. In das Fractionirkölbchen (Fig. 2, *G*) tauchte ein 60 cm langes, enges Steigrohr, das den Druck im Fractionirkolben anzeigte und die Destillirgeschwindigkeit zu regeln gestattete. Oben war das Steigrohr (Fig. 2, *H*)  $\Pi$ -förmig nach unten umgebogen und hing mit diesem  $\Pi$  in einem kleinen Kölbchen *J*, das als Reservoir für oben ausfliessendes Dichloräthan diente; hiervon soll weiter unten die Rede sein.

Da bei unserer Versuchsanordnung die im Dichtbestimmungskölbchen verbleibende geringe Luftmenge nicht gemessen werden konnte

(die »Luftblase« der gewöhnlichen Dumas-Dichtebestimmungen), musste dafür gesorgt werden, dass — wenn überhaupt — so nur eine minimale Menge Luft im Apparate zurückblieb. Wir suchten das auf zweierlei Wege zu erreichen. Einmal destillirten wir je eine grosse Menge Dichloräthan, meist über 70 g, durch den Apparat. Und dann füllten wir den Apparat vor der eigentlichen Füllung mit Dichloräthandampf erst mit gereinigtem, trockenem Wasserstoff, der seiner geringen Dichte wegen viel leichter von dem schweren Dichloräthandampfe verdrängt wird als die schwere Luft. Die Füllung mit Wasserstoff geschah durch das Steigrohr (Fig. 2, *H*) während der Anheizung. Trotzdem der Wasserstoff unten in den Apparat eintrat, glauben wir doch, die Luft dadurch hinlänglich vertrieben zu haben, da wir jedes Mal wenigstens eine Stunde lang einen schnellen Gasstrom durch den Apparat leiteten.

Die Gasdichtebestimmung selbst bestand nun darin, dass nach Hindurchdestilliren von etwa 70 g Dichloräthan durch den Dichtebestimmungsapparat die Hähne *LL* der Fig. 1 mit einer grossen Bunsen-Brenner-Flamme mässig erwärmt wurden, damit in ihren Bohrungen sich nicht etwas flüssiges Dichloräthan festsetzte; dann wurde der Hahn bei *M* geschlossen, worauf der Inhalt des Fractionirkölbchens durch das Steigrohr in das Reservoirkölbchen *J* (Fig. 2) hinaufstieg, und gleich darauf der Hahn bei *N*. Nun wurde nach Entfernung von Fractionirkölbchen und Kühler mit einer Glasrohrcapillare aus den Rohrenden links vom Hahne bei *M* und rechts vom Hahne bei *N* der vorhandene Dichloräthandampf unter Erwärmen mit einer Flamme herausgesaugt; der Apparat war nunmehr von Hahn zu Hahn mit Dichloräthandampf von der Versuchstemperatur und Atmosphärendruck gefüllt.

Um die Gasdichte bei niederen Drucken zu messen, evacuirte man nach dem eben beschriebenen Füllen auf den gewünschten Druck. Dazu wurde der Robransatz *N* durch ein Stück dickwandigen Gummischlauches mit einem *T*-Rohre verbunden, dessen einer Schenkel zu einer Wasserstrahlpumpe, der andere zu einem Druckmesser führte. Zur Messung des Druckes wurde das zu der Schwefel-Arbeit von H. Biltz und G. Preuner benutzte und genau beschriebene Manometer verwandt. Das Manometer wurde erneut geprüft; seine Angaben wurden durch Berücksichtigung der Temperatur corrigirt. Das *T*-Rohr besass auf dem Wege zur Pumpe einen Hahn. Durch kurzes Oeffnen dieses Hahnes wurde zunächst ein mässiger Unterdruck geschaffen; dann wurde der Hahn bei *N* geöffnet, und nun wurde der vorher erwähnte Hahn am Wege zur Pumpe

geöffnet gehalten, bis im Apparate der gewünschte Druck herrschte. Jetzt wurde er wieder geschlossen, der Weg zur Pumpe dadurch also unterbrochen, und der Hahn am Manometer und der Hahn bei *N* am Apparate geschlossen. Die Ablesung des Manometers wurde sofort mittels zweier schon vorher eingestellter Fernrohre von uns Beiden gleichzeitig vorgenommen. Darauf wurde die Verbindung des T-Stückes mit dem Rohransatz *N* gelöst und der Rohransatz *N* ausgesaugt. Das Dichtebestimmungsgefäss war nunmehr unter dem abgelesenen Drucke mit Dichloräthandampf gefüllt.

Die analytische Bestimmung der Dichloräthanmasse im Dichtebestimmungsgefäss wurde in der Weise vorgenommen, dass von *N* aus ein trockner Luftstrom langsam durch das Dichtebestimmungsgefäss geleitet wurde, während an *M* ein Verbrennungsrohr (Fig. 1, *O*) mit trockenem Natriumcarbonatpulver, das in einem Verbrennungsofen auf Rothgluth erhitzt wurde, angesetzt war. Nach 1—2 Stunden war alles Dichloräthan aus dem Dichtebestimmungsapparate vertrieben und zur Einwirkung auf das Natriumcarbonat gebracht. Dabei erwies es sich zweckmässig, das Ende des Verbrennungsrohres, das mit *M* verbunden werden sollte, zweimal rechtwinklig zu einer Art Bajouett zu biegen, sodass das Endstück 5 cm lang, das zwischen beiden Biegungen befindliche Mittelstück 10 cm lang war. Dadurch erhielt das Ganze eine grössere Beweglichkeit, sodass kleine Höhenunterschiede zwischen der Höhe des Verbrennungsofens und des Rohres *M* sich durch Hin- und Her-Schieben des Ofens leicht ausgleichen liessen. Fig. 1 zeigt diese Anordnung. Des weiteren war es zweckmässig, das dieser Biegung nächst liegende Viertel des Verbrennungsrohres im Ofen nur mässig zu erwärmen, namentlich dann, wenn grössere Dichloräthanmassen zu zersetzen waren, weil sonst an dieser Stelle sich zu reichlich Natriumchlorid bildet, das das Natriumcarbonat zum Schmelzen bringt, sodass das Rohr beim Abkühlen in Folge der verschiedenen Zusammenziehung des Glases und der Schmelze zerspringt. Im Rohre scheidet sich meist eine dünne Kohleschicht ab, während am linken, offenen Ende einige theerige Producte und einige Blättchen Naphtalin zu beobachten waren.

Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres mit heissem Wasser herausgelöst; die Lösung wurde angesäuert, filtrirt und in üblicher Weise mit Silbernitrat gefällt. Die Brauchbarkeit der Methode ergaben einige Bestimmungen, bei denen gewogene Massen Dichloräthan in einem U-Röhrchen zur Verdampfung gebracht, die Dämpfe in der beschriebenen Weise zersetzt wurden, und das Chlor als Silberchlorid gewogen wurde.

Angewandte Masse Dichloräthan	Silberchlorid	Gefundene Masse Dichloräthan	Differenz
0.0588	0.1650	0.0569	— 0.0019
0.0528	0.1478	0.0510	— 0.0014
0.0368	0.1070	0.0369	+ 0.0001
0.0629	0.1796	0.0620	— 0.0009
0.0416	0.1208	0.0417	+ 0.0001
0.0406	0.1175	0.0405	+ 0.0001
0.0593	0.1716	0.0592	— 0.0001
0.7637	[0.1662]	0.7645	+ 0.0008
0.7614	[0.1668]	0.7667	+ 0.0053

Bei den beiden letzten Versuchen wurde der Rohrinhalt zu 1 Liter gelöst und die Chlorbestimmung in 75 ccm vorgenommen; die angegebenen, eckig eingeklammerten Massen Silberchlorid beziehen sich auf diese 75 ccm Lösung.

Die Werthe der Gasdichtebestimmungen wurden nach der Formel

$$D = \frac{587771 \cdot s \cdot (1 + \alpha t)}{v \cdot b \cdot (1 + 3\beta t)}$$

berechnet. Die Bedeutung der Buchstaben ist dabei:

D die Gasdichte,

s das durch die Analyse gefundene Gewicht Dichloräthan,

v das Volumen des Apparates von Hahn zu Hahn bei 0°,

t die Versuchstemperatur,

b der Druck im Apparate beim Schliessen der Hähne,

$\alpha$  der Ausdehnungscoefficient der Gase = 0.00367,

$\beta$  der lineare Ausdehnungscoefficient des Glases = 0.0000085.

Es mögen die gefundenen Werthe folgen:

Gasdichte des Aethylenchlorids bei 302° und verschiedenen Drucken nach Dumas (ber. für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 3.42).

	s	v	b	D
1.	0.8003	374.5	750.0	<b>3.50</b>
2.	0.7977	374.5	754.9	<b>3.47</b>
3.	0.7523	351.5	753.9	<b>3.49</b>
4.	0.7564	351.5	757.5	<b>3.49</b>
5.	0.7440	351.5	757.2	<b>3.44</b>
6.	0.3860	351.5	397.0	<b>3.40</b>
7.	0.2674	351.5	266.3	<b>3.52</b>
8.	0.1517	398.0	129.2	<b>3.63</b>
9.	0.0755	398.0	71.0	<b>3.28</b>

Gasdichte des Aethylenchlorids bei 448° nach Dumas.

10.	0.5004	462	766.5	<b>2.17</b>
11.	0.4486	462	763.5	<b>1.95</b>
12.	0.4075	462	752.0	<b>1.80</b>
13.	0.3739	462	763.3	<b>1.63</b>

Die Versuche der ersten Tabelle zeigen, dass die bei den Gasdichtebestimmungen der Gasverdrängungsmethode beobachtete Nachzersetzung nicht der Verringerung des Partialdruckes zuzuschreiben ist. Denn dann hätte die gleiche und sogar eine viel weitergehende Spaltung als bei den Gasdichtebestimmungen nach der Gasverdrängungsmethode bei unseren Dumas-Dichtebestimmungen bei  $302^{\circ}$  in den Fällen gefunden werden müssen, bei denen im Dichtebestimmungsapparate ein geringerer Druck als Atmosphärendruck herrschte, also bei den Versuchen 6, 7, 8, 9. Statt dessen wurde ausschliesslich die normale Gasdichte (ber. 3.42) erhalten.

Zu dem gleichen Resultate führen die Werthe der zweiten Tabelle (No. 10–13), die stärkere Schwankungen zeigen, als nach den vorhandenen Fehlerquellen möglich waren. Und zwar stellte sich heraus, dass die höheren Werthe bei schnellerem Arbeiten, die niedrigeren bei etwas langsamerem Arbeiten erhalten waren.

Dies führte zu der Anschauung, dass die Spaltung der Dichloräthane gar keine normale, umkehrbare Dissociation, sondern im wesentlichen eine langsam und einseitig verlaufende Zersetzung ist. In wie weit diese Anschauung richtig ist, zeigen die folgenden Untersuchungen.

Dass diese Erklärung jedenfalls im Kerne das Richtige trifft, lehrte ein einfacher Versuch, der in folgender Weise durchgeführt wurde. An ein Dichtebestimmungsgefäss wurde zwischen dem Hahne bei *N* und dem Ballon, dicht an Ersterem und ausserhalb des Thermostaten, ein kleines U-förmiges Rohr, das als Manometer diente und mit Quecksilber gefüllt war, angeschmolzen, dergestalt, dass es einerseits mit dem Ballon *H* andererseits mit der atmosphärischen Luft in Verbindung stand. Mit diesem Apparate wurde in der beschriebenen Weise bei  $448^{\circ}$  eine Gasdichtebestimmung des Aethylenchlorids angesetzt. Dabei zeigte sich sofort nach dem Schliessen der Hähne eine Drucksteigerung im Apparate, die das Quecksilbermanometer roh zu messen erlaubte. Es wurden in den nach Secunden gemessenen Zeiten die folgenden Drucke abgelesen:

Zeit:	0	4	5	8	15	20
Druck:	755	815	835	855	885	915

Also in 20 Secunden stieg der Druck um 160 mm. Die Drucksteigerung konnte nicht weiter verfolgt werden, da das Manometer zu kurz war.

Durch diese Beobachtung wurde die eben gegebene Vermuthung, dass es sich im wesentlichen um eine einseitig verlaufende Spaltung und nicht um ein normales, sich schnell einstellendes Dissociationsgleichgewicht handele, als höchst wahrscheinlich erwiesen.

## Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zum weiteren Studium der Dichloräthanspaltung wurde die Geschwindigkeit bei mehreren passenden Temperaturen gemessen. Zur Zeit, als diese Untersuchung im Gange war, glaubten wir und die Mehrzahl der Fachgenossen, dass man daraus die Ordnung der Reaction, die im vorliegenden Falle jedenfalls monomolekular ist, ableiten könne, und berechneten die Versuchsergebnisse nach der van't Hoff'schen Formel

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P_t},$$

worin  $k$  die Constante der Umsetzungsgeschwindigkeit,  $t$  die Zeit in Minuten,  $P_0$  den Anfangsdruck und  $P_t$  den Druck zur Zeit  $t$  bedeuten.

Bevor die Resultate gegeben und discutirt werden, möge die Versuchsanordnung, die sich an den letztbeschriebenen Versuch anschliesst,

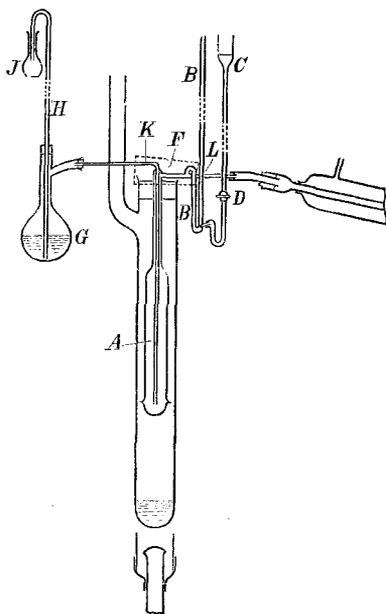


Fig. 2.

Apparat zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit (während der Füllung)  
( $1/10$  nat. Grösse).

gegeben werden. Die Figur 2 stellt den Apparat während der Füllung mit Dichloräthandampf dar. An einem gläsernen Dampf-mantel, wie er bei Gasdichtebestimmungen nach dem Gasverdrängungsverfahren benutzt wird, ist dicht unter dem oberen Ende ein als Rückflusskühler dienendes Steigrohr von etwa  $1\frac{1}{2} - 2$  cm Durchmesser seitlich angeschmolzen. Durch den Kork, der oben das Siederohr verschliesst, ist der Messapparat in den Siedemantel eingeführt. Der Kork besteht aus zwei sauber an einander passenden Hälften, die beim Zusammensetzen um den Hals des Apparates gelegt werden; unten ist er durch Asbestpapierumhüllung einigermaassen gegen die Angriffe der Dämpfe geschützt. Der Messapparat besteht aus einem Glaszylinder A von etwa 130 ccm Inhalt, an dem ein Hals von etwa 12 cm Länge und

0.9 cm äusserer Weite angesetzt ist. Oben ist der Hals zugeschmolzen, und hier führt, wie die Figur deutlich zeigt, ein enges Zuleitungsrohr

bis zum Boden des Glascylinders ein. Schliesslich führt ein aussen 0.3 cm weites Rohr, das kurz vor dem Ende des Halstheiles seitlich angesetzt ist, zum Manometer *BB*, das mit kurzer Biegung oben an dieses Rohr angesetzt ist. In dem nächstfolgenden absteigenden Aste des Manometers ist eine Marke angebracht, an der der Stand des Quecksilbers durch geeignetes Heben oder Senken des Reservoirs *C* dauernd constant erhalten wird. Die Differenz zwischen dem Stande des Quecksilbers in dem offenen Scheukel und dem Stande des Quecksilbers an dieser Marke stellt den Ueberdruck dar, unter dem der Inhalt des Apparates dem Atmosphärendrucke gegenüber steht. Für die Genauigkeit der Versuche war es nun von grösster Bedeutung, dass der gesammte Halstheil des Apparates, soweit er aus dem Korke des Heizmantels herausragt, auf eine erheblich über dem Siedepunkte des betreffenden Dichloräthans liegende Temperatur erhitzt wurde, damit sich hier nicht etwas Dichloräthan condensire. Dagegen kam es weniger in Betracht, dass die Temperatur hier genau gleich der im Siedemantel war; auch störten kleinere Temperaturschwankungen bei dem geringen Inhalte des betreffenden Halstheilstückes nicht. Diese Aufgabe wurde in einfacher Weise dadurch gelöst, dass über alle beim Versuche herausragende Theile ein dachförmig gebogenes Stück Asbestpappe gelegt wurde, das in Fig. 2 bei *F* gestrichelt angedeutet ist. Nach links stieg dieses Asbestdach ein wenig an; unter dem rechten Theile brannte eine kleine Sparflamme, deren Abgase unter dem Asbestdache nach links zogen und alle beim Versuche herausragenden Theile des Apparates genügend gleichmässig erwärmten. Die Temperatur wurde durch ein von links etwas unter das Asbestdach reichendes Thermometer gemessen und dauernd controllirt. Durch diese einfache Heizvorrichtung wird auch der Theil des Manometers, der mit Dichloräthandampf gefüllt ist, und der anschliessende Theil des Quecksilbers selbst genügend erwärmt.

Um zu verhindern, dass der Glascylinder *A* die Wände des Heizmantels von innen berühre, hatte man seine Wandung im unteren Theile zu drei kleinen Glasspitzchen ausgezogen, deren die Figur 2 zwei zeigt. Dieses einfache Hilfsmittel hat sich sehr bewährt.

Die Füllung des Apparates mit Dichloräthandampf wurde genau in derselben Weise bewerkstelligt, wie bei den Dumas-Gasdichtebestimmungen angegeben ist. Es wurden von dem Siedekölbchen *G* aus durch den auf die Versuchstemperatur geheizten und mit Wasserstoff gefüllten Apparat etwa 70 g Dichloräthan destillirt. Dann wurde mit einer kleinen Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläseflamme zunächst das enge (etwa 0.3 cm aussen) Zuleitungsrohr bei *K* und gleich darauf das

Ableitungsrohr bei  $L$  abgeschmolzen. Die Zeit, die dazu nöthig war, wurde in Secunden bestimmt; sie betrug meist 30 — 50 Secunden, ist übrigens fast bei jedem Versuche angegeben. Bei der Berechnung der Versuchsergebnisse wurde von einer Extrapolation des Druckes auf den Moment der Unterbrechung der Destillation — also den Beginn des Zuschmelzens —, wie sie unter Berücksichtigung dieser Zuschmelzzeit möglich gewesen wäre, Abstand genommen, da eine Genauigkeit doch nicht zu erreichen gewesen wäre. Als Zeit 0 findet sich in den Tabellen die Zeit des eben beendeten Zuschmelzens und als zugehöriger Druck der Druck der Atmosphäre. Die Drucke sind corrigirt angegeben.

Messungen wurden ausgeführt bei  $302^{\circ}$  (Sdp. des Diphenylamins),  $340^{\circ}$  (Sdp. des Phenanthrens),  $401^{\circ}$  (Sdp. des Antimontrijodids),  $448^{\circ}$  (Sdp. des Schwefels).

Vor der Anführung der einzelnen Versuchsergebnisse sei bemerkt, dass — abgesehen von den complicirten Verhältnissen, die die Dichloräthane boten, und die uns die Arbeit noch aus dem Grunde erschwerten, als wir zufällig mit Aethylenchlorid unsere Versuche begannen, bei dem die Verhältnisse ganz besonders schwer zu erkennen waren — nicht sehr scharf unter einander stimmende Werthe zu erhalten waren, weil unsere Versuchsstoffe zu mancherlei Nebenreactionen neigen. Sind es unseres Wissens doch die ersten organischen Stoffe, die einer systematischen Messung ihrer Spaltung im Gaszustande unterworfen wurden. Das eine der Spaltungsproducte, das Monochloräthylen, beginnt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf die Versuchstemperatur zu polymerisiren, wie ein hauchartiger, weisser, in Wasser nicht löslicher Beschlag auf der Innenwand der Gefässe zeigte. Bei  $448^{\circ}$  und zuweilen schon bei niedrigerer Temperatur und längerer Erhitzungsdauer tritt ausserdem eine merkliche weitergehende Zersetzung ein, bei der sich dunkle Häutchen auf der Glaswandung absetzen. Des weiteren erscheint es sicher, dass die festen Ausscheidungen einen mehr oder weniger starken katalytischen Einfluss auf die Spaltung ausübten, der besonders die späteren Beobachtungen der einzelnen Versuchsserien beeinflusste; diese zeigen vielfach eine geringe aber regelmässige Steigerung der  $K$ -Werthe.

#### Spaltungsgeschwindigkeit des Aethylidenchlorids.

Zunächst sei festgestellt, dass Aethylidenchlorid sich bei Temperaturen über  $400^{\circ}$  nach dem Schema der monomolekularen Umsetzungen spaltet. Den Beleg bilden die folgenden vier, bei  $401^{\circ}$  angestellten und die drei, bei  $448^{\circ}$  angestellten Versuche.

## Aethylidenchlorid bei 401°.

No. der Serie: 1			2		3		4	
Zuschmelzdauer (in Sekunden):			30		40		40	
Zeit	P <sub>t</sub>	K						
0	748.5	—	762.4	—	737.3	—	777.0	—
1	757.4	0.0119	774.3	0.0157	—	—	786.9	0.0128
2	766.3	0.0120	779.7	0.0115	747.2	0.0068	790.8	0.0090
4	782.2	0.0115	792.0	0.0099	752.1	0.0051	798.7	0.0071
5	790.1	0.0114	800.9	0.0104	756.0	0.0051	803.6	0.0070
6	800.9	0.0121	807.8	0.0102	760.9	0.0054	807.6	0.0067
10	833.4	0.0120			774.7	0.0052	825.4	0.0064
15	866.8	0.0115			790.9	0.0050	847.1	0.0063
20	899.6	0.0113			807.2	0.0050	868.8	0.0063
30	948.0	0.0103			841.7	0.0051	909.3	0.0062
50					909.7	0.0053	990.0	0.0063
60					941.2	0.0054	1020.9	0.0063
90					1029.9	0.0056	1113.3	0.0063
115					1096.9	0.0058	1181.1	0.0064
150							1263.1	0.0065
180							1319.6	0.0067
210							1363.3	0.0067
230							1385.1	0.0066
Mittel . .		0.0115		0.0115		0.0054		0.0070

## Aethylidenchlorid bei 448°.

No. der Serie: 5 <sup>1)</sup>			6		7	
Zuschmelzdauer (in Sekunden): kaum 1			40		40	
Zeit	P <sub>t</sub>	K	P <sub>t</sub>	K	P <sub>t</sub>	K
0	774.0	—	767.0	—	749.6	—
1	821.3	0.0630	804.5	0.0501	784.2	0.0472
2	859.7	0.0587	836.1	0.0472	813.8	0.0448
3	896.2	0.0573	867.7	0.0469	843.4	0.0446
4	931.6	0.0569	900.3	0.0477	873.0	0.0450
5	965.1	0.0567	928.9	0.0474	899.7	0.0447
10	1098.1	0.0542	1059.8	0.0481	1023.1	0.0454
15	1177.9	0.0492	1162.8	0.0484	1120.6	0.0455
20	1204.5	0.0418	1243.2	0.0485	1199.0	0.0457
25			1305.7	0.0485	1258.5	0.0454
30			1351.3	0.0478	1304.6	0.0449
40					1370.1	0.0440
50					1411.8	0.0430
60					1459.9	0.0491
Mittel . .		0.0547		0.0481		0.0453

<sup>1)</sup> Bei Versuchsreihe 5 wurde ein Apparat verwandt, der bei K und L der Figur 2 Glashähne trug, die den Schluss statt des Zuschmelzens zu besorgen hatten. In Folge dessen war die Dauer des Apparatschlusses sehr kurz. Da die Hähne bei einem grösseren Ueberdruck als 300 mm aber nicht dicht hielten, zeigte sich von etwa 8 Minuten ab ein Sinken der K-Werthe.



Während die genannten Versuchsreihen jede für sich eine genügende Constanz der K-Werthe ergaben, wichen die K-Werthe der verschiedenen Serien stark von einander ab: Serie 1 und 2 gaben etwa doppelt so grosse Werthe als 3 und 4. Später zu erwähnende Versuche zeigten noch viel grössere Differenzen. War schon hierdurch wahrscheinlich gemacht, dass die Wandungen der Gefässe einen katalytischen Einfluss auf die Spaltung ausüben, so wurde diese Annahme als sicher erwiesen durch die Erfahrung, dass die Spaltung der Dichloräthane bei Anwendung eines Apparatenexemplares überhaupt vollkommen ausblieb. Wir haben nur einen einzigen solchen katalytisch unwirksamen Apparat in Benutzung gehabt; er war von demselben Glasbläser und aus demselben Röhrenvorrathe, der sonst verwandt wurde, hergestellt. Zwei Versuche, die mit ihm bei 401° (Beobachtungsdauer 30 Minuten und 120 Minuten) und ein Versuch bei 448° (Beobachtungsdauer 60 Minuten) angestellt wurden, ergaben nicht die geringste Drucksteigerung im Apparate. Dasselbe Resultat gab ein Versuch mit Aethylenchlorid bei 401°, bei dem die Beobachtungszeit auf 120 Minuten ausgedehnt wurde. Dadurch ist bewiesen, dass der thermische Zerfall der Dichloräthane nicht von selbst vor sich geht, sondern nur unter dem Einflusse eines Katalysators; also dasselbe Resultat, das Bodenstein bei der Untersuchung der Bildung von Wasser aus Knallgas erhalten hatte, und das er in die Worte zusammenfasste: »Die Reaction findet ausschliesslich an der Gefässwand, nicht oder jedenfalls nur unmerklich wenig in der Masse des Knallgases statt; mithin ist der Vorgang ein ausschliesslich katalytischer«<sup>1)</sup>. Dass derartige Gasreactionen zuweilen ausschliesslich unter dem Einflusse eines Katalysators vor sich gehen, hatte wohl zuerst Konowalow<sup>2)</sup> bei der Untersuchung der Spaltung von tertiärem Amylchlorid in Amylen und Chlorwasserstoff gefunden; bei dieser der von uns untersuchten sehr ähnlichen Spaltung hatte Konowalow unter vielen Apparaten auch einen solchen zur Verfügung, bei dessen Benutzung eine Spaltung ausblieb.

Den katalytischen Einfluss der Gefässwand haben wir ausserdem durch einige Versuche erwiesen, bei denen wir durch in den Apparat eingelegte Glasröhren die Oberfläche des Glases vergrösserten. Bei 340° gab Aethylidenchlorid in einem Apparate, dessen Oberfläche von 200 qcm durch Einlegen dünnwandiger Glasröhren auf 800 qcm erhöht war, folgende Werthe für K, denen die entsprechenden Werthe, die derselbe Apparat vor der Einführung der Glasröhren geliefert hatte, daneben beigefügt sind:

<sup>1)</sup> M. Bodenstein, Zeitschr. für physikal. Chem. 29, 689 [1890].

<sup>2)</sup> D. Konowalow, diese Berichte 18, 2822 [1885].

Zeit	Oberfläche 200 qcm		Oberfläche 800 qcm	
5	0.0013	—	—	0.0026
10	0.0008	0.0008	0.0017	0.0018
40	0.0003	0.0002	0.0005	0.0005
60	0.0002	0.0002	0.0004	0.0004
120	0.0001	0.0001	0.0003	0.0002
300	—	0.00006	—	0.00012

Die Tabelle lehrt, dass der Apparat mit vergrößerter Oberfläche etwa die doppelten Werthe für K bei den verschiedenen Zeiten ergab als der gewöhnliche Apparat.

Im Anschlusse hieran wurden einige Versuche vorgenommen, um auf die Grösse des katalytischen Einflusses der Gefässwandung durch Aetzungen einzuwirken. Es wurde der Apparat verwandt, der bei der Versuchsserie 4 den Mittelwerth 0.0070 für die Constante ergeben hatte. Er wurde sorgfältig gereinigt und 17 Stunden mit einer etwa  $1\frac{1}{2}$  — 2-procentigen Fluorwasserstofflösung gefüllt stehen gelassen in der Hoffnung, dass durch die stark verdünnte Fluorwasserstoffsäure etwaige Unebenheiten der Wandung fortgelöst und somit ein glättender Einfluss auf die Wandung ausgeübt werden möge. Dann wurde er wieder zu einer Versuchsreihe mit Aethylidenchlorid bei  $401^{\circ}$  benutzt. Das Resultat giebt die oben schon angeführte Tabelle 2 mit dem Mittelwerthe 0.0115 für die Constante. Derselbe Apparat wurde alsdann durch kürzeres Behandeln mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure rauh geätzt und mit ihm die Versuchsreihe 6 bei  $448^{\circ}$  mit dem Mittelwerthe  $K = 0.0481$  erhalten, während derselbe Apparat vor allem Aetzen bei  $448^{\circ}$  den Mittelwerth  $K = 0.0453$  (Versuchsserie 7) geliefert hatte. Hieraus ergibt sich, dass weder die leichte noch die grobe Aetzung einen wesentlichen Einfluss ausübte. Von weiteren Versuchen, das Wesen des Katalysators zu ergründen, wurde Abstand genommen.

Durch die mitgetheilten Beobachtungen ist erwiesen, dass die Spaltung der Dichloräthane nicht ein von selbst verlaufender, sondern ausschliesslich ein katalytisch hervorgerufener Vorgang ist. Wie Nernst<sup>1)</sup> neuerdings gezeigt hat, kann man bei solchen — heterogenen — Umsetzungen aus der Geschwindigkeit nicht auf die Ordnung der Umsetzung schliessen; die gefundene Geschwindigkeitsconstante K ist vielmehr der Gesamtausdruck für die Diffusionsgeschwindigkeit und für die Geschwindigkeit, mit der die Umsetzung der in der Wirkungssphäre des Katalysators befindlichen Molekeln vor sich geht. Diese letztere, eigentliche Umsetzungsgeschwindigkeit ist bei unseren Versuchen höchst wechselnd: sie schwankt zwischen Null und — höchst wahrscheinlich — unmessbar gross.

<sup>1)</sup> W. Nernst, Zeitschr. für Elektrochem. 9, 743 [1903]; Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 52 [1904].

Bei Temperaturen unter 400°, nämlich bei 302° und bei 340°, zeigen die Versuche mit Aethylidenchlorid keine Constante für die Umsetzungsgeschwindigkeit, wie folgende Tabelle zeigt:

Aethylidenchlorid bei 302°.		
Nummer der Serie:		8
Zuschmelzdauer (in Secunden):		60
Zeit	P <sub>t</sub>	K
0	759.3	—
5	763.3	0.00103
210	764.3	0.00003
300	764.8	0.00002

## Aethylidenchlorid bei 340°.

No. der Serie: 9			10		11		12	
Zuschmelzdauer (in Secunden): 40			40		80		60	
Zeit	P <sub>t</sub>	K						
0	759.4	—	753.5	—	765.5	—	763.0	—
1	—	—	—	—	—	—	769.0	0.00787
3	—	—	758.5	0.00222	—	—	—	—
4	—	—	—	—	774.5	0.00296	—	—
5	764.4	0.00132	—	—	—	—	773.0	0.00264
10	765.4	0.00079	759.5	0.00080	778.5	0.00171	—	—
20	766.9	0.00050	760.0	0.00043	780.5	0.00099	—	—
60	769.4	0.00022	762.0	0.00019	785.5	0.00044	779.0	0.00035
120	771.4	0.00013	764.0	0.00011	794.5	0.00032	782.5	0.00022
240	—	—	766.5	0.00007	—	—	787.0	0.00013
300	—	—	767.5	0.00006	—	—	791.0	0.00012
450	—	—	769.0	0.00005	—	—	—	—

Ein Blick auf die K-Werthe dieser drei Versuchsserien zeigt durchweg eine mit der Zeit sehr stark steigende Abnahme. Hieraus möchten wir schliessen, dass die Spaltung des Aethylidenchlorids unterhalb 400° nicht als eine einseitig verlaufende Spaltung anzusehen ist, sondern dass sich ein Gleichgewicht zwischen Aethylidenchlorid und seinen Spaltungsproducten herstellt. Wie die Versuche lehren, stellt sich dieses Gleichgewicht sehr langsam ein, sodass uns eine Messung, d. h. die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante, nicht möglich gewesen ist — und zwar um so weniger, als auch bei diesen niedrigen Temperaturen Nebenreactionen, wenn auch erst nach längerer Zeit, einsetzen; auf jeden Fall wird sich bei 340° noch die Hauptmenge des Aethylidenchlorids spalten, weil anderenfalls der thermische Effect der Spaltung sehr gross sein müsste, was er sicher nicht ist. Von einem näheren Studium konnte um so eher Abstand genommen werden, als die gleichen Verhältnisse beim Aethylenchlorid herrschen und hier klar erkannt werden konnten.



## Spaltungsgeschwindigkeit des Aethylenchlorids.

Es seien zunächst die Ergebnisse von zwölf Versuchsserien gegeben, die bei den Temperaturen 302° (S. 2416), 340°, 401°, 448° angestellt wurden; diese Versuchsserien sind in der Curventafel, Fig. 4 (S. 2418), graphisch wiedergegeben.

## Aethylenchlorid bei 340°.

No. der Serie: 20			21	
Zuschmelzdauer (in Sekunden): 55			45	
Zeit	P <sub>t</sub>	K	P <sub>t</sub>	K
0	769.3	—	766.3	—
2	—	—	910.5	0.1042
5	—	—	914.4	0.0129
7	773.8	0.00084	—	—
10	—	—	922.3	0.0228
15	775.5	0.00054	—	—
20	776.3	0.00046	934.4	0.0124
30	779.2	0.00043	943.1	0.0087
40	781.2	0.00039	949.9	0.0068
50	785.1	0.00041	954.9	0.0056
60	788.8	0.00043	957.9	0.0048
75	793.9	0.00043	964.8	0.0040
85	—	—	968.2	0.0036
90	799.1	0.00044	—	—
105	805.0	0.00045	—	—
120	810.0	0.00045	—	—
135	815.5	0.00046	—	—

## Aethylenchlorid bei 401°.

No. der Serie: 22			23	
Zuschmelzdauer (in Sekunden)			35	
Zeit	P <sub>t</sub>	K	P <sub>t</sub>	K
0	752.5	—	749.0	—
1	764.3	0.0160	788.7	0.0545
2	776.2	0.0160	812.5	0.0443
3	788.0	0.0157	834.3	0.0403
4	806.8	0.0183	858.1	0.0393
5	847.1	0.0253	878.0	0.0378
6	865.0	0.0270	897.8	0.0369
8	933.0	0.0343	945.5	0.0380
10	976.7	0.0354	966.2	0.0342
12	1012.2	0.0353	993.0	0.0328
14	1052.3	0.0361	1017.7	0.0316
16	—	—	1010.6	0.0308
20	—	—	1080.3	0.0292
30	—	—	1155.7	0.0261
40	—	—	1208.3	0.0237
43	—	—	1219.2	0.0230

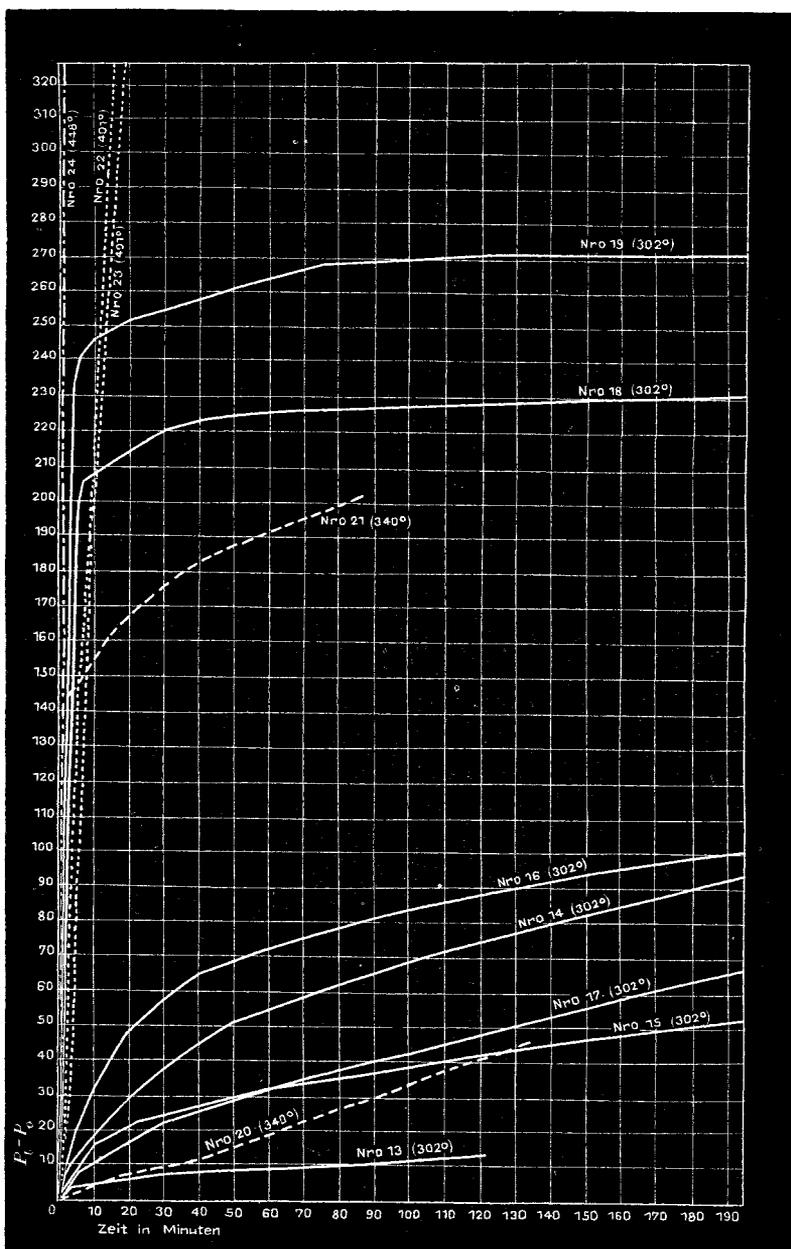


Fig. 4. Spaltung des Aethylenchlorids bei 302° bis 448°.

Es bedeutet: ————— Versuch bei 302°.      - - - - - Versuch bei 340°.  
 „      „      401°.      - · - · -      „      » 448°.

## Aethylenchlorid bei 448°.

Nummer der Serie: Verschlussdauer (in Secunden):	24.		
	kaum 1.		
Zeit:	Pt	K	
0	778.0		Bei diesem Versuche wurde, ebenso wie bei Versuch 5, ein Apparat mit Glashähnen verwandt, wodurch die Verschlussdauer auf ein Minimum reducirt wurde.
0.25	822.3	0.23	
0.47	876.5	0.29	
0.75	942.5	0.32	
1.05	1024.3	0.36	
1.17	1085.3	0.43	

Die Tabellen ergeben zunächst die Feststellung, dass bei keiner Temperatur zwischen 300° und 450° eine Constante nach der van't Hoff'schen Formel zu finden ist. Unterhalb 300° aber verläuft die Spaltung zu langsam, oberhalb 450° zu schnell, als dass Messungen — namentlich auch im Hinblick auf die Zersetzlichkeit des Versuchsstoffes — möglich erscheinen.

Am eingehendsten haben wir die Spaltung des Aethylenchlorids bei 302° verfolgt. Die Curven 13—19, die die Resultate der gleich nummerirten Versuche wiedergeben, zeigen einen sehr verschiedenen Verlauf: die Curven 13—17 veranschaulichen eine sehr langsam verlaufende Spaltung, wobei deutlich je zu Anfang eine etwas grössere Spaltungsgeschwindigkeit zu erkennen ist, wie sie schon in gleicher Weise bei den Versuchen mit Aethylenchlorid beobachtet worden ist. Die Curven 18 und 19 zeigen dagegen anfangs einen ausserordentlich schnellen Spaltungsverlauf, der nach etwa fünf Minuten sich stark verlangsamt und nach etwa 30—40 Minuten fast völlig beendigt ist. Es ist daraus auf eine starke katalytische Beeinflussung, unter der die Spaltung vor sich geht, zu schliessen; bei den Versuchen 18 und 19 ist dieser katalytische Einfluss sehr stark, bei den Versuchen 13—17 gering. Sicher würde auch bei diesen fünf letzten Versuchen die Spaltung ebensoweit fortschreiten, als bei den beiden anderen Versuchen; nur erwies es sich als unmöglich, die Spaltung genügend lange zu verfolgen, da inzwischen Nebenreactionen zu stark sich geltend machen würden. Dass eine sehr lange, wahrscheinlich tagelange Beobachtungsdauer erforderlich wäre, ergibt z. B. Versuch 14, bei dem nach 7 $\frac{1}{2}$ -ständiger Beobachtung erst eine Drucksteigerung von 163 mm gefunden wurde, die Beendigung der Spaltung aber sicher nicht, wie gleich zu erörtern sein wird, unterhalb 300 mm Drucksteigerung zu erwarten ist; und Versuch 14 ist, wie die Curventafel Fig. 4 lehrt, einer der Versuche, bei denen die Spaltung noch verhältnissmässig schnell fortschritt.

Auch bei diesen Versuchen mit Aethylenchlorid haben wir die Natur des Katalysators etwas näher aufzuklären versucht, indem wir bei den verschiedenen Versuchen gewisse Aenderungen eintreten liessen. Von den Versuchen 13—19 sind nur die zwei Nr. 15 und 18 genau in der beschriebenen Weise ausgeführt worden; diese beiden Versuche repräsentiren die geringe und die starke Katalyse. Bei Versuchsserie 17 befanden sich etwa 10 g scharfkantiges Glaspulver, das vor dem Versuche längere Zeit mit concentrirter Salzsäure behandelt war, bei Versuch 14 und 19 ein Platinblech mit etwa 250 qcm Oberfläche im Apparate; bei Versuch 13 und 16 war eine Spur Wasserdampf und bei Versuch 16 ausserdem noch das Platinblech im Apparate. Die geringe Menge Wasser wurde dadurch in den Apparat gebracht, dass der Wasserstoffstrom, mit dem der Apparat vor dem Einleiten des Aethylenchloriddampfes gefüllt wurde, nach vorhergehender Reinigung mit Wasser gewaschen und dadurch feucht durch das Aethylenchlorid und in den Apparat geleitet wurde. Die Curventafel Fig. 4 zeigt nun deutlich, dass alle diese Zusätze das Bild der Spaltung nicht wesentlich ändern; ein besonderer katalytischer Einfluss der eingeführten Stoffe ist also nicht zu erkennen<sup>1)</sup>. Dass die Spaltung des Aethylenchlorids ausschliesslich unter dem Einflusse eines Katalysators verläuft, ist schon auf Seite 2413 gezeigt worden.

Der annähernd horizontale Theil der Curven 18 und 19 beweist, dass die Spaltung des Aethylenchlorids nicht vollständig verläuft, sondern sich einem Gleichgewichtszustande zwischen Aethylenchlorid und seinen Spaltungsproducten nähert. Es liegt also keine einseitig verlaufende, sondern eine reversible Umsetzung vor, deren Studium dadurch erschwert ist, dass das Gleichgewicht nach wechselnder und meist erst langer Zeit erreicht wird. Deshalb gelang es uns vor der Hand auch nicht, das Gleichgewicht zu messen.

Die Curven 18 und 19 zeigen in ihrem späteren Verlaufe eine Differenz von etwa 40 mm; diese Differenz rührt offenbar davon her, dass der Beginn der Spaltung während der Zeit des Zuschmelzens nicht gemessen werden konnte. Und gerade während dieser Zeit geht,

<sup>1)</sup> Auch aus den Konowalow'schen Versuchen (diese Berichte 18, 2808 [1885]) geht hervor, dass Platin keinen katalytischen Einfluss auf tertiäres Amylacetat und auf tertiäres Amylchlorid ausübt, falls es nicht mit concentrirter Schwefelsäure vorher erwärmt wurde, eine Reinigungsmethode, die wir nicht anwandten.

Wie Bodenstein (Zeitschr. für physik. Chem. 29, 297 [1899]) fanden auch wir, dass Platin nicht rein katalytisch wirkt, sondern Nebenreactionen, die sich bei uns nach längerer Versuchsdauer durch gelinde »Verkohlung« bemerkbar machten, begünstigt. Versuche mit platinirtem Platin mussten deshalb abgebrochen werden.

wie ein Blick auf die Curven lehrt, die Zersetzung am schnellsten vor sich. Zu dem Drucke  $P_t$  wäre also eine Correctur für die Anfangszeit zu addiren, deren Grösse aber aus der Zuschmelzdauer leider nicht mit der genügenden Genauigkeit extrapoliert werden kann. Der annähernd horizontal verlaufende Theil der Curven 18 und 19 würde also, wenn eine solche Correction möglich wäre, erheblich höher zu liegen kommen, als ihn unsere ohne Correctur gezeichnete Curven geben.

Eine Möglichkeit der Gleichgewichtsbestimmung wäre die, das Gleichgewicht aus Gasdichtebestimmungen, bei denen der Aethylenchloriddampf genügend lange auf die Versuchstemperatur erhitzt würde, abzuleiten; es wäre nicht ausgeschlossen, dass unter einer grösseren Anzahl von Versuchen einige Versuche mit einer Spaltungsgeschwindigkeit wie bei Versuchsserien 18 und 19 verliefen, und dass nach etwa einer Stunde Gleichgewicht herrschte. Dazu kann aber das Dumas-Verfahren nicht benutzt werden, da während der Erhitzungszeit sicher eine Entmischung durch Diffusion stattfinden würde, durch die ein reichlicheres Entweichen von Chlorwasserstoff bedingt wäre, während das schwerere Spaltungsproduct in höherer Concentration im Apparate verbliebe. Auch das Gay Lussac-Verfahren erscheint nicht anwendbar, da sich Quecksilber als Sperrsubstanz bei der Versuchstemperatur nicht mehr verwenden lässt, und Wood'sches Metall auf Chlorwasserstoff chemisch einwirken würde. Wir haben uns deshalb mit dem rein qualitativen Nachweise, dass sich Aethylenchlorid bei  $302^\circ$  nur zum Theile spaltet, und dass sich zwischen ihm und den Spaltungsproducten ein Gleichgewicht herstellt, begnügt, eine Messung der Gleichgewichtsconstante aber auf spätere Zeit verschoben.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei  $340^\circ$ . Curve 20 ist das Beispiel einer langsamen Spaltung, Curve 21 das einer schnellen Spaltung. Curve 21 lässt die Verlangsamung der Spaltungsgeschwindigkeit und das Zustreben zu einem Gleichgewichte deutlich erkennen, wenn auch die Spaltung nicht lange genug beobachtet wurde, als dass der annähernd horizontale Theil der Curve selbst erreicht wurde. Wie die Curve ferner zeigt, würde der horizontale Theil unterhalb des horizontalen Theiles der Curven 18 und 19 seinen Platz haben. Das kann nicht Wunder nehmen, da bei  $340^\circ$  die Zersetzung noch schneller verläuft als bei  $302^\circ$ , und deshalb die für die Dauer des Zuschmelzens zu machende Correctur des Druckes noch bedeutend grösser sein müsste als bei den Versuchen 18 und 19. Wäre eine exacte Festlegung der Curve möglich, so würde der horizontale Theil sicher über dem horizontalen Theile der Curven bei  $302^\circ$  liegen.

Bei den Temperaturen  $401^\circ$  und  $448^\circ$  wurde nur ein sehr schnell verlaufender Spaltungsprocess beobachtet, ohne dass ein Gleichgewicht erreicht wurde. Bei  $448^\circ$  verlief die Spaltung zu schnell, sodass sie in der

beschriebenen Weise überhaupt nicht mehr zu messen war. Das Zuschmelzen hätte einen zu grossen Zeitverlust bedingt. Deshalb wurde ein Apparat gewählt, der an den Zuschmelzstellen *K* und *L* der Fig. 2 zwei Glashähne besass, die zur Zeit Null gleichzeitig schnell zuge dreht wurden. Dadurch war es möglich, den Anfangspunkt der Spaltung mit grösserer Genauigkeit festzulegen — mit absoluter Genauigkeit wohl auch nicht, da schon während der Destillation des Aethylenchlorides die Spaltung begann, wenn auch nur in geringem Umfange, wie der sehr geringe Chlorwasserstoffgehalt im Destillate bewies. Ein Uebelstand dieser Vorkehrung war aber der, dass die Hähne irgend grösseren Drucken bei der Versuchstemperatur nicht genügend Widerstand entgegengesetzten: sie hielten nicht dicht, und die späteren Druckmessungen ergaben sicher zu niedrige Werthe. Deshalb wurde der Versuch auch abgebrochen, als die Druckzunahme auf über 300 mm gestiegen war. Auch wurden aus dem gleichen Grunde mit dem Hähnenapparate keine Versuche zur Messung des Gleichgewichts bei 302° und 340° gemacht.

Die *K*-Werthe der Versuchsserien 22 und 23 (401°) zeigen nicht mehr so grosse Differenzen, als bei den niederen Temperaturen, wenn auch bei ihnen ein »Gang« deutlich zu erkennen ist. Daraus folgt, namentlich aus der langsamen Abnahme der *K*-Werthe in Tabelle 23, dass die Spaltung des Aethylenchlorids bei 401° annähernd nach dem Gesetze der einseitig verlaufenden Umsetzungen vor sich geht. Wohl besteht noch ein Gleichgewicht zwischen Aethylenchlorid und seinen Spaltungsproducten, doch ist das Gleichgewicht soweit nach der Seite der Spaltungsproducte verschoben, dass die Spaltung in der That annähernd das Aussehen einer einseitig verlaufenden Umsetzung hat. Das Gleiche gilt in noch höherem Maasse für den Versuch bei 448°; nur ist hier das Gleichgewicht noch weiter nach der Seite der Spaltungsproducte verschoben, sodass genauere Messungen, als sie uns möglich waren, vielleicht eine völlige Constanz der *K*-Werthe ergeben würden; die beobachtete Steigung der *K*-Werthe bei 448° findet ihre Erklärung jedenfalls in dem Auftreten von Nebenreactionen, wie sie die V. Meyer-Gasdichtebestimmungen schon gezeigt haben.

Unsere Untersuchung führte uns also zu folgenden Resultaten: Die thermische<sup>1)</sup> Spaltung der Dichloraethane wird innerhalb 300° und 450° ausschliesslich katalytisch ausgelöst; das Wesen des Kataly-

<sup>1)</sup> In der flüssigen Phase geht jedenfalls die gleiche Spaltung der Dichloräthane schon bei Zimmertemperatur, aber sehr langsam vor sich, wie die saure Reaction älterer Präparate zeigt. Die Spaltung verläuft viel schneller, wenn das eine der Spaltungsproducte dauernd entfernt wird. Wurtz und Frapollini (Ann. d. Chem. 108, 223 [1858]), sowie S. Regnault (Ann. d.

sators konnte nicht aufgeklärt werden. Unterhalb  $400^{\circ}$  stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Dichloräthan und seinen Spaltungsproducten her, das sich mit steigender Temperatur nach der Seite der Spaltungsstücke verschiebt, wie es mit der Wärmetönung der Umsetzung im Einklange steht. Dieses Gleichgewicht zeigte sich namentlich bei den Aethylenchlorid-Versuchen deutlich. Oberhalb  $400^{\circ}$  ist die Verschiebung des Gleichgewichts soweit vorgeschritten, dass die Versuchsserien im wesentlichen das Bild einer einseitig verlaufenden Umsetzung zeigen. Beim Aethylidenchlorid verschiebt sich das Gleichgewicht leichter nach der Seite der Spaltungsproducte als beim Aethylenchlorid, sodass die Versuche schon bei  $401^{\circ}$  klar das Bild einer einseitig verlaufenden Umsetzung gewährten. Eine Messung der Gleichgewichtskonstanten hat sich bisher bei keiner Temperatur ermöglichen lassen.

Zum Schlusse sei noch ein Versuch erwähnt, das Gleichgewicht zwischen Dichloräthan und seinen Spaltungsproducten bei  $302^{\circ}$  von der anderen Richtung her zu erreichen. Ein Versuchsgefäss wurde bei  $302^{\circ}$  evacuirt, dann mit trockenem Monochloräthylen auf halben Atmosphärendruck gefüllt, und schliesslich trockner Chlorwasserstoff zugeleitet, bis Atmosphärendruck herrschte. Dann wurde das Zuleitungsrohr abgeschmolzen. Während dreier Stunden Beobachtung zeigte der Druckmesser eine schwache aber deutliche Druckabnahme, insgesamt von etwa 10 mm Quecksilbersäule, wobei die Vereinigungsgeschwindigkeit mit der Zeit abnahm. Wir glauben, in dieser nur als Vorversuch zu einer weiteren Untersuchung zu betrachtenden Beobachtung eine Umkehr der im Vorigen studirten Spaltung zu erblicken, die in dem Specialfalle sehr langsam verlief, da die Gefässwand zufällig nur einen geringen katalytischen Einfluss ausübte; doch ist — worauf uns Hr. M. Bodenstein freundlichst aufmerksam macht — auch die andere Erklärung möglich, dass die Druckabnahme ausschliesslich durch eine Adsorption von Chlorwasserstoff an die Gefässwand verursacht wird. Weitere Versuche, die noch ausstehen, werden zeigen, ob unsere Erklärung und überhaupt unsere Auffassung der Dichloräthanspaltungen als eines reversiblen Vorganges, wie wir sie aus unseren Versuchen ableiteten, stichhaltig ist.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

Chem. 14, 28 [1835]: basirten darauf eine Methode zur Darstellung von Monochloräthylen, indem sie eine Mischung von Dichloräthan und alkoholischer Kaliumhydroxydlösung resp. Natriumhydroxydlösung mehrere Tage stehen liessen und dann gelinde erwärmten, wobei das inzwischen gebildete Monochloräthylen aus der Lösung entwich.