

(9*S*)-(+) -  $\Delta^4$ -9-Methyl-octalindion-(3,8) (I). Auf analoge Weise wie beim linksdrehenden Antipoden beschrieben, wurde aus dem über das p-Nitrobenzoyl-Derivat gereinigten öligen (+) -  $\Delta^4$ -9-Methyl-8-hydroxy-octalon-(3) mit Pyridin-Chrom(VI)-oxyd-Komplex das rechtsdrehende Diketon hergestellt. Smp. 50°,  $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$  (c = 0,901, Benzol).

$C_{11}H_{14}O_2$  Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 74,17 H 7,94%

UV.-Absorptionsspektrum in Feinsprit  $\lambda_{\max}$  244 m $\mu$  (log  $\epsilon = 4,10$ ). IR.-Absorptionsspektrum in KBr: identisch mit demjenigen der enantiomeren Verbindung.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Fr. E. Aeberli aufgenommen.

### Zusammenfassung.

( $\pm$ ) -  $\Delta^4$ -9-Methyl-octalindion-(3,8) gab beim Schütteln mit Kulturen von *Curvularia falcata* (Tehon) Boedijn in Gegenwart von Luft mit guter Ausbeute ein Gemisch von diastereomeren  $\Delta^4$ -9-Methyl-8-hydroxy-octalonen-(3). Diese gaben bei der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd-Pyridin-Komplex die enantiomeren  $\Delta^4$ -9-Methyl-octalindione-(3,8). Auf Grund der Vergleiche der Drehungen und der Oxydationsgeschwindigkeiten mit Chrom(VI)-oxyd mit denjenigen der analogen D-Homo-steroiden konnte dem erhaltenen rechtsdrehenden  $\Delta^4$ -9-Methyl-8-hydroxy-octalon-(3) die Konfiguration III und dem linksdrehenden die Konfiguration IV zugeteilt werden.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 91. Das Propanol-(2)/Aceton-Gleichgewicht bei höheren Drucken und Temperaturen

von W. Vogler und G. Trümpler.

(I. III. 56.)

### 1. Einleitung.

Bei Gleichgewichtsberechnungen chemischer Reaktionen im Gebiet höherer Drucke spielen die Fugazitäten, beziehungsweise die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten eine wichtige Rolle. Als besonders wertvoll erweist sich dabei die Regel von Lewis & Randall<sup>1)</sup>, welche aussagt, dass die Fugazität eines Stoffes in einer Gasmischung gleich dem Produkt aus seinem Molenbruch und seiner Fugazität im reinen Zustand beim totalen Druck der Mischung ist. Sie setzt Gültigkeit des Gesetzes von Amagat voraus, d. h. die Volumina der einzelnen Stoffe sollen sich additiv verhalten.

Es ist nun interessant, festzustellen, wie weit bei einer speziellen Reaktion die Regel von Lewis & Randall für die Fugazitäten gilt. Als gut geeignet für diesen Zweck erweist sich die Dehydrierungsreaktion eines sekundären Alkohols. Einerseits tritt Wasserstoff,

<sup>1)</sup> G. N. Lewis & M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, New York 1923, S. 225.

dessen reales Verhalten bekannt ist, als Reaktionskomponente auf, andererseits können Nebenreaktionen durch einen genügend selektiv wirkenden Katalysator unterdrückt werden. Der nötige Druck wird leicht durch Wasserstoff allein oder durch ein inertes Ballast-Gas wie Stickstoff, dessen reales Verhalten ebenfalls bekannt ist, erreicht. Auch ist die Lage des Gleichgewichtes im betrachteten Temperatur- und Druckgebiet nicht zu stark auf eine Seite verschoben, was die Analyse des Systems wesentlich erleichtert. Wir haben deshalb die Gleichgewichtszusammensetzung des Systems Propanol-(2)/Aceton/Wasserstoff bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gemessen. Aus dieser Zusammensetzung wird die nach den idealen Gasgesetzen formulierte Gleichgewichtskonstante  $K_p$  (durch Partialdrucke ausgedrückt) ermittelt. Durch Vergleich mit der für reales Verhalten errechneten Konstante  $K_f$  (durch Fugazitäten ausgedrückt) kann man Schlüsse auf das Verhältnis der Fugazitätskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Stoffe ziehen. Man erhält so ein Mass für das vom idealen Zustand abweichende Verhalten des Reaktionssystems.

## 2. Berechnung des Gleichgewichtes.

a) Allgemeines. Die Berechnung des Gleichgewichtes der Reaktion: Propanol-(2)  $\leftrightarrow$  Aceton + Wasserstoff im Standardzustand ( $P = 1$  atm,  $T = T^0$  K; im folgenden mit Index  $^0$  bezeichnet) geschieht nach den üblichen Methoden, wie sie in den Lehrbüchern der Thermodynamik zu finden sind<sup>2)</sup>.

Auf Grund von empirischen Gleichungen für die Molwärmen der Reaktionsteilnehmer gilt für die Änderung der Molwärmen  $\Delta C_p^0$  bei einer Reaktion:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2. \quad (1)$$

Kennt man den Wert der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_T^0$  bei einer bestimmten Temperatur, so berechnet sich die Integrationskonstante  $\Delta H_*^0$  aus:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_*^0 + \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot T^3. \quad (2)$$

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_T^0$  ergibt sich bei Kenntnis der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_T^0$  und der Reaktionsentropie  $\Delta S_T^0$  aus der Beziehung:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (3)$$

Nach Bestimmung des Wertes der freien Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur  $\Delta G_T^0$  aus Gleichung (3) wird die Integrationskonstante I aus folgender Gleichung erhalten:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_*^0}{T} - \frac{\Delta a}{0,4343} \cdot \log T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T - \frac{\Delta c}{6} \cdot T^2 + I. \quad (4)$$

Aus der Beziehung:

$$-\Delta G_T^0 = RT \ln K \quad (5)$$

ergibt sich schliesslich für die Gleichgewichtskonstante K die Gleichung:

$$\log K = - \frac{\Delta H_*^0}{4,573 \cdot T} + \frac{\Delta a}{1,986} \cdot \log T + \frac{\Delta b}{2 \cdot 4,573} \cdot T + \frac{\Delta c}{6 \cdot 4,573} \cdot T^2 - \frac{I}{4,573}. \quad (6)$$

<sup>2)</sup> O. A. Hougen & K. M. Watson, Chemical Process Principles, New York 1950, S. 691; B. F. Dodge, Chemical Engineering Thermodynamics, New York 1944, S. 483; S. Glasstone, Thermodynamics for Chemists, New York 1949, S. 273.

b) Numerische Berechnung. Für die Berechnung wurden die in Tab. 1 fettgedruckten Werte benutzt, da sie am ehesten experimentell gesichert scheinen. Die andern Werte (zum Teil nach statistischen Methoden berechnet) werden gleichwohl angeführt, um die Unterschiede zu zeigen, welche in den einzelnen Werten auftreten.

**Tabelle 1.**  
Thermodynamische Werte (Gaszustand).

Verbindung	$(\Delta H_f^0)_{298}$ kcal/Mol	$S_{298}^0$ cal/Grad, Mol	$(\Delta G_f^0)_{298}$ kcal/Mol
Aceton	– 51,59 <sup>3)</sup> 4)	70,3 <sup>5)</sup> 72,7 <sup>6)</sup> 7)	– 36,43 <sup>3)</sup> 4) <sup>9)</sup> – 36,45 <sup>10)</sup>
Propanol-(2)	– 65,40 <sup>4)</sup> 8) – 62,41 <sup>10)</sup>	73,4 <sup>6)</sup> 7)	– 41,76 <sup>4)</sup> 8) – 38,20 <sup>10)</sup>
Wasserstoff	0	31,21 <sup>11)</sup> 12)	0

*Bennewitz & Rossner*<sup>13)</sup> bestimmten die Molwärmern von Aceton und Propanol-(2) bei 410° K experimentell und fanden:

Aceton:  $C_p = 22,5$  cal/Grad, Mol; Propanol-(2):  $C_p = 26,5$  cal/Grad, Mol.

*Aston* und Mitarbeiter<sup>5)6)</sup> berechneten mit Hilfe der Zustandssummen die Molwärmern von Aceton und Propanol-(2). Die experimentellen Werte von *Parks & Shomate*<sup>14)</sup> scheinen einen zu hohen Temperaturkoeffizienten zu haben.

Für unsere Berechnung wurden von den nach verschiedenen Methoden gefundenen empirischen Gleichungen für die Molwärmern von Aceton <sup>4)9)15)16)17)</sup> und Propanol-(2)<sup>4)16)18)</sup> die in Tab. 2 verzeich-

<sup>3)</sup> *C. B. Miles & H. Hunt*, J. physic. Chemistry **45**, 1346 (1941).

<sup>4)</sup> *K. A. Kobe, R. H. Harrison & W. D. Pennington*, Petr. Refiner **30**, Nr. 8, 119 (1951).

<sup>5)</sup> *J. G. Aston, S. Isserow, G. J. Szasz & R. M. Kennedy*, J. chem. Physics **12**, 336 (1944).

<sup>6)</sup> *S. C. Schuhmann & J. G. Aston*, J. chem. Physics **6**, 485 (1938).

<sup>7)</sup> *O. A. Hougen & K. M. Watson*, Chemical Process Principles, New York 1950, S. 703.

<sup>8)</sup> *G. S. Parks, J. R. Mosley & P. V. Peterson*, J. chem. Physics **18**, 152 (1950).

<sup>9)</sup> *I. N. Godnev, A. Pajuchina & A. Swerdlin*, J. physic. Chemistry (USSR.) **14**, 374 (1940).

<sup>10)</sup> *J. H. Perry*, Chemical Engineer's Handbook, New York 1950, S. 236.

<sup>11)</sup> *F. D. Rossini*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular Nat. Bur. Stand., February 1, 1952, S. 500.

<sup>12)</sup> *M. Moskow, F. G. Brickweed & J. G. Aston*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **37**, 263 (1946).

<sup>13)</sup> *K. Bennewitz & W. Rossner*, Z. physikal. Chem. **B 29**, 126 (1938).

<sup>14)</sup> *G. S. Parks & C. H. Shomate*, J. chem. Physics **8**, 429 (1940).

<sup>15)</sup> *C. J. Dobratz*, Ind. Eng. Chemistry **33**, 759 (1941).

<sup>16)</sup> *S. K. K. Jatkar*, J. Indian Inst. Sci. **22 A**, 39 (1939).

<sup>17)</sup> *B. T. Collins, C. F. Coleman & T. de Vries*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2929 (1949).

<sup>18)</sup> *S. K. K. Jatkar & D. Lakshminarayanan*, J. Indian. Inst. Sci. **28 A**, 1 (1946).

neten verwendet, da sie am besten den experimentellen Daten von *Bennewitz & Rossner*<sup>13)</sup> genügen.

**Tabelle 2.**  
Molwärmern als Temperaturfunktionen.

Verbindung	$C_p^0$
Aceton . . . . .	$5,37 + 0,048227 T - 0,000015182 T^2$ <sup>19)</sup>
Propanol-(2) . . .	$7,06 + 0,0482 T^{20)}$
Wasserstoff . . . .	$6,744 + 0,0002774 T + 0,0000001956 T^2$ <sup>12)</sup>

Für unsere Reaktion ergibt sich so:

$$\Delta C_p^0 = 5,054 + 0,0003044 T - 0,00001498 T^2. \quad (7)$$

Die Integrationskonstante  $\Delta H_*^0$  wird aus Gleichung (2) bestimmt. Für  $\Delta H_T^0$  wird der von *Kolb & Burwell*<sup>21)</sup> experimentell durch Gleichgewichtsbestimmung ermittelte Wert (bei 454° K)  $\Delta_{454}^0 = 13\,980$  cal/Formelumsatz verwendet.

Für unsere Reaktion wird also:

$$\Delta H_*^0 = 12121 \text{ cal/Formelumsatz}; \quad (8)$$

$$\Delta H_{298}^0 = 13612 \text{ cal/Formelumsatz}; \quad (9)$$

$$\Delta G_{298}^0 = 5135 \text{ cal/Formelumsatz}; \quad (10)$$

(Wert zwischen 5035 cal<sup>20)</sup> und 5330 cal<sup>4)</sup>);

$$I = 5,172. \quad (11)$$

Einsetzen der Werte aus Gleichungen (7), (8) und (11) in Gleichung (6) ergibt die Temperaturabhängigkeit von log K:

$$\log K = -2651/T + 2,545 \log T + 3,328 \cdot 10^{-5} \cdot T - 5,460 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1,131. \quad (12)$$

Fig. 1 stellt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$  als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dar. Die nach Gleichung (12) berechneten Werte werden mit den experimentellen Werten verglichen, wie sie von *Kolb & Burwell*<sup>21)</sup>, *Parks & Kelley*<sup>22)</sup>, *Rideal*<sup>23)</sup> und von uns ermittelt wurden.

### 3. Experimentelles.

a) *Apparatur. Reaktionsrohr und Armaturen:* Als Reaktionsrohr diente ein 660 mm langes Stahlrohr der Qualität *Sandvik* „2HT3“ von 23 mm Wandstärke, an dessen beiden Enden zwei Flansche aufgewindet und beidseitig elektrisch verschweisst waren. Durch je 10 Schraubenbolzen wurden die Blindflansche und Lochflansche zusammengehalten. Als Dichtungsmaterial diente Kupfer. Innen war das Reaktionsrohr mit Kupfer von 1 mm Wandstärke ausgekleidet.

<sup>19)</sup> *V. V. Mazurek, Ž. obšč. Chim.* **22**, 1324 (1952).

<sup>20)</sup> *A. H. Cubberley & M. B. Mueller, J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1149 (1946).

<sup>21)</sup> *H. J. Kolb & R. L. Burwell, J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1084 (1945).

<sup>22)</sup> *G. S. Parks & K. K. Kelley, J. physic. Chemistry* **34**, 740 (1928).

<sup>23)</sup> *E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London)* **99 A**, 153 (1921).

Auf beiden Seiten des Reaktionsrohres waren in die Blindflansche zentrale Stützen eingewindet und mit den Flanschen verschweisst. Der eine Stützen trug das Manometer und ein Ventil, während der andere zur Aufnahme des Thermoelementschutzrohres und der Verbindungsstücke zum Vorwärmer diente. Diese bestanden aus einem Zwischenstück, welches einerseits über ein Rückschlagventil und ein gewöhnliches Ventil direkt mit der Zuleitung vom Kompressor, anderseits über ein Ventil und ein Rückschlagventil mit dem Vorwärmer verbunden war.

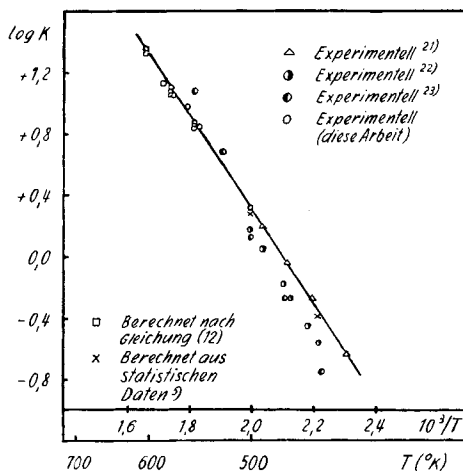


Fig. 1.

Gleichgewichtskonstante der Reaktion:  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$   
als Funktion der reziproken Temperatur.

Der Vorwärmer bestand aus einem 5 m langen, nahtlos kaltgezogenen Stahlrohr von 8 × 1,5 mm (*Firth-Vickers* Staybrite FDT). Das Stahlrohr war zu einer Spirale aufgerollt und von einem Porzellanrohr umgeben, welches von aussen durch einen Heizmantel geheizt wurde. Der Vorwärmer brachte das Reaktionsgemisch auf die Temperatur des Reaktionsrohres, um in diesem unzulässige Wärmespannungen zu vermeiden.

Der Einfüllautoklav diente zur Aufnahme der flüssigen Reaktionskomponenten und ermöglichte deren Einfüllung in das eigentliche Reaktionsrohr. Er bestand aus einem 220 mm langen Rohr aus Atlas-Nokoro-Stainless 316 Stahl (32 mm Innen- und 79 mm Aussendurchmesser). Ein Rohrende war verjüngt und durch ein eingewindetes Feinregulierungsventil mit dem Vorwärmer verbunden. In das andere Rohrende waren fünf Bolzen zur Aufnahme des Autoklavkopfes eingelassen, welcher mittels fünf Muttern auf dem Rohr festgepresst wurde, mit Kupferring nach *Ipatieff* als Dichtung. In den Autoklavkopf waren ein Manometer und ein Ventil eingewindet. An das Ventil war die Zuleitung vom Kompressor angeschlossen. Durch eine weitere Öffnung konnten die flüssigen Komponenten in den zu diesem Zweck evakuierten Autoklaven gegeben werden. Während des Einpressens in den Vorwärmer war diese Öffnung druckfest verschlossen.

**Kondensationsanlage:** Sie diente zur möglichst raschen Abkühlung des Reaktionsgemisches. Dieses gelangte durch einen Spiralkühler aus Kupferrohr, welcher von einem Trockeneismantel umgeben war, in ein Kondensationsgefäss, das in einem mit Trockeneis-Aceton gefüllten *Dewar*-Gefäss stand. Von hier gelangten die gasförmigen Substanzen durch zwei Spiralwaschflaschen, welche der Absorption allfällig nicht kondensierter Bestandteile dienten, über einen Dreiweghahn, der die Entnahme von Gasproben zur Analyse gestattete, zur Volummessung in die Gasuhr.

**Heizvorrichtung:** Das Reaktionsrohr war von einem elektrisch heizbaren Aluminiumblock umgeben, welcher als zweiteiliger Hohlzylinder das Reaktionsrohr der Länge nach umgab. Zwei bridenförmige Heizkörper, die manschettenartig über die Flansche gestülpt

waren, bildeten die durch Widerstände regelbare Zusatzheizung. Bezüglich der Konstruktion des Ofens sei auf die Dissertation von Telschow<sup>24)</sup> hingewiesen. Die Heizung des Aluminium-Mantels erfolgte über einen regulierbaren Transformator und wurde mittels Relais und Kontakt-Millivoltmeter automatisch gesteuert.

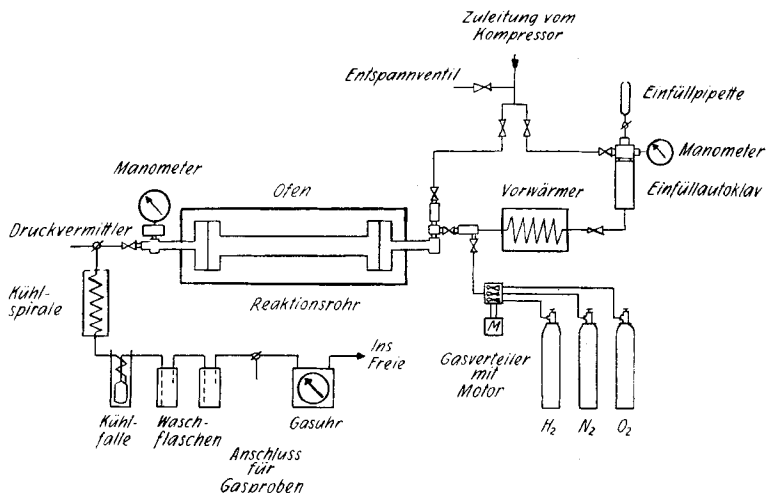


Fig. 2.

## Schema der Versuchsanordnung.

**Katalysator:** Kupfer in metallischer Form eignet sich am besten als Katalysator für das betrachtete Reaktionssystem. Unser Katalysator bestand aus einer Kupfer-Drahtnetzrolle, die den ganzen Innenraum des Reaktionsrohres ausfüllte (Gewicht: 350 g, Drahtdurchmesser: 0,2 mm, ca. 14 Maschen pro cm; Netzfläche 0,4 m<sup>2</sup>, Volumen: 40 cm<sup>3</sup>; makroskopische Oberfläche: 0,82 m<sup>2</sup>). Eine spektrographische Analyse des verwendeten Kupfers ergab einen stärkeren Spurengehalt an Calcium, Magnesium und Silber, einen schwächeren an Eisen, Blei, Silicium und Nickel.

Um den Katalysator in einen reproduzierbaren Zustand zu bringen, musste er vor jedem Versuch reaktiviert werden. Zu diesem Zwecke wurde er bei 300° im Reaktionsrohr viermal alternierend mit Sauerstoff und Wasserstoff bespült und so abwechselnd oxydiert und reduziert. Beim Wechsel wurde eine Zeitlang Stickstoff durchgeleitet, um lokale Überhitzungen zu vermeiden. Ein automatischer Gasverteiler gestaltete diese Operation sehr einfach: Eine durch einen Motor mit Untersetzung über ein Getriebe angetriebene Nockenwelle öffnete und schloss in der richtigen Reihenfolge entsprechende Rückschlagventile. Die Tourenzahl des Motors wurde mittels eines Variac-Transformators so eingestellt, dass jedes der drei Ventile abwechselnd 15 Min. geöffnet war.

b) Druck- und Temperaturmessung. Der *Druck* im Reaktionsrohr wurde mit einem Präzisions-Stahlfeder-Manometer (Messbereich bis 800 atü) gemessen. Ein weiteres Manometer orientierte über den Pressdruck im Einfüllautoklaven während des Einpressens der Flüssigkeit in den Vorwärmer.

Die *Temperatur* im Innern des Reaktionsrohres wurde mittels eines Thermoelements aus Eisen-Konstantan, welches in einem verschiebbaren Stützrohr in das Schutzrohr eingelassen war, gemessen (Messgerät: *Siemens-Halske*-Drehspulinstrument mit Bandaufhängung). Das Thermoelement wurde gegen ein mit Eichschein versehenes Stickstoff-Thermometer geeicht. Um die Temperatur bei einem bestimmten Wert zu halten, war ein zusätzliches Thermoelement, welches die Temperatur an der Aussenwand des Reaktionsrohres mass, mit einem Kontakt-Millivoltmeter verbunden.

<sup>24)</sup> C. G. Telschow, Dissertation ETH., Zürich 1952.

c) Arbeitsweise. Durch eine Schaltuhr wurden die Heizkreise der Haupt- und Zusatzheizung automatisch eingeschaltet. Widerstände und Transformator waren so eingestellt, dass die Aufheizzeit 4—5 Std. betrug. Langsames Aufheizen ergibt kleinere Temperaturgradienten und eine bessere Temperaturverteilung. Nach Erreichung konstanter Temperatur wurde der Katalysator in der beschriebenen Weise vorbehandelt, wobei die letzte Reduktion mit Wasserstoff auf über  $\frac{1}{2}$  Std. ausgedehnt wurde. Nun wurde entweder das Reaktionsrohr mit einer Hochvakuum-Pumpe evakuiert oder eine bestimmte Menge Wasserstoff aus einer Bombe in das Rohr gelassen. Der Verschluss des Einfüllautoklaven wurde geöffnet, die Einfüllpipette aufgesetzt und der Einfüllautoklav und Vorwärmer evakuiert. Der Vorwärmer war während der Katalysatorvorbehandlung aufgeheizt worden. Eine bestimmte Menge Aceton, Propanol-(2) oder ein Gemisch derselben wurde nun in die Einfüllpipette gegeben und in den evakuierten Einfüllautoklaven gesogen. Während dieses Vorganges war das Ventil zwischen Einfüllautoklav und Vorwärmer geschlossen. Nun wurde der Kompressor eingeschaltet und mit reinem Stickstoff die Flüssigkeit durch den Vorwärmer in das Reaktionsrohr gepresst, wobei die Ventile zwischen Vorwärmer und Einfüllautoklaven und zwischen Vorwärmer und Reaktionsrohr so geöffnet wurden, dass der ganze Einfüllvorgang ca. 5—10 Min. dauerte. Der Druckanstieg im Reaktionsrohr wurde am Manometer verfolgt; beim gewünschten Enddruck wurde das Ventil zwischen dem Rohr und dem Vorwärmer geschlossen. Im Einfüllautoklaven wurde der Druck während des ganzen Vorganges immer 50—80 atü grösser gehalten, um ein Zurückschlagen der eingepressten Flüssigkeit zu verhindern. Nun wurde der Kompressor abgestellt und der restliche Stickstoff im Kompressor, in den Zuleitungen, im Einfüllautoklaven und im Vorwärmer durch das Entspannventil abgelassen.

Nach Ablauf einer bestimmten Zeit (Kontaktzeit), während welcher der Druck und die Temperatur von Zeit zu Zeit gemessen wurden, wurde das Reaktionsgemisch möglichst rasch ausgefroren. Zu diesem Zwecke wurden das Spindelventil am Manometerende des Druckrohres vorsichtig ein wenig geöffnet und die Reaktionsprodukte durch die mit Trockeneis umgebene Kupferspirale in das Kondensationsgefäß strömen gelassen. Der ganze Kondensationsvorgang dauerte je nach der auszufrierenden Menge 15 bis 45 Min. Die gasförmigen Bestandteile gelangten durch zwei mit wässriger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung beschickte Spiralwaschflaschen in die Gasuhr, wo ihre Menge bestimmt wurde. Durch einen Dreiweghahn konnte ein Teil des Gases in eine Gaspipette abgezweigt werden. Pro Versuch wurden zwei Gasproben entnommen und auf ihre Komponenten analysiert.

Das Kondensationsgefäß mit der Hauptmenge der flüssigen Produkte wurde nun entfernt und durch ein kleines Kondensationsgefäß ersetzt, in welches der Rest der flüssigen Produkte kondensiert wurde, indem man das Reaktionsrohr über dieses Gefäß mit einer Hochvakuum-Pumpe evakuierte. Nach Wägung der flüssigen Produkte wurde deren quantitative Bestimmung durchgeführt.

Da es nicht möglich war, den Gleichgewichtszustand ausgehend von reinem Propanol-(2) oder Aceton und Wasserstoff in annehmbarer Zeit zu erreichen, gab man eine Mischung von Propanol-(2) und Aceton im Verhältnis 1:1 in das mit einer bestimmten Menge Wasserstoff gefüllte Druckrohr. Bei weiteren Versuchen wurde ungefähr die berechnete Gleichgewichtsmischung eingefüllt und festgestellt, ob sich eine Verschiebung ergab. (Bei einzelnen Versuchen befand man sich etwas auf der Alkoholseite, bei andern auf der Ketonseite des Gleichgewichtes.) Da dies nach einigen Stunden Versuchsdauer nicht mehr der Fall war, wurde angenommen, das Gleichgewicht sei erreicht.

*Verwendete Reagenzien:* Reines Propanol-(2) (iso-Propyl-Alcohol, analytical reagent der *British Drug Houses Ltd.*), reines Aceton (*E. Merck*, Darmstadt, pro analysi). Wasserstoff und Stickstoff waren 99,99-proz. (*Sauerstoffwerke Luzern*).

d) Analytisches: Für die genaue Ermittlung der durch die Partialdrucke formulierten Konstante  $K_p$  ist es sehr wichtig, die Konzentration aller Komponenten zu kennen. Daher wurde jede einzeln bestimmt.

α) *Aceton*: wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid umgesetzt und die freigesetzte Salzsäure mit 0,1-n. Kalilauge nach einem Vorschlag von *Eitel*<sup>25)</sup> potentiometrisch titriert.

β) *Propanol-(2)* wurde nach *Smith & Bryant*<sup>23)</sup> durch Acetylierung mit Acetylchlorid in Toluol unter Zugabe von Pyridin bestimmt.

γ) In den *gasförmigen Produkten* wurden in Anlehnung an *Bonney & Huff*<sup>27)</sup> in einer Apparatur mit automatischen Pumppipetten Kohlendioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlenmonooxyd mit den in der Gasanalyse üblichen Lösungen, sowie Wasserstoff und Methan durch Verbrennung über Kupferoxyd in einem elektrisch beheizten Quarzrohr bestimmt; Stickstoff ergab sich als Differenz auf 100%.

#### 4. Versuchsergebnisse.

In Tabelle 3 sind die experimentellen und die berechneten Fugazitätskoeffizienten-Quotienten und Gleichgewichtskonstanten zum Vergleich einander gegenübergestellt. Eine ausführliche Wiedergabe der durchgeführten Versuche und der entsprechenden Ergebnisse ist in der Dissertation des einen von uns enthalten<sup>28)</sup>.

**Tabelle 3.**

Nr.	a) $K_{p_{\text{exp}}}$	b) K	c) $K_{\gamma_{\text{exp}}}$	d) $K_{\gamma_{\text{Newton}}}$	e) $K_{\text{exp}}$	$\log K_{\text{exp}}$	$\log K$	Temp. (° C)	Druck (atm)
39	11,9	12,7	1,07	1,05	12,5	1,10	1,103	300	245
40	17,0	12,1	0,71	1,08	18,3	1,26	1,084	298	325
41	21,2	12,7	0,60	1,04	22,0	1,34	1,103	300	184
42	10,4	11,9	1,15	1,09	11,3	1,05	1,075	297	286
43	11,6	12,7	1,10	1,09	12,6	1,10	1,103	300	286
44	12,2	12,7	1,04	1,03	12,6	1,10	1,103	300	194
45	7,5	7,6	1,01	0,99	7,4	0,87	0,878	277	166
46	6,5	7,6	1,16	1,10	7,1	0,85	0,878	277	245
47	13,4	15,1	1,12	1,04	13,9	1,14	1,178	308	195
48	8,7	8,5	0,98	1,11	9,6	0,98	0,928	282	340
50	6,8	7,7	1,13	1,10	7,5	0,87	0,888	278	290
52	11,7	12,7	1,09	1,09	12,7	1,10	1,103	300	300
53	11,3	12,7	1,12	1,09	12,3	1,09	1,103	300	287
54	12,2	12,7	1,04	1,04	12,7	1,10	1,103	300	206
55	20,4	22,6	1,10	1,08	22,0	1,34	1,354	327	302
56	20,9	22,6	1,08	1,07	22,4	1,35	1,354	327	253
57	10,8	12,7	1,17	1,09	11,8	1,07	1,103	300	292
58	10,6	12,7	1,20	1,09	11,6	1,06	1,103	300	288
59	6,1	6,9	1,13	1,15	7,0	0,85	0,837	273	460
60	14,3	11,8	0,82	1,15	16,5	1,21	1,056	295	500

$$a) K_{p_{\text{exp}}} = \frac{n_{\text{Aceton}} \cdot n_{\text{Wasserstoff}}}{n_{\text{Propanol-(2)}}} \cdot \frac{P}{n_{\text{Total}}}$$

b) K (berechnet aus Gleichung (12)).

$$c) K_{\gamma_{\text{exp}}} = K/K_{p_{\text{exp}}}$$

d)  $K_{\gamma_{\text{Newton}}}$  erhalten aus dem Diagramm der Fugazitätskoeffizienten<sup>29)</sup>.

$$e) K_{\text{exp}} = K_{p_{\text{exp}}} \cdot K_{\gamma_{\text{Newton}}}$$

<sup>25)</sup> A. Eitel, J. prakt. Chem. **159**, 292 (1941).

<sup>26)</sup> D. M. Smith & W. M. D. Bryant, J. Amer. chem. Soc. **57**, 61 (1935).

<sup>27)</sup> D. T. Bonney & W. J. Huff, Ind. Eng. Chemistry, Anal. Ed. **9**, 157 (1937).

<sup>28)</sup> W. Vogler, Dissertation ETH., Zürich 1954.

<sup>29)</sup> R. H. Newton, Ind. Eng. Chemistry **27**, 302 (1935).



## 5. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die Genauigkeit der experimentell bestimmten Konstanten  $K_{p_{\text{exp}}}$  beruht auf folgenden Annahmen:

a) Das Gleichgewicht ist tatsächlich bei der gemessenen Temperatur und Druck erreicht, und zwar im ganzen Reaktionsraum. Zu dieser Annahme sind wir berechtigt, da sich für die Gleichgewichtskonstante der gleiche Wert ergibt, wenn man von verschiedenen Anfangskonzentrationen an Propanol-(2) und Aceton ausgeht, also sich von beiden Seiten der Gleichgewichtslage nähert. Auch ergibt sich nach einigen Std. Versuchsdauer keine Verschiebung der Gleichgewichtslage, wenn man von der berechneten Gleichgewichtsmischung ausgeht.

b) Es findet keine Änderung in der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung beim Abschrecken statt.

In den Wert der Konstante  $K_{p_{\text{exp}}}$  gehen folgende gemessene Grössen ein:

a) Menge des Kondensates und der Gase.

b) Zusammensetzung des Kondensates und der gasförmigen Produkte. (Die Analysenmethoden sind meist indirekt und die Genauigkeit daher nicht sehr gross.)

c) Druck (Ablesegenauigkeit:  $\pm 3$  atm).

d) Temperatur (gemessen in der Mitte des Reaktionsraumes); es war sehr schwierig, die Temperatur über den ganzen Reaktionsraum wirklich uniform zu halten, da die Flanschen nicht überhitzt werden durften.

Unter Berücksichtigung der erwähnten Annahmen kann die Unsicherheit in den gemessenen Grössen in der experimentellen Gleichgewichtskonstante einen maximalen Fehler von 5% zur Folge haben.

Die Genauigkeit der berechneten allgemeinen Konstante  $K$  beruht auf der Genauigkeit der thermodynamischen Daten, auf welche sich die Berechnung stützt.

Da der experimentelle Fugazitätskoeffizienten-Quotient  $K_{\gamma_{\text{exp}}}$  gleich dem Quotienten  $K/K_{p_{\text{exp}}}$  – also gleich dem Quotienten zweier mit Unsicherheiten behafteten Grössen – ist, kann sein Wert unter Umständen erheblich fehlerhaft sein.

Für die betrachtete Reaktion ist die Übereinstimmung zwischen  $K_{\gamma_{\text{exp}}}$  und  $K_{\gamma_{\text{Newton}}}$  recht gut. Sieht man von den Versuchen 40, 41 und 60 ab, bei denen das Gleichgewicht offensichtlich nicht erreicht worden ist, so ergibt sich zwischen  $K_{\gamma_{\text{exp}}}$  und  $K_{\gamma_{\text{Newton}}}$  eine durchschnittliche Differenz von unter 10%.

Aus der Konstante  $K_{p_{\text{exp}}}$  und dem Fugazitätskoeffizienten-Quotienten  $K_{\gamma_{\text{Newton}}}$  kann man eine experimentelle allgemeine Gleich-

gewichtskonstante  $K_{\text{exp}}$  berechnen. Deren Vergleich mit der aus thermodynamischen Daten berechneten Konstante  $K$  fällt zahlenmässig viel günstiger aus, wie aus der Gegenüberstellung von  $K_{\text{exp}}$  und  $K$  und deren Logarithmen in Tab. 3 ersichtlich ist.

Die Abhängigkeit der allgemeinen Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{exp}}$  von der Temperatur ist in Fig. 1 zu sehen, wo auch die von andern Autoren bestimmten und die berechneten Konstanten verzeichnet sind.

Der Ansatz von *Lewis & Randall* trägt also den tatsächlichen Verhältnissen des untersuchten Reaktionssystems weitgehend Rechnung. (Würde man mit idealen Verhältnissen rechnen, so wäre  $K_\gamma$  überall 1,0.)

Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Merz & Whittaker*<sup>30)</sup>, die für Wasserstoff-Stickstoffmischungen mit der Regel von *Lewis & Randall* ebenfalls gute Resultate erhalten. Da die Fugazitätskoeffizienten des Alkohols und des Ketons einander nahe kommen und sich so in  $K_\gamma$  herauskürzen<sup>31)</sup>, sind die Abweichungen des Reaktionssystems von der Idealität hauptsächlich durch die Abweichungen des Stickstoffes und des Wasserstoffes gegeben.

Auch *Beattie*<sup>32)</sup> stellt fest, dass die *Lewis-Randall*-Regel gute Resultate bis zu 100 atm und genügende bis zu mehreren hundert Atmosphären gibt, wenn alle Gase in der Mischung weit über ihren kritischen Temperaturen sind, dass also die Annahme des Vorliegens idealer Mischungen in diesem Fall befriedigend bis auf das Gebiet höherer Drucke ausgedehnt werden kann.

Die Methode von *Joffe*<sup>33)</sup> konnte nicht auf alle Versuche angewendet werden, da die reduzierten Temperaturen und Drucke zum Teil ausserhalb des Bereiches der allgemeinen Diagramme fallen, wie sie im Zusammenhang mit untenstehender Gleichung gebraucht werden. Die mit Hilfe dieser Gleichung errechneten Fugazitäten ergeben eine allgemeine Gleichgewichtskonstante  $K_f$ , die bei einzelnen Versuchen bis zu 25% von der berechneten Konstante  $K$  abweicht. Das Versagen dieser Methode beruht wohl darauf, dass die Annahme der Gültigkeit der Beziehung von *Kay*<sup>34)</sup> für die pseudokritischen Daten nur in der Gegend des pseudokritischen Punktes der Mischung gute Resultate liefert.

<sup>30)</sup> *A. R. Merz & C. W. Whittaker*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1522 (1928).

<sup>31)</sup> Die kritischen Daten von Aceton und Propanol-(2) sind einander fast gleich.

<sup>32)</sup> *J. A. Beattie*, Chem. Rev. **44**, 178 (1949).

<sup>33)</sup> *J. Joffe*, Ing. Eng. Chemistry **40**, 1738 (1948). Die Methode von *Joffe* ist frei von der Voraussetzung idealer Mischungen, beruht jedoch auf der pseudokritischen Temperatur  $T_c$  und dem pseudokritischen Druck  $P_c$  der Mischung, welche nach *Kay*<sup>34)</sup> gleich dem linearen molaren Durchschnitt der kritischen Temperaturen (bzw. kritischen Drucken) der Komponenten sind. Für die Fugazität der Komponente A in der Mischung ergibt sich:

$$\log f_A = \log x_A + \log f_m + \frac{(T_c - T_{cA})}{2,303 \cdot RT} \cdot \frac{H^* - H}{T_c} + \frac{(P_c - P_{cA})}{2,303 \cdot P_c} (z - 1) \cdot$$

Die Fugazität der Mischung  $f_m$  wird mit Hilfe der Beziehung von *Kay* für die pseudokritischen Daten aus dem allgemeinen Fugazitätskoeffizienten-Diagramm von *Newton*<sup>29)</sup> erhalten;  $(H^* - H)/T_c$  für die Mischung ergibt sich aus einem allgemeinen Enthalpie-Druck-Diagramm, und der Kompressibilitätsfaktor  $z$  für die Mischung wird einem allgemeinen Kompressibilitäts-Diagramm entnommen<sup>35)</sup>.

<sup>34)</sup> *W. B. Kay*, Ind. Eng. Chemistry **28**, 1014 (1936).

<sup>35)</sup> *O. A. Hougen & K. M. Watson*, Chemical Process Principles Charts, 6th ed., New York 1951, S. 142, 106, 103.

Vorarbeiten, besonders konstruktiver Art, zu vorliegender Arbeit bilden das Thema der Dissertation von *C. G. Telschow*<sup>2)</sup>. Sie wurden durch Mittel aus dem *Jubiläum-Fonds ETH. 1930* unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

### Zusammenfassung.

1. Es wird untersucht, wie weit die Regel von *Lewis & Randall* für die Fugazitäten beim Gleichgewicht:  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$  gilt.

2. Die Lage des Gleichgewichtes im Standardzustand wird berechnet.

3. Eine für Gleichgewichtsuntersuchungen bei hohen Drucken und Temperaturen geeignete Apparatur wird beschrieben.

4. Die experimentellen Befunde zeigen, dass im betrachteten Temperaturintervall (277–327° C) und Druckgebiet (100–400 atm) die Regel von *Lewis & Randall* eine genügende Annäherung gibt.

Laboratorium für physikalische Chemie und  
Elektrochemie der Eidg. Techn. Hochschule,  
Zürich.

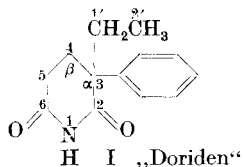
## 92. Biologische Abbauprodukte II<sup>1)</sup>.

### Über den biologischen Abbau von Glutarsäureimiden<sup>2) 3)</sup>

von **J. Kehrle** und **K. Hoffmann**.

(10. III. 56.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir über ein biologisches Abbauprodukt des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyl-glutarimids (I), das unter dem Markennamen Doriden<sup>4)</sup> als mild wirkendes Schlafmittel<sup>5)</sup> in die Therapie eingeführt wurde, berichtet.



<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: *J. Kehrle & K. Hoffmann*, *Experientia* **12**, 21 (1956).

<sup>2)</sup> 15. Mitteilung über Alkylimin-Derivate. 14. Mitt. vgl. Fussnote 1.

<sup>3)</sup> Auszugsweise vorgetragen von *K. Hoffmann* am 3<sup>e</sup> Congrès International de Biochimie, Bruxelles, 1–6 août 1955.

<sup>4)</sup> Chemische Kurzbezeichnung: Glutethimid.

<sup>5)</sup> *F. Gross, J. Tripod & R. Meier*, *Schweiz. med. Wschr.* **85**, 305 (1955); *R. Lanz, Praxis (Schw.)* **44**, 223 (1955); *P. Müller & F. Rohrer*, *Schweiz. med. Wschr.* **85**, 309 (1955).