

Zur Theorie der Äthylenbildung

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

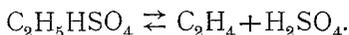
Die Darstellung von Äthylen beruht im Prinzip darauf, daß man Alkohol mit überschüssiger H_2SO_4 , also etwa 1 Mol Alkohol mit 3 Mol H_2SO_4 auf eine Temperatur von 160 bis 170° erhitzt. Bei dieser Temperatur etwa setzt die Gasentwicklung unter Atmosphärendruck ein, d. h. das Gemenge siedet. Abgesehen von der Äthylenbildung hat sich hierbei primär — wie wir sehen werden momentan — die Bildung von Äthylschwefelsäure vollzogen, und zwar bis zu dem der Gleichgewichtskonstante letzterer Reaktion 1·7 entsprechenden Betrage.¹ Geht man von 1 Mol absolutem Alkohol und 3 Mol wasserfreier H_2SO_4 aus, läßt sich die Menge der primär gebildeten Äthylschwefelsäure x nach

$$\frac{(1-x)(3-x)}{x^2} = 1.7$$

berechnen. Aus früheren kinetischen Versuchen läßt sich berechnen,¹ daß in zirka äquimolekularen Mischungen von H_2SO_4 und Alkohol das Gleichgewicht sich innerhalb 0·00057 Minuten bei 161° einstellt. Bei höheren H_2SO_4 -Konzentrationen, wie solche in Gemischen, die zur Äthylendarstellung verwendet werden, wird das Gleichgewicht noch rascher erreicht, so daß

¹ Vergl. diese Sitzber., Februar 1910.

wir gewiß sagen können, daß sich das Estrifikationsgleichgewicht bei den Bedingungen der Äthylendarstellung momentan einstellt. Die bekannte Tatsache, daß reine H_2SO_4 Äthylen bis zu einem gewissen Betrage unter Bildung von Äthylschwefelsäure absorbiert, letztere beim Erwärmen hingegen Äthylen liefert, macht es wahrscheinlich, daß folgende umkehrbare Reaktion vorliegt



Würden wir von reiner Äthylschwefelsäure oder von äquimolekularen Mengen Äthylen und H_2SO_4 ausgehen, läge ein univariantes Gleichgewicht vor, da nach der Phasenlehre ein Stoff in zwei Phasen vorläge. Zu jeder Temperatur gehörte ein bestimmter Äthylendruck unabhängig von der Menge der einzelnen Phasen, unabhängig davon, ob man von Äthylschwefelsäure oder Äthylen und H_2SO_4 ausgeht. Bei der Äthylendarstellung liegt nun nicht reine Äthylschwefelsäure vor. Die flüssige Phase besteht nach der momentan erfolgten Einstellung des Estrifikationsgleichgewichtes noch aus einer größeren Menge überschüssiger H_2SO_4 neben wenig Alkohol und der ungefähr äquivalenten Menge Wasser. Gehen wir, wie eingangs angenommen, von 1 Mol Alkohol und 3 Mol H_2SO_4 aus, besteht die flüssige Phase aus 0·8 Mol Äthylschwefelsäure und 3·2 Mol der übrigen Stoffe. Der Gleichgewichtsdruck eines vollständigen Gleichgewichtes wird bekanntlich durch gelöste Fremdstoffe erniedrigt, sofern selbe mit nicht meßbarem Dampfdruck am Gleichgewicht sich beteiligen, was in bezug auf H_2SO_4 in vorliegendem Falle realisiert ist. Da aber H_2SO_4 als eine Komponente des Gleichgewichtes im Überschuß vorhanden ist, wird die Stoffzahl um eins vermehrt und das Gleichgewicht wird divariant analog einer ungesättigten Salzlösung. Um nun den bei der Äthylendarstellung vorliegenden Bedingungen nahezukommen, wurden je 1 Mol Äthylen mit 4 Mol H_2SO_4 (1 Mol als gewissermaßen dem Äthylen äquivalente Menge, 3 Mol als Fremdstoffe, die in Summe keinen wesentlichen Teildruck ausüben) zusammengebracht und die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Drucke *ceteris paribus* beobachtet. Da stets die Mengen der flüssigen und gasförmigen Phase die gleichen

waren, erhält man so für verschiedene Temperaturen vergleichbare Werte. Die Versuchsanordnung war die folgende durch beistehende Fig. 1 übersichtlich dargestellt.

An das Glasgefäß *A*, das einen seitlichen Ansatz *B* hatte, war ein Manometer *M* durch ein Kapillarrohr angeschmolzen. Durch einen Ansatz an letzterem *C* konnte das Gefäß *A* und der Manometerschenkel *mn* evakuiert und mit Äthylen gefüllt werden, nachdem die vierfache molekulare Menge H_2SO_4 in das Gefäß *A* eingefüllt und das Gefäß durch Abschmelzen der Kapillare bei *B* geschlossen war.

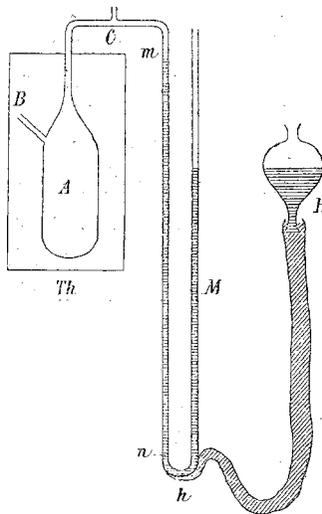


Fig. 1.

Nun wurde drei- bis viermal neuerdings evakuiert und mit Äthylen gefüllt, so daß anzunehmen war, daß der Gasraum nur mit reinem Äthylen gefüllt war. Dann wurde das Hg im Manometerschenkel *mn* auf die Marke *m* durch entsprechendes Heben des beweglichen Manometerschenkels *hH* eingestellt und während des ganzen Versuches, sobald Absorption des Äthylen eintrat, stets durch entsprechende Verschiebung des beweglichen Schenkels *hH* auf der gleichen Marke erhalten, so daß stets das Gasvolumen konstant war. Der jeweilige Enddruck, der sich einstellte, konnte aus der Differenz der beiden

fixen Manometerschenkel abgelesen werden. Behufs Erreichung konstanter Temperatur wurde das Gefäß *A* in einen Thermostaten *Th* eingesenkt.

Während bei Temperaturen bis 111° langsame, stetige Druckverminderung bis zur Erreichung eines Grenzzustandes sich bemerkbar machte, war bei höheren Temperaturen, solchen von 129° und 171°, nach geringer Druckabnahme eine merkliche, rasch wachsende Druckzunahme zu beobachten. Dies erklärt sich durch unvermeidliche Nebenreaktionen, die sich ja bei der Äthylenbildung auch bemerkbar machen: Bildung von CO und SO₂. Um diese Nebenreaktionen nach Tunlichkeit auszuschalten, wurden für genannte Temperaturen mehrere Versuche angesetzt. Bei niedriger Temperatur, bei der erwähnte Nebenreaktionen nicht oder nur in geringem Maße eintreten, wurde Äthylen absorbieren gelassen bis zu solchem Drucke, der etwa der in Frage kommenden höheren Temperatur entsprach. Durch sukzessives Ausprobieren konnte dieser Druck erreicht werden, was daran zu erkennen war, daß beim Einbringen in das Bad höherer Temperatur keine oder nur eine minimale Druckabnahme, sondern nach einiger Zeit infolge erwähnter Nebenreaktionen Druckzunahme eintrat. Die folgende Tabelle 1 gibt die so erhaltenen Versuchsdaten wieder. Die Bedeutung der einzelnen Daten ergibt sich ohne weiteres aus den Überschriften der einzelnen Spalten der Tabelle.

Stellt man die Abhängigkeit der Drucke von der Temperatur graphisch dar, erhält man die folgende Kurve der Fig. 2.

Die Änderung der Gleichgewichtsdrucke mit der Temperatur läßt sich bekanntlich durch die Gleichung

$$\frac{\ln p_1}{T_1} - \frac{\ln p_2}{T_2} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

ausdrücken, wo p_1 und p_2 die Gleichgewichtsdrucke für die Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten.

Q ist hier die algebraische Summe aus der Bildungswärme eines Mol Äthylschwefelsäure aus Äthylen und H₂SO₄, q und einer Wärme l der Lösungswärme gebildeten Äthylschwefelsäure in der flüssigen Phase. Berechnet man Q aus verschiedenen Druck- und Temperaturwerten, so muß, falls die Kurve der

Tabelle 1.

Gleichgewichte des Systems $C_2H_4 + H_2SO_4 + 4 H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5SO_4H + 4 H_2SO_4$.

Nr. des Versuches	Temperatur		Druck in <i>mm</i> Hg	Bemerkungen über den Reaktionsverlauf	Q berechnet aus der Beziehung: $\frac{\ln p_1}{T_1} - \frac{\ln p_2}{T_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
	Grad C.	Absolut. Grad C.			
1	57	330	115	Kontraktion, dann einige Zeit konstant	aus 1 und 2 { —3·29 Cal.
2	99	372	240	Kontraktion, dann einige Zeit konstant	aus 2 und 3 { —3·11 Cal.
3	107	380	270	Kontraktion, dann einige Zeit konstant	
4a	129	402	610	Kontraktion, dann Dilatation	aus 3 und 4c { —3·38 Cal.
4b	129	402	435	Kontraktion, dann Dilatation	
4c	129	402	382	Kontraktion minimal, dann kurze Konstanz, dann Dilatation	aus 4c und 5c { —3·59 Cal.
5a	171	444	725	Kontraktion, dann Dilatation	
5b	171	444	690	Kontraktion, dann Dilatation	
5c	171	444	670	Kontraktion minimal, dann kurze Konstanz, dann Dilatation	aus 2 und 4c { —3·59 Cal.

Fig. 2 obiger Gleichung entspricht, der Wert von Q konstant sein, was innerhalb der Versuchsfehler auch der Fall ist, wie die Werte der letzten Spalte der Tabelle 1 zeigen.

Zu den gleichen Druckwerten müßte man gelangen, wenn man eine Mischung von 1 Mol Äthylschwefelsäure und 3 Mol H_2SO_4 unter den gleichen Temperatur- und Volumbedingungen erhitzt. Es müßte sich Äthylen bilden in gasförmiger Phase, bis der der betreffenden Temperatur entsprechende Äthylendruck

erreicht ist. Die betreffenden Versuche boten aber insofern besondere experimentelle Schwierigkeiten, da sich die früher erwähnten irreversiblen sekundären Nebenreaktionen der CO - und SO_2 -Bildung schon bei niedrigerer Temperatur in stärkerem Maße bemerkbar machen. Nur durch die zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Äthylenbildung konnten aus den

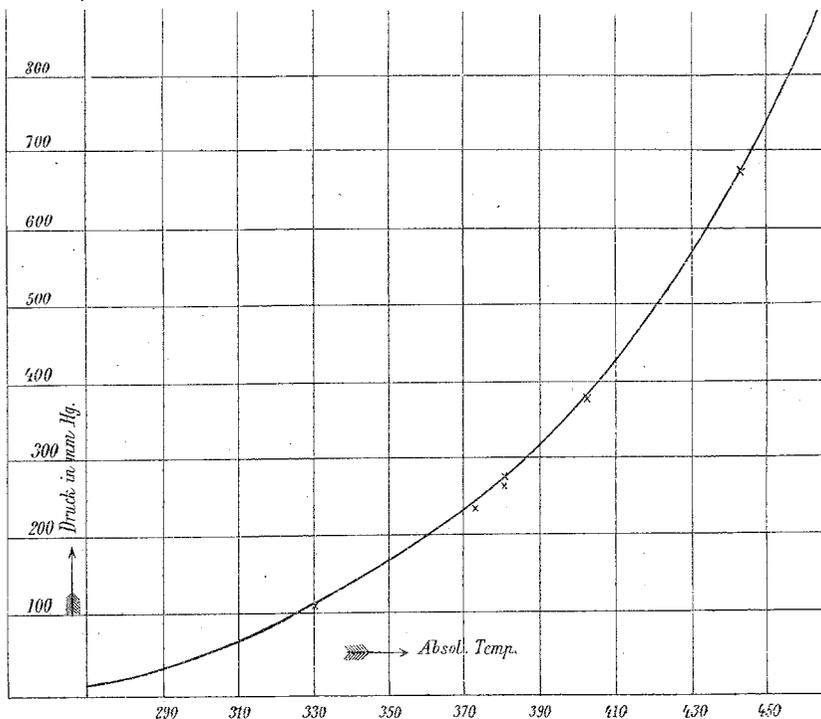


Fig. 2.

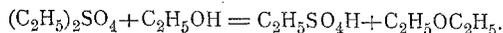
Druckwerten über den Enddruck des Äthylen Schlüsse gezogen werden. Als Versuchstemperatur wurden 99° gewählt. Von einer 1 Mol reiner Äthylschwefelsäure¹ und 3 Mol H_2SO_4 enthaltenden Mischung wurde eine entsprechende Menge in das Glasgefäß A des in Fig. 1 abgebildeten Apparates eingebracht und nun mit der Quecksilberluftpumpe durch den

¹ Zur Darstellung reiner Äthylschwefelsäure (schwefelsäurefreier) hat sich im Laufe der Versuche folgendes Verfahren als das geeignetste herausgestellt. Bringt man zirka 0.5 g Diäthylsulfat mit zirka 200 g absolutem Alkohol, also großem Überschuß des letzteren zusammen, erwärmt die Lösung einige

Ansatz bei *C* das Gefäß praktisch vollständig evakuiert und dann bei *C* abgeschmolzen. Durch Bildung von Äthylen stieg nun der Druck anfangs rasch, später langsamer, blieb dann eine kurze Zeit konstant, um dann mit steigender Geschwindigkeit wieder zuzunehmen. Die Versuchsreihe I der Tabelle 2 gibt die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Druckwerte. Den zeitlichen Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthylenbildung aus Äthylschwefelsäure $\frac{dp}{dt}$ bei 99° gibt die Kurve I der graphischen Darstellung der Fig. 3 wieder.

Man sieht, daß $\frac{dp}{dt}$ anfangs stark ansteigt und sich dann asymptotisch dem Nullwert zu nähern scheint. Dieses Verhalten tritt ein bei etwa 237 *mm* Hg, was mit dem bei Absorption von Äthylen durch H₂SO₄ erhaltenen Wert von 240 *mm* Hg bei 99° (vergl. Tabelle 1, Versuch 2) in guter Übereinstimmung stehen würde. Doch bleiben die Druckwerte nicht konstant. Allmählich geht $\frac{dp}{dt}$ durch den Nullwert und steigt wieder stetig an. Ich bin geneigt, den ersten Teil der Kurve bis zum Wendepunkt *a* hauptsächlich als durch Äthylenbildung bedingt anzusehen, den zweiten Teil von *a* gegen *b* der irreversiblen Bildung von CO und SO₂ zuzuschreiben, welche sekundäre Reaktion erst nach einiger Zeit mit merklicher Geschwindigkeit auftritt, indem die bei der Reaktion abgeschiedenen Kohleteilchen (oder kohlenstoffreichen Verbindungen) selbe autokatalytisch beschleunigen. Daß diese Vermutung den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt, dafür spricht vor allem der Umstand, daß, als der Versuch nach 300 Minuten abge-

Zeit, zirka 24 Stunden, bei 55°, so vollzieht sich praktisch vollständig die Reaktion:



Läßt man nun die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum über H₂SO₄ zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur stehen, hinterbleibt reine Äthylschwefelsäure, die nur minimale Spuren von H₂SO₄ aufweist, während Äthylschwefelsäure, wie sie nach Literaturangaben durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösung im Vakuum erhalten wird, stets nicht zu vernachlässigende Mengen H₂SO₄ enthält.

Tabelle 2.

Bildung von Äthylen aus Äthylschwefelsäure bei 99° C.

Versuchsreihe I.

Versuchsreihe II.

Zeit, Minuten	Druck in <i>mm</i> Hg	Zeit, Minuten	Druck in <i>mm</i> Hg
0	17	0	17
8	92	7	87
10	128	12	142
22	201	17	180
53	232	25	222
79	237	32	237
107	245	57	254
157	262	69	257
301	311	100	282

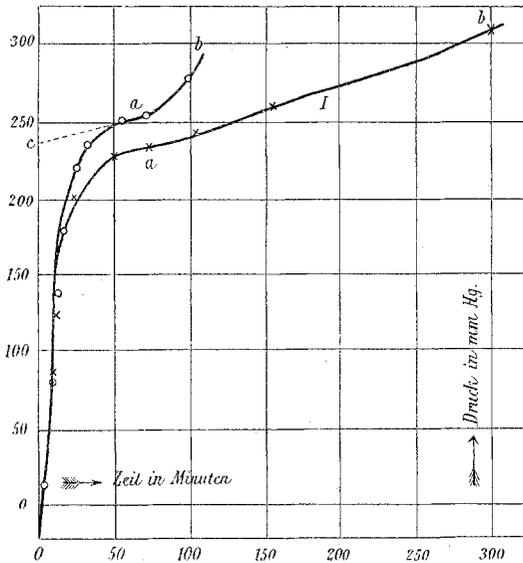


Fig. 3.

brochen worden war und das System bei Zimmertemperatur, d. i. 18° stehen gelassen wurde, Absorption eintrat bis zu einem Druck von 102 *mm* Hg. Der Teildruck der durch irreversible Reaktion gebildeten Gase betrüge, wenn wir als

Äthylendruck bei 99° den Druck von 237 mm Hg , der dem Wendepunkt a entspricht, annehmen $311 - 237 \text{ mm Hg}$, da 311 der Gesamtdruck zur Zeit der Unterbrechung des Versuches war, also 74 mm Hg . Zu diesem käme noch der der Temperatur von 18° entsprechende Äthylendruck, der sich aus Fig. 2 leicht zu 35 mm Hg extrapolieren läßt, der Gesamtdruck müßte also 109 mm Hg entsprechen, was mit dem beobachteten Wert von 102 mm Hg in guter Übereinstimmung steht.

Als der Versuch bei 99° nun derart wiederholt wurde, daß nun bei Zimmertemperatur der Gasraum rasch evakuiert wurde, d. h. die irreversiblen Zersetzungsprodukte fortgeschafft wurden und der Apparat wieder auf 99° gebracht wurde, wurden für verschiedene Zeiten Drucke beobachtet, die in Versuchsreihe II der Tabelle 2 mitgeteilt sind. Die Kurve des $\frac{dp}{dt}$ Wertes, die in Fig. 3 als Kurve II eingetragen ist, zeigt ein übereinstimmendes Bild in qualitativer Beziehung, bei den anfänglichen Zeiten auch in quantitativer. Nach etwa 20 Minuten Versuchsdauer übersteigen die Druckwerte die der Kurve I. Der Wendepunkt a liegt hier bei 257 mm Hg . Das weitere Ansteigen der Druckwerte mit der Zeit erfolgt rascher als im ersten Versuche. Dieses unterschiedliche Verhalten wäre in Summa dahin zu erklären, daß bei Wiederholung des Versuches von vorneherein genug kohlige Substanz vom ersten Versuch her vorhanden war, so daß die sekundären Nebenreaktionen, die druckvermehrend wirken, von vorneherein katalytisch beschleunigt werden.

Extrapoliert man den Teil ab der Kurve II, der hauptsächlich der irreversiblen Bildung der Nebenprodukte gegen die Abszisse der Zeit 0 (nach c) entspricht, so läßt sich ungefähr schätzen, daß die irreversiblen Nebenprodukte zu einer dem Wendepunkt a , der 257 mm Hg Gesamtdruck entspricht, zugehörigen Zeit etwa mit 17 mm Hg -Teildruck sich im System bemerkbar machen würden. Der Äthylendruck wäre demgemäß 240 mm , was mit dem früheren Versuch in bester Übereinstimmung stände.

Aus den Versuchen über Absorption und Bildung von Äthylen geht wohl hervor, daß wir berechtigt sind, für die

Äthylenbildung den reversiblen Zerfall von Äthylschwefelsäure in Äthylen und Schwefelsäure, die sich primär durch Estrifikation aus Alkohol und H_2SO_4 bei den bei Äthylendarstellung obwaltenden Bedingungen momentan gebildet hat, nach



anzunehmen.

Natürlich liegen bei der praktischen Äthylendarstellung die Verhältnisse viel komplizierter, als die hier mitgeteilten Versuche es illustrieren. Einmal treten die irreversiblen Reaktionen der SO_2 - und CO -Entwicklung unter Abscheidung kohligter Substanzen stärker hervor. Zum Zweiten reagiert der in geringer Konzentration vorhandene Alkohol, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, mit der vorhandenen Äthylschwefelsäure unter Ätherbildung. Dieser, wie gebildete SO_2 , CO , wie Alkohol und Wasser, welches letzteres hauptsächlich von der Estrifikation, zum Teil auch aus dem Alkohol herrührt, bilden, jeder Stoff mit einem bestimmten Teildruck, mit dem Teildruck des Äthylen den Gesamtdruck des Systems. Unter den von mir gewählten Bedingungen würde, wie sich aus Fig. 2 extrapolatarisch ermitteln läßt, der Druck des Systems bei zirka 180° dem äußern Atmosphärendruck gleichkommen, also »Sieden« eintreten. Bei einer Alkohol-Schwefelsäuremischung, wie sie zur Äthylendarstellung verwendet wird, tritt dies schon bei einer Temperatur von 160° ein, wo der Teildruck des Äthylen etwa 560 mm Hg beträgt. Daß gleichwohl bei 160° schon der Druck des Systems äußeren Atmosphärendruck erreicht, rührt eben daher, daß sich die erwähnten fünf Stoffe CO , SO_2 , Wasser, Alkohol und Äther jeder mit einem bestimmten Teildruck bemerkbar machen, deren Summe sich dem Äthyldruck addiert. Für die von mir angenommenen Versuchsbedingungen würde das Gasmisch, das bei der Äthylendarstellung entweicht, demgemäß zirka 80% Äthylen enthalten. Im Verlaufe der Äthylendarstellung ändern sich natürlich die anfänglichen Versuchsbedingungen, indem sich ja hierbei Wasser im System anreichert und damit die Konzentration der Äthylschwefelsäure abnimmt.