

Der thermische Zerfall des Äthylenchlorids.

Von
R. Baldt und E. Cremer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten, die am hiesigen Institut durchgeführt wurden, erwies es sich als notwendig, zumindest in groben Zügen die Kinetik des Äthylenchloridzerfalls zu untersuchen, insbesondere, als in der Literatur nur sehr ungenügende Angaben über frühere Untersuchungen zu finden waren,¹ obwohl die Zersetzung an Kontakten schon seit längerem Gegenstand von Patenten ist.²

Untersucht wurde die Reaktion in einem Druckgebiet von 44 bis 400 mm Hg und bei Temperaturen von 650 bis 715° K. Im Gegensatz zum Zerfall des Äthylenjodids,³ das einen monomolekularen und daneben noch einen durch Jodatome katalysierten Zerfall erleidet, erfolgt der Zerfall des Äthylenchlorids nur monomolekular. Die Endprodukte sind im wesentlichen Vinylchlorid und Salzsäure, so daß für den Zerfall die Bruttoreaktion



gilt.

Apparatur.

Gemessen wurde die Druckzunahme nach der statischen Methode. Die verwendete Glasapparatur bestand aus einem Reaktionsrohr von zirka 55 cm Länge und 5 cm Durchmesser, das sich in einem elektrischen Widerstandsofen befand, welcher auf $\pm 1,5^\circ$ konstant gehalten werden konnte.

¹ E. T. Lessig, Chem. Zbl. **1932 II**, 2283.

² I. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France (4) **3**, 828 (1908). — D. R. P. 585 793, I. G. Farbenindustrie A. G. D. R. P. 372 691, D. R. P. 408 926, Farbwerke Höchst.

³ L. B. Arnold und G. B. Kistiakowsky, J. chem. Physics **1**, 166 (1933). — H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, S. 215, 446ff. Dresden 1938.

Zur Messung der Temperatur wurde ein Eisen-Konstantan-Thermoelement benützt, das zwischen Ofen und Reaktionsrohr eingeführt wurde. An dem einen Ende schloß sich an das Reaktionsrohr ein *Stocksches* Ventil und ein Vorratsgefäß zur Aufnahme des Äthylenchlorids, am anderen Ende das Manometer, ein *Stocksches* Ventil und die Leitung zur Luftpumpe an. Die Verwendung der *Stockschen* Ventile erwies sich als notwendig, da die ganze Apparatur mit Heizdraht umwickelt werden mußte, um ein Kondensieren des Äthylenchlorids zu verhindern. Die Ausdehnung des Quecksilbers im

Manometer durch diese Heizung wurde empirisch festgestellt und in den Versuchsergebnissen berücksichtigt. Das Äthylenchlorid wurde aus dem Vorratsgefäß durch Erwärmen mit einem Wasserbad übergetrieben.

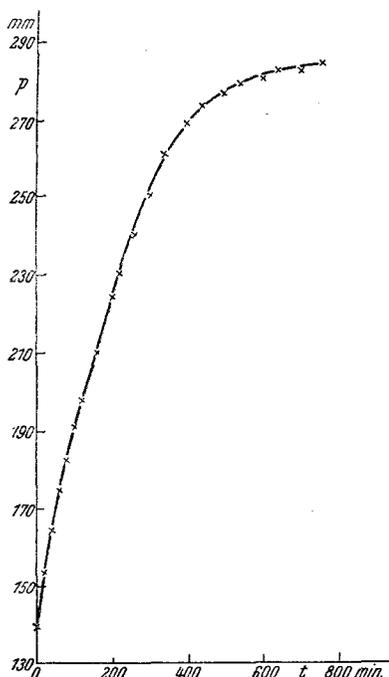


Abb. 1. Änderung des Druckes mit der Zeit bei 750° K.

Versuchsergebnisse.

Daß die Spaltung im wesentlichen nach Gl. (1) erfolgt, wurde durch Abpumpen der Reaktionsprodukte durch $n/10$ -KOH und Zurücktitrieren der unverbrauchten Kalilauge bestätigt. Der theoretisch zu erwartende Druckanstieg auf das Doppelte wird etwas überschritten, wie aus der

Tabelle I.

T (°K)	\bar{k} (min ⁻¹)	\bar{k} (sec ⁻¹)
650	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-6}$
673	6,93	$1,15 \cdot 10^{-5}$
688	9,94	1,66
698	$1,98 \cdot 10^{-3}$	3,30
703	2,57	4,28
715	5,91	9,85

Abb. 1 ersichtlich ist. Die Geschwindigkeitskonstanten, nach der ersten Ordnung berechnet, ergeben bis zu 240 Minuten, das ist bis zu einem Umsatz von rund 70%, schöne Konstanz, während sie im weiteren Verlauf der Reaktion ansteigen. Für die weiteren Messungen wurde jeweils nur der Anfang der Reaktion gemessen und nach der ersten Ordnung ausgewertet. In der Tabelle I sind die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Versuchstemperaturen zusammengestellt.⁴

Trägt man den $\log k$ gegen $1/T$ auf, so erhält man nicht eine, sondern zwei Gerade mit einem Schnittpunkt bei 688° K (Abb. 2). Es überwiegt

⁴ Versuchsdaten s. R. Baldt, Dissertation. Innsbruck. 1947.

demnach bei niedrigeren Temperaturen eine mit einer geringeren Aktivierungswärme verlaufende Wandreaktion, während bei Temperaturen über 688° K die Reaktion homogen ist. Die Aktivierungswärmen, aus der Steigung der Geraden berechnet, sind:

$$q_{\text{Wand}} = 28,1 \text{ kcal/Mol,}$$

$$q_{\text{hom.}} = 64,5 \text{ ,, ,, .}$$

Daraus berechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion der Wert von

$$k = 4,97 \cdot 10^{15} \cdot e^{-64 \cdot 500/RT} \text{ (sec}^{-1}\text{).} \quad (2)$$

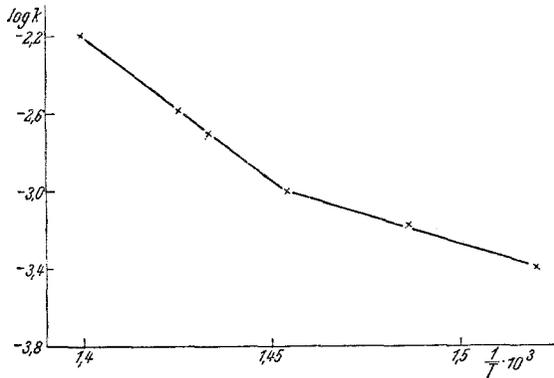


Abb. 2. Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur.

Es wurde nun versucht, den Anteil der Wandreaktion für die Spaltung bei 703° K zu bestimmen, indem Glasröhrchen in das Reaktionsrohr eingebracht und dadurch die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen auf das Zehnfache erhöht wurde. Die Bestimmung gelang nicht, da sich das Vinylchlorid an den Glasröhrchen sofort polymerisierte und damit den Druckanstieg stark verminderte. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten und in Abb. 3 aufgezeichnet.

Tabelle 2.

T	t	p	x	k_1
703	0	156,1		
	60	160,4	4,3	$2,44 \cdot 10^{-4}$
	120	162,7	6,6	2,06
	180	164,2	8,1	1,38
	350	166,6	10,5	1,05

(t = Zeit in Minuten, p = Druck, x = Druckzunahme, k_1 = Geschwindigkeitskonstante in min^{-1} .)

Das Reaktionsrohr und die Glasfüllung waren nach dem Versuch mit einem ziemlich starken weißen Belag von Polymerisat bedeckt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich bei den Versuchen ohne Glasröhrchenfüllung nur sehr wenig Polymerisat bildete, das sich aber nicht im Innern des Reaktionsrohres als weißer Belag, sondern außerhalb des Ofens in Form von kleinen braunen Tröpfchen absetzte. Im Innern des Rohres schied sich nach längerer Dauer des Versuches nur etwas Kohlenstoff ab.

Erfolgt der Zerfall monomolekular, so muß nach unseren Vorstellungen über den Aktivierungsvorgang die Geschwindigkeitskonstante unterhalb eines bestimmten Druckes ihre Konstanz verlieren und absinken. Die

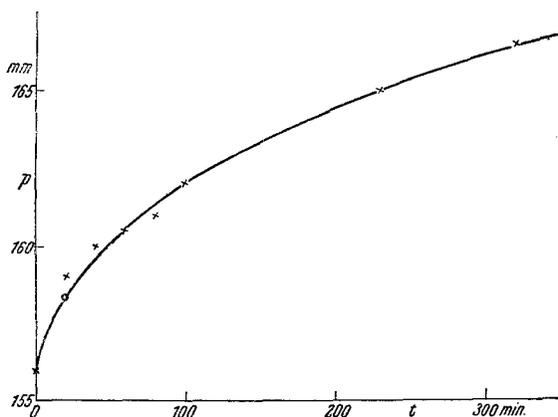


Abb. 3. Änderung des Druckes mit der Zeit bei stark vermehrter Oberfläche ($T=703^{\circ}\text{K}$).

Reaktion wurde daher bei 698°K bei verschiedenen Anfangsdrucken gemessen, die Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle 3.

In der Abb. 4 ist die Geschwindigkeitskonstante gegen den Anfangsdruck aufgetragen, bei etwa 42 mm erreicht sie ihren halben Wert.

Tabelle 3.

Anfangsdruck (mm Hg)	k_1 (min^{-1})
44,2	$1,01 \cdot 10^{-3}$
52,5	1,15
82,5	1,92
163,9	1,98
400,2	1,94

Theoretisch wird der Abfall der Geschwindigkeitskonstanten am einfachsten durch die Theorie von *Lindemann-Hinshelwood* beschrieben.⁵ Danach wird das Gleichgewicht zwischen aktiven und normalen Molekülen durch einen bimolekularen Aktivierungs- und Desaktivierungsprozeß hergestellt, der durch die statistische *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung gegeben ist. Nach der Theorie können die aktivierten Moleküle mit

der gleichen Wahrscheinlichkeit zerfallen, wenn sie nur eine Mindestenergie E besitzen, ganz gleich, um wieviel ihre tatsächliche Energie größer ist als

⁵ *F. A. Lindemann*, Trans. Faraday Soc. **17**, 598 (1922). — *C. N. Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **113**, 230 (1927).

E. Weiter wird angenommen, daß jeder Zusammenstoß eines aktiven mit einem normalen Molekül zur Desaktivierung führt. So lange dieser Zerfall gegenüber der Aktivierung nicht ins Gewicht fällt, erfolgt die Reaktion nach der ersten Ordnung. Es muß jedoch einen bestimmten Druck geben, bei welchem der bimolekulare Prozeß nicht mehr ausreicht, um die für die Gesamtreaktion nötige Anzahl von aktiven Molekülen zu liefern, die Reaktionsgeschwindigkeit fällt dann unterhalb dieses Druckes ab.^{6, 7}

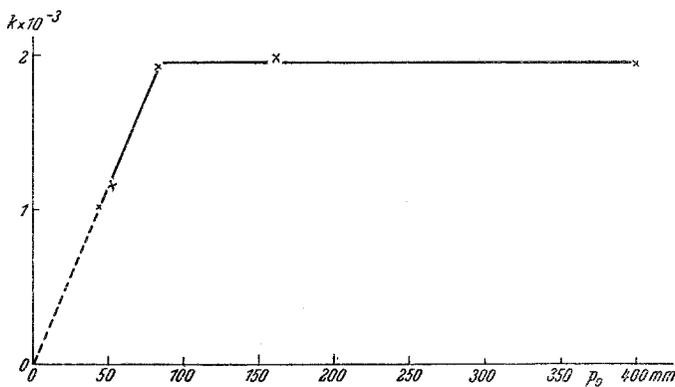


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Anfangsdruck.

Ist k_∞ die Geschwindigkeitskonstante bei hohen Drucken, k die bei tiefen Drucken, p der zu k gehörige Druck, so ist

$$k = \frac{k_\infty}{1 + \beta/p}, \quad (3)$$

wenn

$$\beta = \frac{k_\infty \cdot \Gamma(s/2) \cdot \sqrt{M} \cdot (RT)^{\frac{s-1}{2}} \cdot e^{E_o/RT}}{N_L \cdot 4 \cdot \sqrt{\pi} \cdot d^2 \cdot E_o^2} \quad (4)$$

und

$$E_o = q + \frac{s-2}{2} \cdot RT, \quad (5)$$

worin Γ die Gammafunktion (für ganze Zahlen ist $\Gamma x = (x-1)!$), M das Molekulargewicht, N_L die Loschmidtsche Zahl, q die Aktivierungswärme, d der gaskinetische Durchmesser des Moleküls und s die inneren

⁶ Eine Zusammenfassung dieser und der anderen Theorien über den monomolekularen Zerfall s. *F. Patat*, *Z. Elektrochem.* **42**, 85 (1936), der auch die folgenden Formeln entnommen sind.

⁷ S. auch *H. J. Schumacher*, *Chemische Gasreaktionen*, Kap. VII. Dresden 1938.

Terme des Moleküls (bei *Schumacher* Quadratglieder genannt) sind. k_∞ , p , k und q sind experimentell bestimmbar, d muß in den meisten Fällen abgeschätzt werden. Aus den Gl. (4), (5) und (3) kann man nun die wirksamen Freiheitsgrade berechnen.

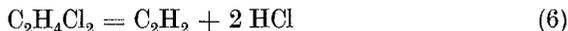
Bei Einsetzen von $q = 64$ kcal/Mol und einem Durchmesser von 5,16 Å für das Äthylenchloridmolekül, wie er sich aus der Summe der Atombestände C—C = 1,56 Å und C—Cl = 1,8 Å ergibt,⁸ errechnen sich 26 Quadratglieder = 13 wirksame Freiheitsgrade, die bei der Berechnung von k nach Gl. (3) zu berücksichtigen sind.

Die Maximalzahl aller Terme eines Moleküls, das aus i Atomen besteht, ist $2 \cdot (3i - 6) + 3$, beim Äthylenchlorid demnach 39. Es trägt also nur ein Teil aller Freiheitsgrade zur Aktivierung bei.⁹ Wie jedoch von *H. Sachsse*¹⁰ ausgeführt wurde, ist die Annahme einer begrenzten Anzahl wirksamer Freiheitsgrade, wie sie von *Hinshelwood* gefordert wird, dann nicht notwendig, wenn nicht jeder Stoß eines aktivierten Moleküls mit einem normalen zur Desaktivierung führt, wenn also die Desaktivierung mit einer Hemmung behaftet ist. Es wird dann die Gl. (4) zu

$$\beta = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{k_\infty \cdot \Gamma(s/2) \cdot \sqrt{\bar{M}} \cdot (RT)^{\frac{s-1}{2}}}{N_L \cdot 4 \cdot \sqrt{\pi} \cdot d^2 \cdot E_0 \cdot \frac{s-2}{2}} \cdot e^{E_0/RT} \quad (4a)$$

wenn α die „Desaktivierungsausbeute“ ist. Bei Einsetzen sämtlicher Freiheitsgrade erhält man dann für das Äthylenchlorid für die Desaktivierungsausbeute $\alpha = 10^{-1,45}$, was etwa in derselben Größenordnung liegt wie die von *Sachsse* berechneten Werte.¹¹ Man kann danach annehmen, daß es sich bei dieser Reaktion tatsächlich nur um eine Hemmung der Desaktivierung handelt und daß sämtliche Freiheitsgrade an der Energieübertragung beteiligt sind.

Die Reaktionsprodukte wurden auf Vorhandensein von Acetylen, welches bei einer eventuellen Spaltung nach



auftreten müßte, geprüft. Dies geschah durch Absaugen über mit *Ilosvay*-Reagens getränkter Glaswolle nach einem Umsatz von etwa 60%. Weiter wurde auf Anwesenheit von freiem Chlor, das bei einer Spaltung nach



zu erwarten wäre, durch Absaugen durch KJ-Stärke-Lösung geprüft. Beide Prüfungen fielen negativ aus.

Über die Möglichkeiten der Zersetzung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ nach den Gl. (1),

⁸ Die Werte sind aus *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen entnommen. ⁹ S. die Tabelle in *F. Patat*, l. c.

¹⁰ *Z. physik. Chem.*, Abt. B **31**, 87 (1936).

¹¹ l. c. Tabelle 5.

(6) und (7) haben *A. Sherman* und *C. E. Sun*¹² sowie *A. Sherman, Quimby* und *Sutherland*¹³ nach der Methode von *Eyring*¹⁴ Berechnungen angestellt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Die Spaltung nach Gl. (7) würde eine Aktivierungsenergie von 80,4 kcal/Mol benötigen, also eine viel höhere als die von uns gefundene, d. h. sie würde erst bei noch höheren Temperaturen einsetzen. Die weiteren Berechnungen lassen den Schluß zu, daß wohl die entsprechenden J- und Br-Derivate in C₂H₄ und Halogen zerfallen, das 1,2-Dichloräthan jedoch nach Gl. (1) zu Vinylchlorid und Salzsäure. Allerdings sei ein Mechanismus mit freien Radikalen „etwas wahrscheinlicher“ als die monomolekulare Reaktion.

Die Prüfung auf Anwesenheit von Reaktionsketten wurde nach der von *Hinshelwood*¹⁵ vorgeschlagenen Methode vorgenommen. Dazu wurde NO in Mengen von 0 bis 17 mm bei einem Anfangsdruck von 160 mm zugesetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit blieb jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Man kann daher annehmen, daß der Zerfall des Äthylenchlorids tatsächlich in monomolekularer Reaktion erfolgt.

Zusammenfassung.

1. Der thermische Zerfall des 1,2-Dichloräthans wurde zwischen 650 und 715° K und bei Drucken von 40 bis 400 mm Hg untersucht.

2. Die Zerfallsreaktion ist monomolekular, bis 680° K heterogen, darüber homogen.

3. Die Aktivierungsenergie für die Wandreaktion ist 28, für die homogene Reaktion 64 kcal/Mol. Für die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion bei hohen Drucken (über 80 mm) ergibt sich ein Wert von

$$k = 4,97 \cdot 10^{15} \cdot e^{-64 \cdot 500/RT} \text{ (sec}^{-1}\text{)}.$$

4. Die Geschwindigkeitskonstante sinkt bei Drucken unter 80 mm Hg ab, zu ihrer Berechnung sind in diesem Gebiet nach *Hinshelwood* 26 Quadratglieder = 13 „wirksame Freiheitsgrade“ zu berücksichtigen. Bei Einsetzen aller möglichen Freiheitsgrade (19) ergibt sich für die Desaktivierungsausbeute der Wert $\alpha = 10^{-1,45}$.

5. Zusatz von NO änderte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Nach *Hinshelwood* kann man daraus auf die Abwesenheit von Reaktionsketten schließen.

Die Anregung zu dieser Arbeit ging von Herrn Prof. Dr. *Franz Patat* aus, dem wir für seine wertvollen Hinweise bei der Durchführung und Auswertung der Versuche auch an dieser Stelle danken möchten.

¹² J. Amer. chem. Soc. **56**, 1096 (1934).

¹³ J. chem. Physics **4**, 732 (1936). ¹⁴ J. Amer. chem. Soc. **53**, 2537 (1931).

¹⁵ *L. A. K. Staveley* und *C. N. Hinshelwood*, J. chem. Soc. London **188**, 812 (1936).