

Über den thermischen Zerfall des Dioxans

Von

PH. GROSS und H. SUESS

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingelangt am 6. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 5. 1936)

Im Folgenden berichten wir über Versuche über die thermische Zersetzung des 1,4 Diäthylendioxyds. Die Untersuchung des thermischen Zerfalls gerade dieses Diäthers wurde durchgeführt, einerseits, weil der thermische Zerfall einer Reihe von Äthern als Beispiel für monomolekularen Reaktionsverlauf im Gasraum gilt, andererseits, weil bei den Reaktionen ringförmiger Verbindungen — bisher nur in einem Beispiel¹ verfolgt — anscheinend gewisse Unterschiede gegenüber der Zersetzung kettenförmiger Moleküle auftreten, die weiter zu verfolgen lohnend schien.

Experimentelles.

Da die Zersetzung des Dioxans unter Druckvermehrung erfolgt, konnte die Geschwindigkeit der Reaktion durch die auftretende Druckänderung gemessen werden². Die Apparatur bestand im Wesentlichen aus einem Zersetzungsgefäß, das in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur angewärmt wurde, und an das ein Manometer und, durch einen Hahn absperrbar, das Vorratsgefäß angeschlossen war.

Ein Liter technisches Dioxan wurde zur Reinigung mit 60 g Natronlauge 12 Stunden gekocht und abdestilliert, dann mit 20 g Natrium 10 Stunden gekocht und fraktioniert, einen Tag über geglühtem Bariumoxyd (20 g) stehen gelassen, abdestilliert und etwa dreiviertel der Gesamtmenge unter Umrühren ausgefroren. Das so gereinigte Dioxan, nochmals über Natrium im Stickstoffstrom destilliert, war optisch rein.

Die Temperatur des elektrisch geheizten Ofens wurde mittels eines Platin-Silber-Thermoelementes bestimmt, dessen Thermokraft durch Kompensation gemessen wurde. Die Eichung erfolgte an Fixpunkten und durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermoelement. Die beiden Eichungen stimmten auf 0,2° überein und änderten sich im Laufe eines halben Jahres nicht.

Die Reaktionsgefäße waren aus Quarz. Eines der beiden Gefäße war mit Quarzröhren gefüllt. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen war bei dem einen Gefäß 13 mal so groß wie bei dem anderen.

¹ C. B. KISTIAKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 399.

² C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London **125** (1924) 393.

Vor Beginn des Versuches wurde die ganze Apparatur (Fig. 1) auf Hochvakuum ausgepumpt. Nach Absperren aller Hähne wurde durch die Hähne (4) und (5) das Puffergas (Stickstoff) eingelassen. Sodann wurde durch Öffnen des Dreiwegehahnes (1) Luft in den Ausgleichskolben (K) bis zu dem richtig gewählten Druck eingelassen. Hierauf wurde durch Öffnen des Hahnes (2) aus dem Gefäß (C),

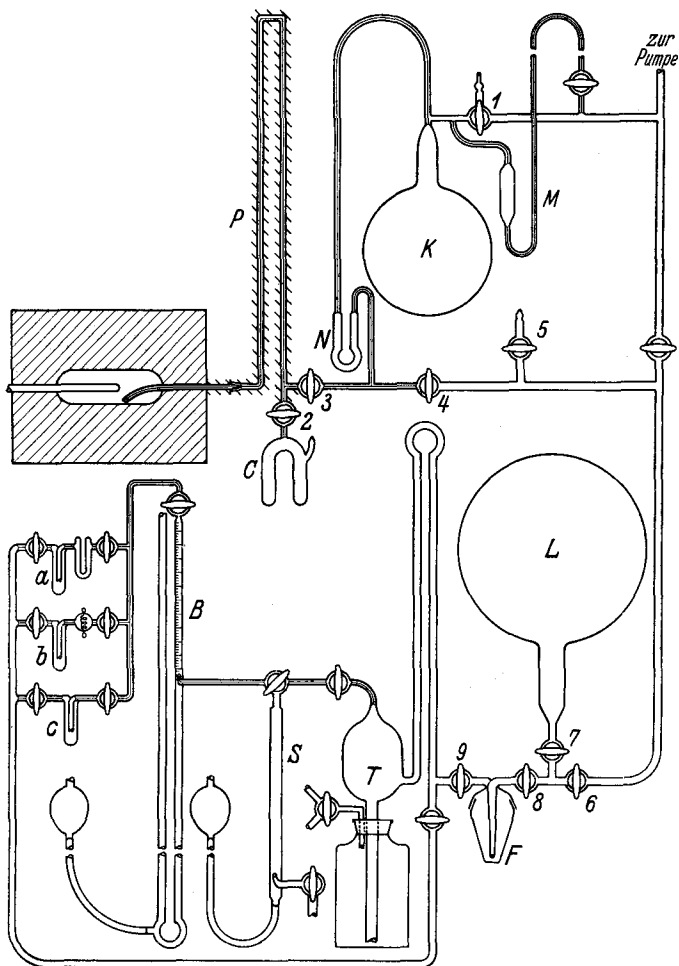


Fig. 1. Versuchsanordnung.

das zur Destillation im Hochvakuum und als Vorratsgefäß diente, Dampf in das Zersetzungsgefäß eingelassen und gleich darauf durch Öffnen des Hahnes (3) die Pufferkapillare (P) mit Puffergas gefüllt. Bei richtig gewähltem Druck der eingefüllten Gase steht dann das Nullmanometer (N) in der Nähe von Null. Nach genauer Einstellung auf Null durch Absaugen oder Zulassen von Luft durch Hahn (1) wird der Druck am Manometer (M) abgelesen und verfolgt.

Zur Analyse der Zersetzungsprodukte wurde nach neuerlichem Auspumpen des Stückes zwischen den Hähnen (5) und (6) und Abschluß gegen die Pumpe das Gas durch Öffnen der Hähne (6) und (7) rasch in den 5-Liter-Kolben (L) gebracht und dann ein Teil des Gases nach Öffnen der Hähne (7) und (8) durch das mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriergefäß (F) mit Hilfe der Töplerpumpe (T) in die Meßburette (B) vom Gesamtinhalt von 12 cm^3 gedrückt. In der Meßburette befinden sich dann Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd. Das Gas wurde zunächst zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlenoxyd mehrmals durch ein mit Jodpentoxyd gefülltes und auf $140\text{--}160^\circ\text{C}$ erhitztes Rohr und durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle (a) geleitet. Sodann wurde das Gasgemisch, dem eine in der Bürette (S) abgemessene Menge Sauerstoff durch den Dreiwegehahn (10) zugefügt worden war, an einer glühenden Platinspirale verbrannt und die Verbrennungsprodukte (Kohlenoxyd und Wasser) in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle (b) kondensiert. Aus dem Volumen des zurückbleibenden Sauerstoffes und der aus der Falle (b), die zu diesem Zweck mit Kohlensäure-Aceton gekühlt wurde, abgepumpten Menge Kohlensäure, welche überdies in der mit feuchter Kalilauge gefüllten Falle (c) für sich zur Absorption gebracht werden konnte, wurde der Gehalt an Methan und Wasserstoff berechnet³. Das Resultat dieser Analyse kann dadurch, daß sich Spuren höherer Kohlenwasserstoffe der Kondensation entzogen hatten, ein wenig gefälscht sein. Sodann wurde die Falle (F) bei geschlossenen Hähnen (8) und (9) zur Polymerisation des Aldehyds angewärmt und nach Kühlung mit Kohlensäure-Aceton die Analyse von Äthylen und Äthan in ganz ähnlicher Weise durchgeführt. Der Formaldehyd konnte schließlich nach Einlassen von Luft durch Abnehmen des Ausfriergefäßes (F) bestimmt werden. Bei genauen Bestimmungen von größeren Mengen Aldehyds empfiehlt es sich, ein wenig Äther in die Falle zu bringen und dem Vorratsgefäß eigens für diese Analyse eine entsprechende Menge des Gasgemisches zu entnehmen. Die Formaldehydbestimmung erfolgte roh kolorimetrisch nach SHRYVER⁴.

Ergebnisse.

Der gemessene Enddruck betrug das 3'1 bis 3'2 fache des Anfangsdruckes. Wird das schädliche Volumen der Apparatur korrekt berücksichtigt, so entspricht dies einer Zunahme des Anfangsdruckes auf das 3'8 fache.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger Analysen bei verschiedenen Versuchstemperaturen angeführt. Die Differenz gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung des Gases ist auf Bildung von Formaldehyd zurückzuführen. Bei einem Versuch, bei dem etwa ein Drittel des Dioxans zersetzt wurde, ergab eine rohe Bestimmung eine Menge von etwa 10% Formaldehyd.

³ Diese Analysenmethode wurde von Dr. PATAT zu anderen Zwecken ausgearbeitet. Eine genaue Beschreibung wird durch ihn selbst erfolgen. Wir danken ihm bestens für seine Angaben und seine wertvolle Unterstützung.

⁴ S. B. SHRYVER, Proc. Roy. Soc. London, B. 82 (1910) 226.

Temperatur	474° C	504° C	534° C	534° C
Anfangsdruck	588 mm	280 mm	307 mm	210 mm
Unersetzt	ca. 50%	0	ca. 10%	ca. 10%
CO	42%	48%	48%	49%
CH ₄	6%	7%	6%	8%
H ₂	18%	22%	21%	19%
C ₂ H ₆	31%	} 23%	} 25%	19%
C ₂ H ₄	3%			5%

Im Wesentlichen zerfällt das Dioxan also nach der Gleichung $C_4H_8O_2 = 2CO + C_2H_6 + H_2$. Dieser Zerfall ist begleitet von einem Zerfall nach der Gleichung $C_4H_8O_2 = 2CO + 2CH_4$.

Wird der Logarithmus der Differenz zwischen Enddruck und jeweiligem Druck gegen die Zeit aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, von der Abweichungen in den meisten Fällen erst bei einem Zerfall von etwa 50%, in einigen wenigen Fällen auch schon früher auftreten. Aus der Neigung dieser Geraden

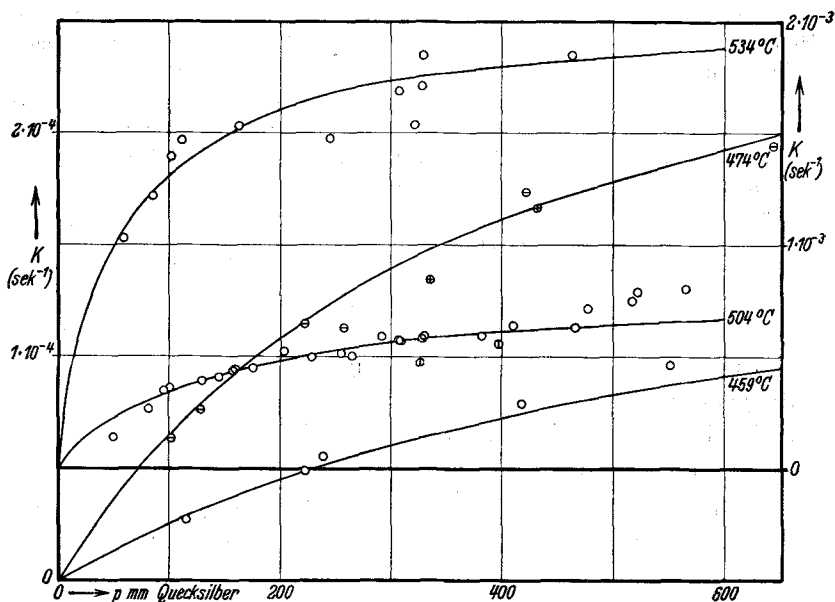


Fig. 2. Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante als Funktion vom Druck bei verschiedenen Temperaturen. ○, ⊕ Messungen im leeren Gefäß, ⊕, ⊕ Messungen im mit Röhren gefüllten Gefäß.

wurden die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Beim Übergang vom leeren Gefäß zu dem mit Quarzröhren gefüllten wurden Konstante erhalten, die etwa 10 bis 20% kleiner waren, wenn von einer zu Beginn (1 bis 2 Minuten) auftretenden starken Beschleunigung des Druckanstieges abgesehen

wurde. Dieser Unterschied kann jedoch durch eine geringfügige Verschiebung in der Temperaturverteilung und durch die Änderung des Verhältnisses des schädlichen Volumens zum Gesamtvolumen hervorgerufen sein. Der Unterschied ist jedenfalls im Vergleich zu der Änderung des Bruches Oberfläche durch Volumen so gering, daß die Reaktion nicht als Oberflächenreaktion angesehen werden kann.

Trägt man die auf die angegebene Art erhaltenen Konstanten erster Ordnung, die sich aus den Versuchen bei den höchsten Temperaturen, welche zuerst durchgeführt wurden, ergaben, gegen den Druck auf, so erhält man das für monomolekulare Reaktionen charakteristische Kurvenbild einer mit sinkendem Druck zuerst allmählich, dann stärker abfallenden Geschwindigkeitskonstanten. Bei den tiefen Temperaturen ist das Bild insofern verschieden, als der dem Druck proportionale Anstieg sich über ein mit fallender Temperatur immer mehr ausgebreitetes Druckbereich erstreckt. In Fig. 2 sind die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gegen den Druck aufgetragen. Der Deutlichkeit halber ist bei den Versuchen bei 459 und 474° C ein zehnfacher Maßstab für die Geschwindigkeitskonstanten gewählt und der Nullpunkt verschoben.

Diskussion der Ergebnisse.

Es wurde zunächst versucht, die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nach einer der vorgeschlagenen Theorien monomolekularer Zerfallsreaktionen auszuwerten⁵. Zu diesem Zwecke wurde $1/K$ gegen $1/p$ aufgetragen, wobei man innerhalb der Fehlergrenzen gerade Linien erhält. Dieser Umstand würde der von HINSHELWOOD vorgeschlagenen Theorie des Druckabfalles an sich entsprechen, das Ergebnis steht aber mit dieser Theorie in Widerspruch, als die Neigung dieser Geraden etwa doppelt so stark temperaturabhängig ist, als zu erwarten wäre. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die folgende empirische Formel verhältnismäßig gut darstellen:

$$K = 3 \cdot 20 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{37650}{RT}\right) / \left[1 + 4 \cdot 95 \cdot 10^{-6} \frac{1}{p} \exp\left(\frac{37650}{RT}\right)\right]$$

R in cal, p in dyn/cm^2 , K in sek^{-1}

⁵ C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. London, A. **113** (1926) 230. — O. K. RICE und H. C. RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **49** (1917) 1617.

Die in Fig. 2 eingezeichneten Kurven entsprechen dieser empirischen Formel, nach der also die Aktivierungswärme im bimolekularen Teil (tiefe Drucke) doppelt so groß ist, wie für hohe Drucke. Es ist nicht gelungen, die Versuchsergebnisse mit der von RICE und RAMSPERGER gegebenen Formel in Übereinstimmung zu bringen.

Man könnte zunächst versucht sein, anzunehmen, daß die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit sich aus der Überlagerung von zwei oder mehreren Reaktionen ergibt, was durch das vorhin gegebene Zerfallschema nahegelegt wird. Eine solche Überlagerung mehrerer simultan verlaufender Reaktionen, die in verschiedenen Druckbereichen druckunabhängig werden, wurde von FLETCHER und HINSHELWOOD⁶ für den Zerfall des Acetaldehyds angenommen. Abgesehen von dem trivialen Fall, daß die beiden Teilreaktionen dieselbe Aktivierungswärme besitzen, müßte aber bei einer solchen Überlagerung die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelte scheinbare Aktivierungswärme mit steigender Temperatur wachsen. Tatsächlich ergibt sich aber aus unseren Versuchen, entsprechend der Gültigkeit der empirischen Formel, eine mit steigender Temperatur fallende scheinbare Aktivierungswärme, so daß diese Erklärung in unserem Falle nicht zutreffen kann. Aber auch HINSHELWOODS Schlußfolgerung im Falle des Acetaldehyds scheint uns deshalb nicht hinreichend begründet zu sein, weil dort bei verschiedenen Aktivierungswärmen der Teilreaktionen die scheinbare Aktivierungswärme temperaturunabhängig gefunden wurde.

Es bleibt noch die Möglichkeit, daß die untersuchte Reaktion nach einem Kettenmechanismus verläuft, wie dies in letzter Zeit insbesondere von HERZFELD und RICE für eine ganze Reihe derartiger Zerfallsreaktionen angenommen wurde⁷. Der Umstand, daß die innere Oberfläche von geringem Einfluß ist, würde der Annahme eines Kettenmechanismus nicht widersprechen, wenn man annimmt, daß Ketten an der Wand entstehen und abgebrochen werden. Bevor wir aber zur Aufstellung eines derartigen Mechanismus übergehen, erscheinen andersartige Versuche (Versuch zur Zündung der Reaktion durch freie Radikale, Nachweis von Radikalen), wie in allen derartigen Fällen notwendig.

⁶ C. J. M. FLETCHER und C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. London, A. **141** (1933) 41

⁷ K. F. HERZFELD und O. K. RICE, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934). Siehe hingegen F. PATAT, Z. physik. Chem. B. **32** (1936) 274 und 294.

Anhang.

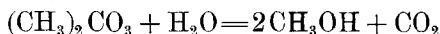
Wir haben in der gleichen Apparatur auch einige Versuche über Reaktionen des Dimethylcarbonats ausgeführt, deren Resultate hier kurz erwähnt werden sollen.

Dimethylcarbonat zerfällt, wie die Analyse zeigt, nach der Gleichung $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3 = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$. Der gemessene Gesamtdruckanstieg steht mit dieser Gleichung in Übereinstimmung. Für die in gleicher Weise wie beim Zerfall des Dioxans ermittelte monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ergibt sich bei 450° C:

Anfangsdruck <i>mm</i> Hg	184	204	229	244
K · 10 ⁴	3·2	3·9	3·9	4·3

Ein fünfter Versuch, der in dem mit Quarzröhren gefüllten Quarzgefäß bei derselben Temperatur durchgeführt wurde, ergab $K = 14·8 · 10^4$ bei 247 *mm* Anfangsdruck. Die Reaktion verläuft also zu einem beträchtlichen Teil als Wandreaktion.

Weiters konnten wir feststellen, daß die Reaktion



im leeren Quarzgefäß bei 305° C nicht mit merkbarer Geschwindigkeit verlief, während ihre Geschwindigkeit in einem mit Glasröhren gefülltem Gefäß bei dieser Temperatur gut zu verfolgen war. Es ergab sich dabei ein Druckanstieg auf etwas mehr als das 1·5 fache. Die Reaktion tritt also wohl ein, ist aber als ausgesprochene Wandreaktion zu betrachten.

Zusammenfassung.

Der thermische Zerfall des Dioxans wurde bei 459°, 474°, 504° und 534° C und bei Drucken zwischen 50 und 600 *mm* Quecksilber untersucht. Aus der Analyse der Reaktionsprodukte folgt, daß die Reaktion im Wesentlichen nach der Gleichung $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ vor sich geht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist praktisch unabhängig von dem Verhältnis Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung kann nach keiner der vorliegenden Theorien für homogene Gasreaktionen erklärt werden. Sie ist mit der empirischen Formel

$$K = 3 \cdot 20 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{37650}{RT}\right) / \left[1 + 4 \cdot 95 \cdot 10^{-6} \frac{1}{p} \exp\left(\frac{37650}{RT}\right)\right]$$

p in dyn/cm^2 K in sek^{-1} R in cal

in guter Übereinstimmung.

Der thermische Zerfall des Dimethylcarbonats verläuft zu einem beträchtlichen Teil, die Reaktion $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$ praktisch vollkommen an der Wand.