

Die Kinetik der Umlagerung der Cis-Trans-Isomeren im Gaszustand (Dritte Mitteilung). Die Umlagerung der Dichloräthylen unter Einwirkung der Gefäßwand und metallischen Katalysatoren.

Von Bunichi TAMAMUSHI.

(Eingegangen am 21. Mai 1942.)

Die Frage über die Homogenität der Umlagerungsreaktion von Cis-Dichloräthylen in Trans-Dichloräthylen bzw. der Gegenreaktion von Trans-Dichloräthylen in Cis-Dichloräthylen im Gaszustand ist in bisherigen Untersuchungen teilweise beantwortet aber quantitativ noch nicht erschöpfend dargelegt worden. R. Büll⁽¹⁾ hat in seiner grundlegenden Arbeit gezeigt, dass die Umlagerungsreaktion von Cis-Dichloräthylen in Trans-Dichloräthylen im Gaszustand von den angesetzten kleinen Glaskugeln, sowie von Platingschnitzeln bei der Temperatur 300°C. kaum katalysiert wird, sodass die Reaktion praktisch als homogen angesehen werden kann, während sich die Gegenreaktion von Trans-Dichloräthylen in Cis-Dichloräthylen auch bei niedrigeren Temperaturen gegen katalytische Einflüsse von Glaswänden als viel empfindlicher erweist. Neuerdings kamen Jones und Taylor⁽²⁾ in ihrer kinetischen Untersuchung der thermischen Isomerisierung von Trans-Dichloräthylen in Cis-Dichloräthylen zur Schlussfolgerung, dass diese Reaktion möglicherweise zu einem gewissen Teil heterogen verläuft, aber doch annähernd als homogen angesehen werden kann, während die Nebenreaktion—die thermische Zersetzungsreaktion—weitgehend empfindlich gegen den Einfluss von der Gefäßwand ist. Als Fortsetzung und Erweiterung unserer Untersuchungen⁽³⁾ über die Kinetik der Umlagerung der Cis-Trans-Isomeren im Gaszustand haben wir nun in der vorliegenden Arbeit die Kinetik der Umlagerung von Cis-Dichloräthylen in Trans-Dichloräthylen sowie der Gegenreaktion von Trans-Dichloräthylen in Cis-Dichloräthylen im Gaszustand unter Einwirkung von der Gefäßwand und metallischen Katalysatoren (Platin-Netz, Platingschwarz) untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen in Bezug auf die Frage der Homogenität der genannten Reaktionen quantitative Angaben darbieten.

Die kinetischen Messungen wurden hier bei einer tieferen Temperatur, nämlich, bei 200°C. bzw. 180°C. durchgeführt, wodurch man die Möglichkeit bekam, die Pyrolyse der Reaktionsteilnehmer auszuschliessen. Zur kinetischen Messung wurde die statische Methode angewandt, worüber die vorhergehende Mitteilung berichtet hat. Das Reaktionsgefäß von

(1) L. Ebert und R. Büll, *Z. physik. Chem.*, A **152** (1931), 451; R. Büll, Dissertation. Würzburg, 1936.

(2) J. L. Jones und R. L. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940), 3480.

(3) B. Tamamushi und H. Akiyama, *Z. Elektrochem.*, **45** (1939), 72; B. Tamamushi, H. Akiyama und K. Ishii, ebenda, **47** (1941), 340.

Terexglas betrug etwa 1 oder 2 Liter Inhalt, einmal ohne und ein anderermal mit vielen Glasröhren oder mit einem Platin-Netz oder mit einer kleinen Menge von Platinschwarz. Ein Gefäß mit innerlich versilberter Wand wurde auch zur Messung verwendet. Der Druck des reagierenden Stoffes im Reaktionsgefäß wurde gleich etwa 30 mm. bzw. 40 mm. Hg. gesetzt.

Das zur Untersuchung verwendete Material wurde folgenderweise hergestellt: Cis- und Trans-Dichloräthylen wurden aus Dichloräthylen des Handels (Präparat von Schering-Kahlbaum) durch wiederholte Fraktionierung mittels einer Youngschen Kolonne dargestellt. Die getrennten Fraktionen hatten folgende physikalische Konstanten.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der isomeren Dichloräthylen.

	Trans-Isomer	Cis-Isomer
Siedepunkt	48-49° (752 mm.)	59.5 60.1° (760 mm.)
Dichte d_4^{25}	1.1187	1.1417
Brechungsindex n_D^{25} . . .	1.44316	1.44607
Dipolmoment	0.77×10^{-18}	1.81×10^{-18}

Das Platinschwarz wurde nach der Methode von Ramsay, Mond und Shields⁽⁴⁾ hergestellt, dessen Aktivität man im voraus mit Hilfe der Hydrierungsreaktion von Benzol in Zyklohexan festgestellt hatte.

Das verwendete Platin-Netz hatte eine Dimension von 56.26 cm.² und das Oberfläche-Volum-Verhältnis von dem von Glasröhren freien Gefäß und von dem mit Glasröhren gefüllten war 0.364 cm.⁻¹ bzw. 9.96 cm.⁻¹

Das Reaktionsprodukt wurde nach der Reaktionszeit in einer mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Ampoule mittels Kohlendioxyd-Toluol-Gemisch möglichst rasch kondensiert und dann auf den Gehalt von Cis- oder Trans-Verbindung hin analysiert, indem man hierzu die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der benzoligen Lösungen anwendete. Die Standard-Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante (abgekürzt DK) und den Zusammensetzungen ist schon in unserer vorhergehenden Mitteilung⁽⁵⁾ angegeben worden.

Die untersuchten Reaktionen: Cis \rightarrow Trans sowie Trans \rightarrow Cis erreichen ein bestimmtes Gleichgewicht und zwar bei der hier gewährten Temperatur, nämlich bei 200°C. langsam nach mehr als 50 Stunden. Die Gleichgewichtslage konnte man nach den bisherigen Angaben wie unten annähernd abschätzen. Die Geschwindigkeitskonstante k (Cis \rightarrow Trans) bzw. k' (Trans \rightarrow Cis) hat man demgemäß mit Hilfe der folgenden Gleichungen:

$$k = \frac{K}{t(1+K)} \ln \left[\frac{100}{100 - \left(1 + \frac{1}{K}\right)c'} \right]$$

$$k' = \frac{K'}{t(1+K')} \ln \left[\frac{100}{100 - \left(1 + \frac{1}{K'}\right)c} \right]$$

(4) W. Ramsay, L. Mond und J. Shields, *Phil. Trans.*, **186** A (1895), 661.

(5) *loc. cit.* (3).

berechnet, wobei t die Reaktionszeit, K bzw. K' die Gleichgewichtskonstante ($K = \text{Trans}_{\infty}/\text{Cis}_{\infty}$, $K' = \text{Cis}_{\infty}/\text{Trans}_{\infty}$), und c (%-Cis) bzw. c' (%-Trans) das Gewichtsprozent des entstandenen Reaktionsproduktes bedeutet. Hierbei wurde natürlich angenommen, dass die beiden $\text{Cis} \rightarrow \text{Trans}$ und $\text{Trans} \rightarrow \text{Cis}$ Reaktionen unimolekular verlaufen.

Nach den Angaben unserer vorhergehenden Untersuchung wird die Gleichgewichtslage bei 200°C. als etwa 60%-Cis-Verbindung ermittelt, während sie nach den neuen genaueren Angaben von Wood und Stevenson⁽⁶⁾ als 63.38%-Cis bei 185°C. und 62.2%-Cis bei 215°C. festgelegt ist. Wir haben demnach hierfür einen wahrscheinlichen Wert 62%-Cis dementsprechend $K=38/62$ bzw. $K'=62/38$ bei 200°C. angenommen. Die Ergebnisse der Messungen werden in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 2. Die Kinetik der Reaktion: $\text{Cis} \rightarrow \text{Trans}$ bei 200°C.

Versuchs-Nr.	Zeit in Stunden	Druck des Substrates (mm.)	DK	Reaktionsprodukt (%-Trans)	$k \cdot 10^6 \text{ sek.}^{-1}$
<i>Im Gefäß ohne Katalysator.</i>					
70'	3	29	2.496	8.0	7.88
71'	5	29	2.490	11.0	7.22
72'	9	29	2.478	16.5	6.68
20	3	40	2.495	8.5	8.91
19	5	40	2.485	13.0	8.84
					(8.07)
<i>Im Gefäß mit Glasröhren.</i>					
60	3	40	2.500	7.5	7.75
59	5	40	2.485	13.0	8.84
61	9	29	2.473	18.6	7.89
					(8.16)
<i>Im Gefäß mit Platin-Netz.</i>					
10	4	40	2.491	11.0	9.02
12	6	40	2.485	13.0	7.37
11	8	40	2.473	18.6	8.87
14	10	40	2.469	21.4	8.74
					(8.50)
<i>Im Gefäß mit versilberter Wand.</i>					
40	2	40	2.502	5.8	8.00
38	4	40	2.493	9.4	7.50
41	6	40	2.485	14.0	7.54
					(7.68)
<i>Im Gefäß mit Platinschwarz (bei 180°C).</i>					
82	1	40	2.483	13.9	48.1
84	2	40	2.480	15.8	28.4
83	3	40	2.475	18.5*	23.5
					(33.3)
<i>Im Gefäß mit Platinschwarz (bei 200°C).</i>					
81	1/2	40	2.478	16.0*	123
80	4	40	2.430	39.0*	—

* Es trat dabei die Pyrolyse hervor.

Tabelle 3. Die Kinetik der Reaktion: Trans \rightarrow Cis bei 200°C.

Versuchs-Nr.	Zeit in Stunden	Druck des Substrates (mm.)	DK	Reaktionsprodukt (%-Cis)	$k \cdot 10^6$ sek. $^{-1}$
<i>Im Gefäß ohne Katalysator.</i>					
85'	10	27	2.351	24.5	8.66
83'	24	27	2.382	39.0	7.11
84'	50	28	2.425	59.0	10.33
1	2	40	2.314	6.5	9.54
3	4	40	2.323	11.0	8.41
2	6	40	2.332	14.8	7.83
					(8.84)
<i>Im Gefäß mit Glasröhrchen.</i>					
5	2	40	2.312	5.5	8.00
7	4	40	2.323	11.0	8.41
6	6	40	2.340	18.5	10.16
8	8	40	2.343	20.3	8.54
					(8.78)
<i>Im Gefäß mit Platin-Netz.</i>					
13	2	40	2.314	5.5	8.00
17	4	40	2.332	14.8	11.8
16	6	40	2.340	18.5	10.16
15	8	40	2.347	22.1	9.49
18	10	40	2.360	27.8	10.5
					(9.99)
<i>Im Gefäß mit versilberter Wand.</i>					
49	2	40	2.316	7.5	11.1
46	6	40	2.341	19.4	10.8
47	8	40	2.355	25.9	11.6
48	10	40	2.351	24.2	8.5
					(10.5)
<i>Im Gefäß mit Platinschwarz (bei 180°C).</i>					
88	1/2	40	2.326	12.0*	74
86	1	40	2.371	33.2*	132
87	2	40	2.408	50.8*	148
					(118)

* Es trat dabei die Pyrolyse hervor.

In Anbetracht dessen, dass man bei der Analyse des Reaktionsproduktes einen merklichen experimentellen Fehler nicht umgehen kann, so schwanken die k -Werte mehr oder weniger in einer Messungsreihe. Die Genauigkeit des Experiments könnte doch noch erhöht werden, es mangelte uns aber leider das Versuchsmaterial um den Versuch zu wiederholen.

Vergleicht man nun die oben erhaltenen k -Werte (Mittelwerte in jeder Messungsreihe) in den verschiedenen Messungsreihen miteinander, indem man den möglichen experimentellen Fehler in Betracht zieht, so muss man schliessen, dass die Reaktion: Cis-Verbindung \rightarrow Trans-Verbindung durch die Einfüllung von Glasröhrchen oder durch die Versilberung der Gefäßwand praktisch kaum beeinflusst wird, sodass die Reaktion als genügend homogen angesehen werden kann. Die katalytische Einwirkung vom Platin-Netz ist auch unbemerkbar, dagegen ist die Ein-

wirkung von aktivem Platinschwarz ganz bedeutend. Beim Zusatz von Platinschwarz tritt ausserdem die thermische Zersetzungreaktion sogar bei der untersuchten Temperatur 200°C. hervor, was man durch die plötzliche Druckerhöhung im Reaktionsgefäß oder durch die Feststellung von entstandenem HCl im Reaktionsprodukt erkennen konnte. Bei 180°C. trat die Nebenreaktion in geringerem Masse auch bei Vorhandensein von Platinschwarz hervor.

Aus Tabelle 3 sieht man, dass auch die Reaktion: Trans-Verbindung → Cis-Verbindung unter Zusatz von Glasröhrchen nicht merklich beeinflusst wird, sodass man sie auch praktisch als homogen betrachten kann.

Diese letzte Reaktion scheint allerdings nach den oben erhaltenen Angaben gegen Platin sowie gegen Silberwand einigermassen empfindlich zu sein; ihre katalytische Einwirkung ist aber noch nicht sicher festzustellen. Die katalytische Wirkung von Platinschwarz ist auch in diesem Fall sehr bedeutend und zwar tritt die Zersetzungreaktion schon bei 180°C. sogar auch in kürzerer Reaktionszeit hervor. Es ist also wahrscheinlich, dass der Isomerisierungsprozess an sich auch in diesem Fall praktisch genügend homogen ist, während die Nebenreaktion durch die Gefäßwand oder metallische Katalysatoren weitgehend katalysiert wird⁽⁷⁾.

Zusammenfassung.

Die Umlagerungsreaktion von Cis-Dichloräthylen in Trans-Dichloräthylen und ihre Gegenreaktion wurden unter Einwirkung von der Gefäßwand sowie von metallischen Katalysatoren im Gaszustand bei 200°C. kinetisch untersucht.

Es wurde festgestellt, dass sowohl die Reaktion von Cis-Verbindung in Trans-Verbindung als auch die Reaktion von Trans-Verbindung in Cis-Verbindung durch die Einfüllung von Glasröhrchen oder einem Platin-Netz in Reaktionsgefäß sowie durch die Versilberung von der Gefäßwand nicht merklich beeinflusst werden, woraufhin diese beiden Reaktionen praktisch als homogen betrachtet werden können.

Durch aktives Platinschwarz werden die beiden Umlagerungsreaktionen weitgehend katalysiert, wobei gleichzeitig die thermische Zersetzung der Reaktionsteilnehmer als Nebenreaktion stattfindet. In der Reaktion von Trans-Dichloräthylen in Cis-Dichloräthylen ist diese Nebenreaktion besonders empfindlich gegen den Katalysator.

Das Experiment in dieser Untersuchung wurde unter eifriger Mitwirkung von Herrn H. Akiyama und später von Herrn K. Ishii durchgeführt, den beiden Herren ich hier meinen warmen Dank aussprechen möchte. Herrn Prof. Dr. J. Horiuti (Sapporo) bin ich für seine wertvollen Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Es sei auch an dieser Stelle dem Nippon Gakujitsu Shinkokai für die Stipendien aufs wärmste gedankt.

Tokyo, Itabasiku.
Musashi Hochschule, Nedzu Chemisches Laboratorium.

(7) Vergl. Jones u. Taylor, *loc. cit.* (2).