

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

73. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1025—1134 — 2. Oktober

## 164. Kurt Rengert und Hans-Joachim Schumacher: Die Reaktionen zwischen Monovinylacetylen und Chlor und Monovinylacetylen und Brom\*).

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. August 1940.)

Im Verlaufe von systematischen Untersuchungen über die Reaktionen des Monovinylacetylen (im folgenden mit M.V.A. bezeichnet) hatte es sich für uns als notwendig erwiesen, genaue Kenntnisse über die verschiedenen Gasreaktionen zwischen M.V.A. und Chlor bzw. M.V.A. und Brom und ihre Kinetik zu erhalten. Im folgenden soll über die Untersuchungen berichtet werden.

### Die photochemische Reaktion.

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß M.V.A. und Chlor bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von etwa 200 mm Hg beim Belichten mit meßbarer Geschwindigkeit unter Druckabnahme reagieren. Die Reaktion konnte also manometrisch verfolgt werden.

Es wurde dementsprechend zunächst versucht, die photochemische Reaktion des M.V.A. mit Chlor und mit Brom zu untersuchen.

**Die Apparatur:** In Abbild. 1 ist die für die Untersuchung verwendete Apparatur schematisch dargestellt.

Als Reaktionsgefäß R diente ein cylindrisches Gefäß aus Normalglas mit runden Böden<sup>1)</sup> und einem Inhalt von 1260 ccm. Es befand sich in einem elektrisch geheizten, wärmeisolierten Aluminiumofen E, dessen Temperatur ohne Regulator auf  $\pm 1^\circ$  konstant gehalten werden konnte. Zur Messung der Druckänderungen diente ein Quarzspiralanometer M, das als Nullinstrument verwendet wurde, in Verbindung mit einem Quecksilber-Manometer. Das Reaktionsgefäß stand über eine Anzahl Bodenstein-Ventile V mit den Vorratsgefäßen der zur Verwendung gelangenden Substanzen und der Hochvakuum-pumpe in Verbindung. Belichtet wurde mit einer Quarzquecksilberlampe, die in end-on Stellung brannte, und aus deren Licht mit Hilfe von Linsen, Blenden und den Filtern BG 12 und GG 3 (Schott u. Gen. Jena) ein schwach konvergentes Lichtbündel der Wellenlänge 436 m $\mu$  ausgesondert wurde.

**Die verwendeten Gase:** Das verwendete Monovinylacetylen war zum Teil bei den Arbeiten von H. Schmitz und H.-J. Schumacher<sup>2)</sup> angefallen, zum

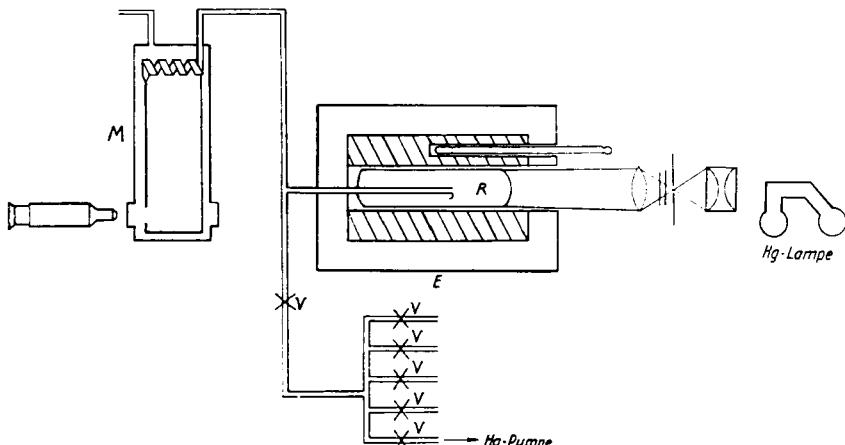
\* ) Dissertat. K. Rengert, Frankfurt a. M. 1940 (D 30).

<sup>1)</sup> Da die Quantenausbeute der Reaktionen zunächst nicht gemessen werden sollte, störten die runden Böden und die nicht definierte Lichtintensität nicht.

<sup>2)</sup> Ztschr. Elektrochem. 45, 503—517 [1939].

Teil wurde es uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.- Höchst, zur Verfügung gestellt. Es wurde, durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Hochvakuum zwischen  $-80^\circ$  und  $-110^\circ$  gereinigt und mit flüssiger Luft gekühlt, in einer Falle aufbewahrt.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und im Hochvakuum bei tiefen Temperaturen mehrmals fraktionsdestilliert.



Abbild. 1.

Das Brom wurde unter dauerndem Abpumpen der flüchtigen Verunreinigungen mehrmals zwischen  $-10^\circ$  und  $-78^\circ$  über Phosphorpentooxyd destilliert.

Der als Zusatzgas verwendete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, mit Schwefelsäure getrocknet, zur Entfernung des beigemischten Sauerstoffs über erhitztes Kupfer und zum Schluß durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Sauerstoff und Wasserstoff wurden elektrolytisch aus 30-proz. Kalilauge erzeugt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.

**Die Versuche:** Es wurde eine Reihe von Versuchen mit Brom und mit Chlor bei Temperaturen zwischen  $60^\circ$  und  $150^\circ$  und Gesamtdrucken bis zu etwa 100 mm Hg ausgeführt.

Hierbei sollte zunächst festgestellt werden, ob das reine M.V.A. bei den angewandten Temperaturen und Drucken polymerisierte. Eine Polymerisation fand auch bei  $150^\circ$  und einem M.V.A.-Druck von 150 mm Hg<sup>3)</sup>, selbst bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 436 m  $\mu$ , innerhalb der beobachteten Zeiten von etwa 30 Min. nicht statt.

Um zu prüfen, ob bei den nun folgenden Versuchen mit Halogenen eine Substitution eingetreten war, wurde das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren und sein Halogen- bzw. Säuregehalt nach Zugabe von Jodid und Jodat-Lösung durch Titration mit Thiosulfatlösung festgestellt. Es wurden stets nur sehr geringe Mengen Säure gefunden. Da die Reaktionsprodukte Hydrolyse erleiden können, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch die geringen Mengen gefundener Säure auf diese Weise entstanden sind. Auf jeden Fall kann mit Sicherheit

<sup>3)</sup> S. a. H.-J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1938, S. 305.

gesagt werden, daß eine Substitution, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringen Maße eintritt.

Es zeigte sich nun sowohl bei der Reaktion zwischen M.V.A. und Chlor als auch bei der Reaktion mit Brom, daß bereits bei  $60^\circ$  eine merkliche, mit steigender Temperatur stark zunehmende Dunkelreaktion einsetzte (Versuche Nr. 4 und 7).

In diesen und allen folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in  $^\circ\text{C}$ ; M. V. A.,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  usw. die Drucke der betreffenden Gase zu Beginn des Versuches in mm Hg bei Versuchstemperatur,  $\Delta t$  die Belichtungs- bzw. Ablezezeiten in Minuten,  $\Sigma \Delta t$  ihre Summe,  $\Delta p$  die Druckabnahme in mm Hg innerhalb von  $\Delta t$ ,  $\Sigma \Delta p$  die Summe der Druckabnahmen,  $\Delta p/\Delta t$  die Druckabnahme in mm Hg je Minute.

Nr. 4.  $T = 68^\circ$ ;

M.V.A. = 40.0 mm;  $\text{Cl}_2$  = 40.0 mm.

Nr. 7.  $T = 56^\circ$ ;

M.V.A. = 21.7 mm;  $\text{Cl}_2$  = 41.2 mm.

$\Delta t$	$\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta t$	$\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
4 Dunkel .....	0.8	0.20	3 Dunkel .....	0.0	0.0
2 Licht .....	2.9	1.45	3 Licht .....	5.6	1.86
4 Dunkel .....	0.9	0.22	4 Dunkel .....	0.5	0.12
2 Licht .....	2.8	1.40	4 Licht .....	4.3	1.08
4 Dunkel .....	1.0	0.25	3 Dunkel .....	0.3	0.10
2 Licht .....	2.7	1.35	4 Licht .....	4.2	1.05

Die Lichtversuche hätten also bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden müssen. Dies scheiterte jedoch daran, daß sich störende Kondensationserscheinungen der Reaktionsprodukte bemerkbar machten.

Aus den Versuchen ließ sich ferner entnehmen, daß bei der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und M.V.A. die Anlagerung des Halogens bis zur Aufnahme von 3 Mol. Chlor auf 1 Mol. M.V.A. führt, und daß die Geschwindigkeiten der einzelnen Stufen nur wenig voneinander verschieden sind. Es ist daher schwierig, über die Kinetik der Teilreaktionen genauere Aussagen zu machen.

Der Dampfdruck der Brom-Reaktionsprodukte ist noch wesentlich niedriger als der der entsprechenden Chlor-Reaktionsprodukte. Außerdem löst das kondensierte Brom-Reaktionsprodukt große Mengen Brom. Der Druck nahm oft schon während des Einlassens von Brom infolge der starken, zum Teil in flüssiger Phase vor sich gehenden Reaktion ab.

Die vorstehenden Gründe lassen eine Untersuchung der Kinetik der photochemischen Reaktionen zwischen M.V.A. und Chlor bzw. Brom als wenig Erfolg versprechend ansehen. Infolgedessen wurde auch von weiteren Versuchen dieser Art Abstand genommen und lediglich die thermische Reaktion genauer untersucht.

#### Die thermische Reaktion zwischen Monovinylacetylen und Brom.

Um die bei dieser Reaktion auftretenden Reaktionsprodukte kennenzulernen, wurden zunächst größere Mengen des Bromproduktes bei  $80^\circ$  auf thermischem Wege dargestellt. Es war hierbei stets Brom im Überschuß zugegen, also  $\text{Br}_2:\text{M.V.A.} > 3:1$ .

Die erhaltenen Produkte wurden im Vak. destilliert, wobei die Hauptmenge bei einem Druck von 20 mm Hg zwischen 172° und 180° überging. Es war eine gelbliche Flüssigkeit.

$C_4H_4Br_2$ . Ber. Br 75.0; Mol.-Gew. 211.8;  $C_4H_4Br_4$ . Ber. Br 86.0; Mol.-Gew. 371.6;  $C_4H_4Br_6$ . Ber. Br 90.1; Mol.-Gew. 531.5.

Gef. (Carius) Br 85.8; Mol.-Gew. 366 (Rast).

Das Reaktionsprodukt war hiernach ein Stoff der Bruttoformel  $C_4H_4Br_4$ .

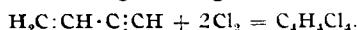
Da bei der Darstellung immer ein Überschuß von Brom vorhanden war, ergibt sich also, daß selbst bei Bromüberschuß die thermische Reaktion zwischen M.V.A. und Brom nur bis zur Aufnahme von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. M.V.A. verläuft. Das analoge Ergebnis konnte später für die thermische Reaktion des M.V.A. mit Chlor nachgewiesen werden.

Da der Dampfdruck des Brom-Reaktionsproduktes nur gering und bei höheren Temperaturen, wie Versuche ergaben, die Reaktionsgeschwindigkeit für unsere Meßmethode zu groß war, wurde die Kinetik der Reaktion zwischen Brom und M.V.A. und das Brom-Reaktionsprodukt nicht weiter untersucht.

### Die thermische Reaktion zwischen Monovinylacetylen und Chlor.

Die Reaktionsprodukte: Da in der Literatur keine Hinweise über die bei der direkten Reaktion zwischen Chlor und M.V.A. entstehenden Reaktionsprodukte gefunden werden konnten, wurden diese thermisch dargestellt und näher untersucht.

Die thermische Reaktion verläuft nach unseren Untersuchungen bei Chlorüberschuß nach der Bruttogleichung



Es werden also thermisch im günstigsten Falle 2 Mol. Chlor auf 1 Mol. M.V.A. aufgenommen.

Es war daher anzunehmen, daß man bei der Chlorierung mindestens zwei verschiedenen stark chlorierte Reaktionsprodukte erhalten würde. Naturgemäß ist der Anteil der einzelnen Produkte abhängig vom Verhältnis der M.V.A.- zur Chlor-Konzentration. Einen größeren Anteil der schwächer chlorierten Substanz kann man, bei vollständiger Reaktion, nur mit einem großen M.V.A.-Überschuß erhalten. Bei der Herstellung der Reaktionsprodukte wurden daher, je nach dem gerade gewünschten Anteil, die M.V.A.- und Chlor-Drücke variiert.

Um größere Mengen der Produkte zu erhalten, wurde die Darstellung in einem besonderen Apparat mit einem heizbaren Reaktionsgefäß von etwa 7 l Inhalt vorgenommen, das über ein Ablaufrohr mit einer ungeheizten Falle in Verbindung stand, in der sich die kondensierten Reaktionsprodukte sammeln konnten. Zur Trennung wurden diese im Vak. destilliert.

Als erste Fraktion ging bei 40 mm Hg zwischen 35 und 40° eine farblose Flüssigkeit über. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation mit einer Widmer-Spirale zeigte sie bei 40 mm Hg einen konstanten Siedepunkt von 35°. Zur Charakterisierung wurden Molekulargewicht, Dichte, Brechungsindex, Molekularrefraktion, Dipolmoment und Dampfdruck bestimmt.

Wie die Untersuchung ergab, war diese Substanz ein Dichlorbutadien.  $d_4^{20}$  1.1991;  $n_D^{20}$  1.496.

## Molekularbestimmung nach Rast:

 $C_4H_4Cl_2$ . Ber. Mol.-Gew. 123, Mol.-Refr. 29,47.Gef. „ „ 121, „ „ 29,98, Dipolmoment  $\mu = 1.12 \times 10^{-18}$  e. s. E.

Das untersuchte Produkt lässt sich sehr leicht zu einer zähen, gummiartigen Masse polymerisieren. Licht und Wärme beschleunigen die Polymerisation.

Bei einer Temperatur des Reaktionsgefäßes von etwa 120° und einem Überschuss von M.V.A. (120 mm M.V.A.; 40 mm Cl<sub>2</sub>) betrug der Anteil des Dichlorbutadiens etwa 45% des Bruttoreaktionsproduktes. Außer dieser Verbindung waren im Bruttoreaktionsprodukt noch einige Prozente anderer Stoffe enthalten, die sich bei einem Druck von 40 mm Hg zwischen 40° und 50° aus diesem herausdestillieren ließen. Es waren farblose Flüssigkeiten von der gleichen Bruttoformel ( $C_4H_4Cl_2$ ) und dem gleichen Molekulargewicht. Ihre Siedepunkte waren nur um wenige Grade verschieden. Sie ließen sich daher nur schwer trennen.

Eine weitere Fraktion wurde zwischen 90° und 110° bei einem Druck von 25 mm Hg erhalten. Farbloses stark riechendes Öl. d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.473; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.514.

 $C_4H_4Cl_4$ . Ber. Mol.-Gew. 193,8, Mol.-Refr. 39,4.

Gef. „ „ 193 „ „ 39,55.

Demnach ist diese Fraktion ein Stoff der Bruttoformel  $C_4H_4Cl_4$ .

Versuche zur Konstitutionsermittlung des  $C_4H_4Cl_4$  brachten bisher keinen vollen Erfolg. Es gelang nicht, das Ozonid herzustellen. Die Substanz ließ sich dagegen durch Permanganat spalten. Man erhielt hierbei geringe Mengen eines krystallisierten Produktes und eine Flüssigkeit. Die Flüssigkeit erwies sich als Essigsäure. Die krystallisierte weiße Substanz schmolz, aus Äther unkristallisiert, bei 101—102° und siedete bei etwa 150°. Sie löste sich in Wasser und reagierte sauer. Ihre Zusammensetzung konnte noch nicht ermittelt werden.

Sehr wahrscheinlich war diese Fraktion ( $C_4H_4Cl_4$ ) ebenfalls keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von isomeren Tetrachlorbutenen.

In dem Reaktionsprodukt waren außerdem noch höher siedende Stoffe vorhanden, die sich durch einfache Vakuumdestillation nicht trennen ließen. Der Siedepunkt stieg bei einem Druck von 25 mm Hg von etwa 120° kontinuierlich weiter an.

Wurde das Reaktionsgefäß nicht geheizt, so bildeten diese hoch siedenden Anteile die Hauptmenge des Reaktionsproduktes. Bei der Destillation eines bei Zimmertemperatur hergestellten Reaktionsproduktes stieg nach Abtrennung der leicht siedenden Stoffe der Siedepunkt der noch destillierbaren Anteile bei einem Druck von 20—25 mm Hg kontinuierlich von 100° bis auf 170°. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben für die zwischen 110° und 120° übergehende Fraktion das Mol.-Gew. 218; für die Fraktion zwischen 150° und 170° das Mol.-Gew. 276. Alle Fraktionen entfärbten Permanganatlösung und waren demnach noch ungesättigt. Es dürfte sich bei diesen Verbindungen um durch Reaktion in flüssiger Phase entstandene Polymere gehandelt haben. Bei Reaktionsprodukten, die in dem später beschriebenen

Apparat, bei dem alle Teile geheizt waren, hergestellt wurden, war der Anteil der höher siedenden Stoffe gering.

Bei den Destillationen blieb bis zu einem Drittel des Bruttoreaktionsproduktes als nicht mehr destillierbarer Teer zurück.

### Die thermischen Versuche.

**Apparatur:** Für die folgenden thermischen Versuche wurde der im Abbild. 1 skizzierte Apparat abgeändert. Um Kondensation der Reaktionsprodukte zu vermeiden, mußten das Reaktionsgefäß, die Zuleitungen, das Manometer und die abschließenden Ventile geheizt werden.

Der elektrische Ofen wurde durch einen Thermostaten ersetzt, dessen Flüssigkeit elektrisch geheizt und geröhrt wurde. Die Temperatur ließ sich mit Hilfe eines Regulators auf  $\pm 1/10^{\circ}$  konstant halten. Als Reaktionsgefäß diente ein einfaches, zylindrisches Gefäß aus Normalglas mit einem Durchmesser von 6 cm und einem Inhalt von 280 ccm. Zur Druckmessung wurde ein ganz aus Quarz bestehendes heizbares Spiralmanometer, wie es von K. L. Müller und H.-J. Schumacher<sup>4)</sup> beschrieben worden ist, benutzt. Es stand über ein Quarz-Glas-Verbindungsstück und eine heizbare Capillarleitung mit dem Reaktionsgefäß in Verbindung. Ebenfalls heizbar waren das Reaktionsgefäßventil, ein weiteres Bodenstein-Ventil, das über eine Schliffalfe direkt zur Pumpleitung führte, und die Capillarzuleitungen der beiden Ventile zum Reaktionsgefäß. Über das geheizte zweite Ventil konnten die Reaktionsprodukte abgepumpt und in der dicht angeschlossenen Schliffalfe in flüssiger Luft ausgefroren werden. Dies erwies sich als notwendig, da die Reaktionsprodukte wegen ihres niedrigen Dampfdruckes nur schwer aus der kalten Pumpleitung zu entfernen waren.

Das schädliche Volumen war zu vernachlässigen. Die Temperatur der Zuleitungen des Manometers und der Ventile wurde der Temperatur des Reaktionsgefäßes nach Möglichkeit angeglichen.

Die verwendeten Gase waren die gleichen wie vorher beschrieben.

**Die Messungen:** Es wurde eine große Anzahl von Versuchen bei Temperaturen zwischen 100° und 135°, M.V.A.-Drucken bis zu 615 mm und Chlordrucken bis zu 116 mm Hg ausgeführt. Es wurden ferner Fremdgase ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) zugesetzt und das Verhältnis von Oberfläche/Volumen des Reaktionsgefäßes geändert.

Das Einfüllen der Gase ging so vor sich, daß zunächst bei vorher am Quecksilbermanometer eingestelltem Druck der eine Partner eingelassen, dann die Leitung bis zum Reaktionsgefäßventil ausgepumpt und danach, bei wieder vorher eingestelltem Druck, möglichst schnell der zweite Reaktionspartner eingefüllt wurde. Die Einfüllzeiten des zweiten Gases betrugen nur 5 bis 15 Sekunden. Berücksichtigt man ferner, daß die Reaktion über eine Induktionsperiode verläuft, deren Dauer je nach den Bedingungen zwischen  $1/2$  und 10 Min. beträgt, so kann durch Reaktion während der Einlaßzeit kein wesentlicher Fehler entstehen. Fehler entstehen dagegen durch die zunächst noch unvollkommene Mischung der Gase, insofern, als die während dieses Zustandes einsetzende Reaktion nicht die wahre Geschwindigkeit liefert. Man kann jedoch aus dem Verlauf der gesamten Messungen schließen, daß, begünstigt durch die schnelle Reaktion, die Mischung meist schon nach 2 Min. beendet ist.

Eine Substitutionsreaktion ließ sich ebenso wie bei der photochemischen Reaktion nicht nachweisen. Bei den zur Prüfung ausgeführten Titrationen wurde in einigen Fällen gar keine, in allen übrigen Fällen nur sehr wenig Säure gefunden, die jedoch, wie schon erwähnt, auch aus dem hydrolysierten Reaktionsprodukt stammen konnte.

Der Chlordruck durfte nur sehr vorsichtig gesteigert werden, da sich das M.V.A. bei zu hohem Chlordruck explosionsartig unter Kohleabscheidung

<sup>4)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) 35, 285 [1937].

zersetzte. Dieser von einer Leuchterscheinung begleitete Zerfall wurde bei einer Temperatur von  $120^{\circ}$  schon bei einem M.V.A.-Druck von 100 mm und einem Chlordruck von etwa 200 mm Hg beobachtet.

Die Versuche waren, wie aus den folgenden Angaben zu ersehen ist, für eine thermische Reaktion gut reproduzierbar.

Nr. 25.  $T = 120^{\circ}$ ;  
M.V.A. = 83.2 mm;  $\text{Cl}_2$  = 32.2 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$p/\Delta t$
2	1.9	0.95
4	5.5	1.80
6	9.6	2.05
8	13.0	1.70
10	15.5	1.25
13	18.9	1.13
16	21.1	0.73
20	23.9	0.70

Nr. 26.  $T = 120^{\circ}$ ;  
M.V.A. = 83.2 mm;  $\text{Cl}_2$  = 32.2 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$p/\Delta t$
2	2.2	1.10
4	5.8	1.80
6	9.5	1.85
8	13.0	1.75
10	15.6	1.30
13	18.9	1.10
16	21.5	0.87
20	23.9	0.60

Da das  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$  einen beträchtlich höheren Dampfdruck hat, als seinem Partialdruck im Reaktionsgemisch entspricht, und die Bildung von höhersiedenden Polymeren so gering war, daß keine störenden Kondensationserscheinungen beobachtet werden konnten, so entsprach die gemessene Druckabnahme zum mindesten zu Beginn der Reaktion im wesentlichen dem Chlorverbrauch.

Die Summen der Druckabnahmen stimmen bei vergleichbaren Versuchen (z. B. Nr. 25 und 26) gut überein. Die Abweichungen der  $\Delta p/\Delta t$ -Werte werden durch unvermeidliche Meßfehler, die bei den geringen abgelesenen Druckdifferenzen stark ins Gewicht fallen, bedingt, betragen aber meist nicht mehr als 10%.

Die Induktionsperiode: Die Versuche wiesen eine Induktionsperiode auf, die für die Reaktion charakteristisch zu sein scheint. Sie trat auch bei neu hergestellten Proben von M.V.A. bzw. Chlor, die noch sorgfältiger destilliert waren als die vorher verwendeten, in vergleichbarer Länge auf. Geringe Mengen Sauerstoff, die als Verunreinigung im wesentlichen in Frage kommen, verkürzen, wie aus den Versuchen Nr. 39 und 45 hervorgeht, die Induktionszeit.

Nr. 39.  $T = 135^{\circ}$ ;  
M.V.A. = 50.0 mm;  $\text{Cl}_2$  = 32.8 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1	1.7	1.70
2	4.7	3.00
3	8.3	3.66
4	11.0	2.70
6	15.9	2.45
8	19.0	1.55

Nr. 45.  $T = 135^{\circ}$ ;  
M.V.A. = 49.8 mm;  $\text{O}_2$  = 1.3 mm;  
 $\text{Cl}_2$  = 33.0 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1	3.0	3.0
2	6.4	3.40
3	9.5	3.10
5	13.4	1.95
8	17.7	1.43

Setzt man größere Mengen Stickstoff zu, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion mit steigendem Stickstoffdruck

geringer, der Gesamtumsatz bleibt jedoch innerhalb der Versuchsgenauigkeit der gleiche (s. Versuche Nr. 40 und 84).

Nr. 40.  $T = 135^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.9 mm;  $\text{Cl}_2$  = 66.4 mm.

Nr. 84.  $T = 135^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.4 mm;  $\text{N}_2$  = 395.4 mm;  
 $\text{Cl}_2$  = 65.6 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1	10.4	10.40	1	6.2	6.20
2	20.8	10.40	2	15.7	9.50
3	27.8	7.00	3	23.5	7.80
4	33.9	6.10	4	29.5	6.00
5	37.2	3.30	5	33.6	4.10
7	42.7	2.75	7	40.2	3.30
10	48.7	2.00	10	46.2	2.00
15	53.4	0.94	15	51.7	1.10

Diese Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion ist jedoch nicht auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus zurückzuführen, sondern auf die zunehmende Erschwerung der Durchmischung mit wachsendem Gesamtdruck. Es zeigt sich dies darin, daß in einem für die Versuche Nr. 25c, 26c und 27c benutzten Doppelwandgefäß von 16 cm Länge und nur 0.8 cm Wandabstand, in dem wegen des geringen Wandabstands die Durchmischung an sich schon erschwert ist, die Verringerung der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion stärker ist, als in dem einfachen, auf S. 1030 beschriebenen Reaktionsgefäß von gleichem Volumen, das für die Versuche Nr. 40 und 84 benutzt wurde.

Nr. 25c.  $T = 135^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.6 mm;  
 $\text{N}_2$  = 395.8 mm;  
 $\text{Cl}_2$  = 65.6 mm.

Nr. 26c.  $T = 135^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.2 mm;  
 $\text{Cl}_2$  = 67.1 mm.

Nr. 27c.  $T = 135^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.3 mm;  
 $\text{N}_2$  = 214.2 mm;  
 $\text{Cl}_2$  = 66.6 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1	2.9	2.90	1	8.5	8.50	1	4.9	4.90
2	11.6	8.70	2	18.2	9.70	2	15.4	10.50
3	19.6	8.00	3	24.7	6.50	3	22.9	7.50
4	26.1	6.50	4	30.5	5.80	4	28.8	5.90
5	30.6	4.50	5	34.3	3.80	5	33.8	5.00
7	36.9	3.15	7	40.6	3.15	7	39.6	2.90
10	43.2	2.10	10	45.7	1.70	10	45.8	2.07
15	49.5	1.26	15	51.9	1.24	15	51.8	1.20

Der Einfluß der Oberfläche: Bei einer Steigerung des Verhältnisses Oberfläche/Volumen von 0.87 auf 3.12, also um das 3.6-fache, die durch Verwendung eines Doppelwandgefäßes erzielt wurde, änderte sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr wenig. Die größeren Unterschiede zu Beginn der Reaktion sind, wie schon gesagt, auf die in dem Doppelwandgefäß erschwerte Durchmischung zurückzuführen. Die Geschwindigkeiten gleichen sich mit dem Fortschreiten der Reaktion immer mehr an. Die nach 15 Min. erreichte Umsetzung ist in dem Doppelwandgefäß nur noch um etwa 3% geringer als im normalen Reaktionsgefäß. Versuch Nr. 40, der in dem normalen, und

Versuch Nr. 26c (S. 1032), der in einem Doppelwandgefäß vom gleichen Inhalt ausgeführt wurde, sind zwei für dieses Verhalten typische Versuche.

In einem Reaktionsgefäß, in dem durch zu hohen Chlordruck ein Zerfall von M.V.A. stattgefunden hatte und dessen Wände ganz mit Kohle bedeckt waren — die Gefäßoberfläche war völlig schwarz — war die Geschwindigkeit beim ersten Versuch um etwa 10% zu groß. Sie sank aber bei den folgenden Versuchen und hatte schon nach dem dritten Versuch den vor dem Zerfall in diesem Gefäß gemessenen Wert erreicht. Der Versuch Nr. 15, der vor dem Zerfall und die Versuche Nr. 19—22, die nach diesem im gleichen Gefäß gemacht wurden, zeigen dies in anschaulicher Weise.

Nr. 15. T = 120°;  
M.V.A. = 25.0 mm;  
Cl<sub>2</sub> = 30.9 mm.

Nr. 19. T = 120°;  
M.V.A. = 25.1 mm;  
Cl<sub>2</sub> = 30.9 mm.

Nr. 20. T = 120°;  
M.V.A. = 24.8 mm;  
Cl<sub>2</sub> = 31.1 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
3	1.6	0.53
5	3.9	1.15
7	6.1	1.10
10	9.2	1.03
13	11.5	0.77
17	13.9	0.60
22	16.3	0.48
30	18.9	0.33

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
3	2.7	0.90
5	6.2	1.25
7	8.4	1.10
10	10.8	0.80
13	13.2	0.80
17	15.6	0.60

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
3	2.2	0.73
5	4.2	1.00
7	6.5	1.15
10	9.7	1.07
13	11.8	0.70
17	14.2	0.60

Nr. 21. T = 120°;  
M.V.A. = 25.0 mm; Cl<sub>2</sub> = 30.5 mm.

Nr. 22. T = 120°;  
M.V.A. = 25.0 mm; Cl<sub>2</sub> = 31.0 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
3	1.7	0.57
5	4.2	1.25
7	5.9	0.85
10	9.0	1.03
13	11.5	0.83
17	13.6	0.52

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
3	1.3	0.43
5	3.8	1.25
7	5.9	1.05
10	9.0	1.03
13	11.2	0.73
17	13.5	0.575

Wurde ein Reaktionsgefäß, das schon einige Zeit benutzt worden war, mit rauchender Salpetersäure und Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser ausgespült, so war schon beim ersten Versuch in dem frisch gereinigten Gefäß die Reaktionsgeschwindigkeit genau gleich groß wie in dem schon länger benutzten Gefäß. Versuch Nr. 8c im frisch gereinigten und Versuch Nr. 7c im gebrauchten Gefäß.

Nr. 7c. T = 135°;  
M.V.A. = 50.6 mm; Cl<sub>2</sub> = 66.9 mm.

Nr. 8c. T = 135°;  
M.V.A. = 50.6 mm; Cl<sub>2</sub> = 66.9 mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1	7.5	7.50
2	17.2	9.70
3	24.2	7.00
4	29.4	5.20
5	34.0	4.60
7	39.5	2.75
10	45.5	2.00
15	51.1	1.12

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1	4.4	4.40
2	15.7	11.30
3	24.2	8.50
4	29.9	5.70
5	34.2	4.30
7	40.4	3.10
10	46.1	1.90
15	51.5	1.08

Die Versuche zeigen also in eindeutiger Weise, daß ein wesentlicher Einfluß der Wand auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht vorhanden ist.

**Der Einfluß von Fremdgasen:** Reiner Stickstoff, der bis zu einem Druck von 395 mm Hg zugegeben wurde, ändert, wie aus den Versuchen Nr. 25c, 26c und 27c (S. 1032) hervorgeht, die Geschwindigkeit nicht. Setzt man dem Reaktionsgemisch dagegen Wasserstoff oder Sauerstoff zu, so gehen diese Gase in die Reaktion ein.

Bei Zusatz von Wasserstoff entsteht in geringer Menge HCl. Dies läßt auf die Anwesenheit von Chloratomen oder aktiven Radikalen schließen. Die Reaktion mit Sauerstoff wird später noch besprochen.

Aus den bisher angegebenen Versuchen über den Einfluß der Oberfläche und der zugesetzten Fremdgase folgt, daß die thermische Reaktion zwischen M.V.A. und Chlor im wesentlichen homogen verläuft.

Um nun Einblick in die Kinetik der Reaktion zu bekommen, wurden in der Folge die Chlor- bzw. M.V.A.-Drücke systematisch variiert und ihr Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

**Der Einfluß des Chlordruckes:** Zunächst wurde der Einfluß des Chlordruckes geprüft und zu diesem Zwecke eine Reihe von Versuchen durchgeführt, in denen bei der gleichen Temperatur und bei gleichem M.V.A.-Anfangsdruck die jeweils zugesetzte Chlormenge variiert wurde. In der folgenden Tafel 1 sind diese Versuche zusammengestellt. Verglichen wird immer nur die in den einzelnen Versuchen gemessene Maximalgeschwindigkeit.

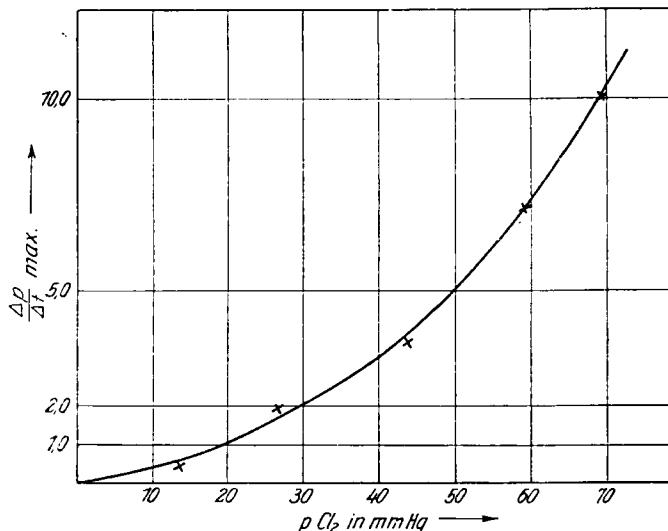
Um die im Zeitpunkt des Vergleichs noch vorhandene Menge Chlor zu erhalten, muß die während der Induktionsperiode verbrauchte Menge von der Anfangsmenge abgezogen werden. In der Tafel bedeutet  $p\text{Cl}_2\text{Anf.}$  die Anfangsmenge und  $p\text{Cl}_2\text{reduz.}$  die zur Zeit der Maximalgeschwindigkeit noch vorhandene Menge Chlor in mm Hg. Die Anfangsmenge an M.V.A. ist dagegen nicht reduziert worden. Man kann nämlich aus den Versuchen schließen, daß die Geschwindigkeit, mit der das Chlor mit dem Reaktionsprodukt der ersten Stufe reagiert, nicht sehr von der Geschwindigkeit verschieden ist, mit der es mit dem M.V.A. reagiert. Man kann daher, da ja für jedes verschwindende Mol. M.V.A. zunächst ein Mol. des ersten Reaktionsproduktes entsteht, wenigstens für den Anfang der Reaktion so rechnen, als wäre die Menge des M.V.A. konstant.

Tafel 1.

Vers.-Nr.	$p\text{Cl}_2\text{Anf.}$	$p\text{M.V.A.}$	$p\text{Cl}_2\text{reduz.}$	$\Delta p/\Delta t \text{ max.}$
49; 50 .....	16.7	50.4	13.7	0.43
23; 24 .....	33.0	50.6	26.7	1.95
59 .....	50.4	50.3	43.7	3.70
30; 31 .....	66.4	50.8	59.2	7.20
52; 53 .....	82.3	50.5	69.3	10.10

In Abbild. 2 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt. Wie man aus der Tafel und anschaulich aus der Kurve sieht, ist die maximale Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Chlorkonzentration proportional.

Der Einfluß des M.V.A.-Druckes: Untersucht man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der M.V.A.-Konzentration durch Variation des M.V.A.-Druckes bei gleichem Chlor-Anfangsdruck und gleicher Temperatur, so findet man, daß sich der Einfluß der M.V.A.-Konzentration auf die Reak-



Abbild. 2. Der Einfluß des Chlordintrucks.

tionsgeschwindigkeit nicht in so einfacher Weise darstellen läßt wie der der Chlorkonzentration. Tafel 2 gibt einen Überblick über diese Versuche. Die Chlordinträge mußten wieder reduziert werden. Da die Versuche mit dem gleichen Anfangsdruck an Chlor ausgeführt würden, ergeben sich dadurch für den Zeitpunkt des Vergleichs verschiedene Chlordinträge, so daß die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mehr unmittelbar verglichen werden können. Die letzte Spalte enthält  $\Delta p/\Delta t$ -Werte, die unter der Annahme, daß

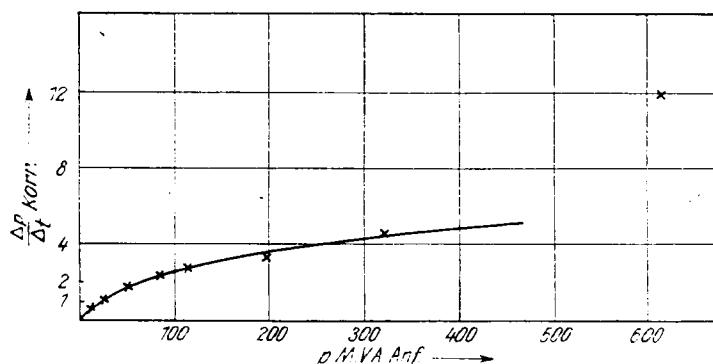
Tafel 2.

Vers.-Nr.	$p \text{ Cl}_2 \text{ Anf.}$	$p \text{ M.V.A. Anf.}$	$p \text{ Cl}_2 \text{ reduz.}$	$\Delta p/\Delta t \text{ max.}$	$\Delta p/\Delta t, p \cdot t$ auf $\text{Cl}_2 =$ 27 mm korr.
16; 17 . . . . .	31.1	6.1	29.5	0.55	0.46
12; 13 . . . . .	31.5	13.3	28.0	0.90	0.84
14; 15 . . . . .	31.0	25.0	27.0	1.15	1.15
23; 24 . . . . .	33.0	50.6	27.0	1.90	1.90
25; 26 . . . . .	32.2	83.2	24.7	1.95	2.34
27; 28 . . . . .	32.7	115.4	25.5	2.50	2.81
60 . . . . .	32.0	198.9	24.3	2.60	3.22
61 . . . . .	32.1	320.6	23.9	3.50	4.48
67 . . . . .	32.5	614.6	18.6	5.70	12.00

Der Wert für M. V. A. = 614.6 mm fällt völlig aus der Kurve (Abbildung. 3) heraus; für diesen Wert ist jedoch die Korrektur besonders groß und vielleicht nicht mehr zulässig.

die Reaktionsgeschwindigkeit in quadratischer Weise von der Chlorkonzentration abhängt, auf einen gemeinsamen Druck von 27 mm  $\text{Cl}_2$  umgerechnet sind.

Stellt man diese Ergebnisse graphisch dar (Abbildung 3), so kann man aus dem Verlauf der Kurve entnehmen, daß sich die Abhängigkeit der Reaktions-



Abbild. 3. Der Einfluß des M.V.A.-Druckes.

geschwindigkeit von der M.V.A.-Konzentration durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{k [\text{M.V.A.}]}{k' + [\text{M.V.A.}]} \quad (\text{I.})$$

darstellen läßt. Der vollständige Ausdruck für die Anlagerungsgeschwindigkeit des Halogens hat dann die Form

$$v = \frac{k [\text{M.V.A.}] \times [\text{Cl}_2]^2}{k' + [\text{M.V.A.}]} \quad (\text{II.})$$

In Tafel 3 sind für einige Versuche die mit Hilfe dieser Formel errechneten Werte der Konstanten  $k$  zusammengestellt. Für  $v$  wurden die  $\Delta p/\Delta t$ -Werte, jeweils beginnend mit der Maximalgeschwindigkeit der betreffenden Versuche, und für die Konzentrationen der Gase die entsprechenden Millimeter Hg eingesetzt. (Der Anteil der Polymerisation an der Gesamtdruckabnahme, s. S. 1038, ist hierbei schon berücksichtigt worden.) Für  $k'$  wurde ein Wert

Tafel 3.

Vers.-Nr. ....	15 (S. 1033)	25 (S. 1031)	61
Anf.-Druck M.V.A.	25.0	83.2	320.6
Anf.-Druck $\text{Cl}_2$	30.9	32.2	32.1

Nr. 61,  $T = 120^\circ$ ;  
M.V.A. = 320.6 mm;  
 $\text{Cl}_2$  = 32.1 mm

	$k \cdot 10^3$		$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
	4.4	5.2	6.8	3.1	3.10
	4.8	5.9	6.6	6.4	3.30
	5.5	5.7	9.8	9.9	3.50
	5.2	7.2	10.2	12.5	2.60
	5.1	6.7	11.4	15.5	3.00
	5.3	9.6	19.4	19.7	2.10
	4.9	12.7	10	23.6	1.30
			15	28.3	0.94

von 50, den man aus der Kurve (Abbild. 3) entnehmen konnte, eingesetzt. Es wurden ferner die Reaktionsgeschwindigkeiten des Chlors mit dem M.V.A. und dem Reaktionsprodukt der ersten Stufe als gleich groß angenommen, d. h. bis zur Aufnahme von 1 Mol.  $\text{Cl}_2$  je Mol. M.V.A. wurde mit der konstanten Anfangsmenge M.V.A. gerechnet.

Wie man sieht, läßt sich der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit durch diese einfache Formel, namentlich für höhere M.V.A.-Drucke, nur angenähert wiedergeben, insbesondere steigen die Konstanten gegen Ende der Reaktion an. Dies dürfte im wesentlichen dadurch bedingt sein, daß eine die Reaktionsgeschwindigkeit besser wiedergebende Formel eine erheblich kompliziertere Form haben müßte, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Reaktionsgeschwindigkeiten des Chlors mit dem M.V.A. und dem ersten Reaktionsprodukt sind sicher nicht genau gleich groß, sie sind möglicherweise auch nicht voneinander unabhängig.

2) Es findet außer der Anlagerung von Chlor auch eine Polymerisation eines aktiven Zwischenproduktes mit sich selbst oder mit dem M.V.A. statt.

Weder über die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Reaktionsproduktes mit dem Halogen noch über die Polymerisation können aber genaue Angaben gemacht werden.

Es ist versucht worden, die Reaktion des ersten Reaktionsproduktes mit Chlor für sich zu messen. Zu diesem Zweck wurde eine größere Menge Dichlorbutadien hergestellt, im Hochvakuum zwischen  $-60^\circ$  und  $-20^\circ$  destilliert und mit Chlor zur Reaktion gebracht. Die Versuche 4 R und 5 R zeigen das Ergebnis.

Nr. 4 R.  $T = 120^\circ$ ;  
Pr:\*) = 28.8 mm;  $\text{Cl}_2 = 24.6$  mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
5	0.3	0.06
10	1.7	0.28
15	3.8	0.42
20	5.6	0.36
27	7.5	0.27
35	9.0	0.19
50	10.9	0.12

Nr. 5 R.  $T = 120^\circ$ ;  
Pr:\*) = 28.8 mm;  $\text{Cl}_2 = 24.7$  mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
5	0.1	0.02
10	0.5	0.08
15	1.1	0.12
20	1.6	0.10
27	2.0	0.06
35	3.2	0.15
50	3.4	0.01

\*) Pr. bedeutet den Druck des Dichlorbutadiens in mm Hg.

Die Versuche waren nicht reproduzierbar. Die Reaktion ist offenbar heterogen. Da eine Polymerisation des Dichlorbutadiens bei  $120^\circ$  und einem Druck von 25 mm innerhalb von 20 Min. nicht beobachtet werden konnte, muß man daraus schließen, daß das während der Reaktion gebildete erste Reaktionsprodukt nicht identisch ist mit dem nach der Reaktion erhaltenen Dichlorbutadien, daß dieses vielmehr vielleicht erst durch eine Umlagerung aus einem aktiven Zwischenprodukt hervorgeht. Es wurden dazu noch folgende Versuche unternommen.

50 mm M.V.A. wurden bei  $120^\circ$  mit 50 mm Chlor versetzt und abgewartet, bis die Reaktion zu Ende war. Dann wurde das Reaktionsgemisch 40 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, wieder auf  $120^\circ$  geheizt und von neuem

32 mm Chlor zugegeben. Wenn in der Zwischenzeit keine Umlagerung oder Desaktivierung des Reaktionsproduktes stattgefunden hätte, müßte nun die Reaktionsgeschwindigkeit gleich groß sein wie bei einem mit 50 mm M.V.A. und 82 mm Chlor ausgeführtem Versuch nach 50 mm Druckabnahme (Versuch Nr. 53). Es ist dies jedoch nicht der Fall, die Reaktionsgeschwindigkeit ist vielmehr erheblich geringer (Versuch Nr. 50).

Nr. 53.  $T = 120^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.5 mm;  $\text{Cl}_2$  = 82.3 mm.

Nr. 59.  $T = 120^\circ$ ;  
M.V.A. = 50.3 mm;  $\text{Cl}_2$  = 50.4 mm,  
+ 32.0 mm  $\text{Cl}_2$ .

$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
46.0	2.06	51.7	0.50
52.7	1.36	53.0	0.43
59.9	0.72	55.4	0.48
65.3	0.36	57.7	0.33
68.9	0.18	60.7	0.30
		63.5	0.22
		66.5	0.15

Die Polymerisation: Neben der Hauptreaktion findet auch eine Polymerisation statt. Man kann dies schon daraus schließen, daß sich in einem häufiger benutzten Reaktionsgefäß geringe Mengen eines ölichen, durch Abpumpen nicht mehr zu entfernen Produktes ansammeln.

Ferner entspricht die Gesamtdruckabnahme bei einem Chlor- oder M.V.A.-Überschuß nach vollständiger Reaktion nicht den zu erwartenden Werten, d. h. bei einem Chlorunderschluß der zugesetzten Menge Chlor und bei einem Chlorüberschluß dem doppelten M.V.A.-Anfangsdruck. Die Gesamtdruckabnahme ist immer um etwa 10% zu groß. Da eine Kondensation der Reaktionsprodukte nicht beobachtet wurde, muß also ein Teil der Druckabnahme auf eine Polymerisation zurückgeführt werden. Es muß dementsprechend immer noch mehr Chlor vorhanden sein als man aus der Druckabnahme ohne Berücksichtigung der Polymerisation annehmen kann.

Um einen Einblick in den genauen Verlauf der Polymerisation zu bekommen, muß die Chlorkonzentration zu jedem Zeitpunkt der Reaktion bekannt sein. Um diese zu ermitteln, wurde das Reaktionsgemisch nach jeweils verschiedenen Zeiten in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren. Die Falle wurde dann abgeschmolzen, unter Kaliumjodidlösung aufgebrochen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert.

Es war jedoch, solange noch freies M.V.A. vorhanden war, nicht möglich, die Chlorkonzentration auf diese Weise zu bestimmen. Das mit ausgefrorene M.V.A. reagiert nämlich schnell mit dem ausgeschiedenen Jod, so daß die Ergebnisse gefälscht werden. Auch Versuche, ein Gemisch aus Jodid- und Thiosulfatlösung in die Falle einzusaugen, wobei dem Thiosulfat die Aufgabe zugedacht war, das ausgeschiedene Jod sofort fortzunehmen, und das nicht umgesetzte Thiosulfat zurückzutitrieren, führten zu keinem positiven Ergebnissen. Andere Verfahren, etwa mit Silbernitratlösung, versprachen ebenfalls keinen Erfolg, da, wie schon früher erwähnt, das Reaktionsprodukt Cl-Ionen hydrolytisch abspaltet. Die Chlorkonzentration konnte denzufolge nur in wenigen Versuchen, die mit einem Chlorüberschluß ausgeführt wurden, gegen

Ende der Reaktion, nachdem alles M.V.A. verbraucht war, gemessen werden. Dabei ergaben die Titrationen etwa 3—6% mehr Chlor, als man erwarten sollte, wenn man die gesamte Druckabnahme der Chloraddition zuschreibt, also die Polymerisation unberücksichtigt läßt.

Nimmt man an, daß dieses für das Ende der Reaktion gefundene Ergebnis für den ganzen Reaktionsverlauf gilt, so kann man annehmen, daß zu jedem Zeitpunkt etwa 5% weniger Chlor angelagert worden sind, als man aus der Gesamtdruckabnahme schließen kann. Rechnet man dann mit den sich hieraus ergebenden jeweils etwas höheren Chlorkonzentrationen unter Benutzung der Gleichung II, S. 1036, so erhält man Werte für  $k$ , die in Tafel 3, S. 1036, für einige Versuche zusammengestellt sind.

Da die Gesamtdruckabnahme nach Beendigung der Reaktion immer um etwa 10% über den bei reiner Anlagerung von Chlor zu erwartenden Wert hinausgeht, ist anzunehmen, daß der Anteil der Polymerisation an der Druckabnahme auch etwa 10% beträgt.

Man sollte hinnach erwarten, bei den Titrationen ebenfalls 10% mehr Chlor zu finden, als der Zurückführung der gesamten Druckabnahme auf reine Chlor-Addition entspricht. Da man aber immer nur etwa 5% mehr Chlor findet und eine Anlagerung von mehr als 2 Mol. Chlor je Mol. M.V.A. nicht beobachtet wurde, muß zur Erklärung dieser Differenz angenommen werden, daß das Chlor auch mit dem Polymerisat reagiert.

Es besteht ferner die Möglichkeit, daß das primär gebildete Dichlorbutadien auch mit dem M.V.A. reagiert. Wenn dies der Fall ist, sollte man erwarten, daß ein Überschuß von M.V.A. die Polymerisation begünstigt, während umgekehrt bei einem großen Überschuß von Chlor die Polymerisation geringer ist. Im letzteren Falle führt die Anlagerung des Halogens sehr schnell bis zum Buten. Zur Klärung dieser Frage wurden einige Versuche durchgeführt.

Da es nicht möglich war, die Polymerisation während der Reaktion zu verfolgen, konnte man als Maß für die mehr oder minder starke Polymerisation nur die Druckabnahme, die über den bei reiner Addition zu erwartenden Wert hinausging, benutzen. Wenn nun eine Reaktion des Dichlorbutadiens mit dem M.V.A. stattfand, mußten sich auch Unterschiede in der Größe des Überschusses der Druckabnahme zeigen, je nachdem, ob ein Überschuß an Chlor oder an M.V.A. vorhanden war. Es zeigte sich jedoch, daß in beiden Fällen die Druckabnahme um etwa 10% über das bei reiner Addition zu erwartende Maß hinausging. Eine Reaktion des Butadiens mit dem M.V.A. fand also nicht statt (Versuche Nr. 61 und Nr. 77).

Nr. 61.  $T = 120^\circ$ ;

M.V.A. = 320.6 mm;  $\text{Cl}_2$  = 32.1 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
25	32.3	0.40
40	34.7	0.16
55	34.9	0.013

Mögliche Druckabnahme bei reiner Addition = 32.1 mm.

Gefundene Druckabnahme = 34.9 mm;  
Überschuß = 8.7 %.

Nr. 77.  $T = 120^\circ$ ;

M.V.A. = 10.5 mm;  $\text{Cl}_2$  = 103.8 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
16	22.1	0.17
26	23.0	0.09
36	23.2	0.02

Mögliche Druckabnahme bei reiner Bildung von  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$  = 21 mm. Gef. Druckabn. = 23.2 mm, Überschuß = 10 %. Cl titriert = 82 mm, Cl ber. = 80.6 mm, Minderverbrauch an Chlor 1.4 mm = 6 %, bezogen auf 23.2 mm Umsatz.

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so sieht man, daß es schwierig sein dürfte, den Verlauf der Reaktion zwischen M.V.A. und Chlor in allen Einzelheiten durch einen einfachen Ausdruck darzustellen. Es finden nämlich mindestens 4 verschiedene Reaktionen gleichzeitig und abhängig voneinander statt:

1) die Reaktion des Halogens mit dem M.V.A., 2) die Reaktion des Halogens mit dem ersten Reaktionsprodukt, 3) eine oder mehrere Polymerisationsreaktionen, 4) eine oder mehrere Reaktionen des Halogens mit dem Polymieren.

Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktion zwischen M.V.A. und Chlor: Wie schon weiter oben gezeigt wurde, verkürzen geringe Mengen Sauerstoff die Induktionszeit. Größere Mengen Sauerstoff hemmen dagegen die Reaktion stark. Da die Reaktion zwischen M.V.A. und Chlor homogen ist, kann diese Hemmung nur dadurch verursacht werden, daß der Sauerstoff in die Reaktion eingeht.

Die Untersuchung dieser Reaktion stößt aber auf große Schwierigkeiten. Sie verläuft nach unseren Untersuchungen ohne Druckänderung. Die jeweils noch vorhandene Menge Chlor kann auf einfache Weise nur durch Titrationen bestimmt werden. Diese liefern aber, solange noch freies M.V.A. vorhanden ist, keine richtigen Werte. Die jeweilige Konzentration des M.V.A. und des Chlors oder der entstehenden Gase während der Reaktion zu ermitteln, war mit unseren Mitteln nicht möglich.

Es konnte lediglich festgestellt werden, daß keine momentane Reaktion erfolgte und daß in nicht sehr schneller Reaktion Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff gebildet wurden. Die Salzsäure wurde durch Titration nachgewiesen, das Kohlenoxyd durch Absorption in Kupferchloridlösung. Es wurde dabei so vorgegangen, daß während der Reaktionen nach verschiedenen Zeiten der Thermostat entfernt und das Reaktionsgefäß mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die nicht ausgefrorenen Gase wurden dann mit einer Töpler-Pumpe aus dem Reaktionsgefäß entfernt und gasanalytisch untersucht. So wurden z. B. bei einem Reaktionsgemisch von 51 mm Sauerstoff, 51 mm M.V.A. und 66 mm Chlor nach 10 Min. 14.3 ccm Gas ausgetöpft. Davon waren 9.8 ccm Sauerstoff und 1.3 ccm Kohlenoxyd. Der Rest war wahrscheinlich Wasserstoff. Nach einer Reaktionszeit von 60 Min. waren von 8.7 ccm Gas 4.4 ccm Sauerstoff und 3.5 ccm Kohlenoxyd.

#### Die Dampfdrucke des $C_4H_4Cl_4$ -Gemisches und des $C_4H_4Cl_2$ .

Um zu erfahren, wann mit der Kondensation der Reaktionsprodukte zu rechnen war, mußte der Dampfdruck des höchst siedenden Reaktionsproduktes gemessen werden. Sieht man von höheren Polymeren ab, so ist hier das hauptsächlich in Frage kommende Produkt das  $C_4H_4Cl_4$ -Gemisch.

Versuche, den Dampfdruck des  $C_4H_4Cl_4$ -Gemisches mit Hilfe eines Quecksilbermanometers bzw. eines Quecksilber-Zwischenmanometers zu messen, scheiterten, da sich die Substanz bei Berührung mit dem Quecksilber zersetzte.

Der Sättigungsdruck des  $C_4H_4Cl_4$ -Gemisches wurde dann so gemessen, daß dicht an das heizbare Quarzmanometer (Abbild. 1) ein Quarzgefäß von etwa 50 ccm Inhalt angeschmolzen wurde, dessen Temperatur mit Hilfe eines Flüssigkeitsthermostaten genau einstellbar war. Das Gefäß besaß zwei Stutzen, von denen der eine mit einer Abschmelzstelle versehen war und zur Hochvakuumpumpe führte, während der andere offen blieb und zum Einfüllen der Substanz diente. Es wurde eine größere Menge des mehrmals

destillierten Reaktionsproduktes eingefüllt. Dieses wurde dann in flüssiger Luft ausgefroren und der Einfüllstutzen zugeschmolzen. Hierauf wurde auf Hochvakuum ausgepumpt, die Substanz wieder aufgetaut, etwas abgepumpt, wieder ausgefroren, auf Hochvakuum ausgepumpt und der zur Pumpe führende Stutzen abgeschmolzen. Durch Unterstellen des Thermostaten wurde sodann die zu messende Temperatur genau eingestellt. Das Quarzmanometer und die in allen Teilen geheizte Zuleitung wurden auf eine jeweils um einige Grade höhere Temperatur gebracht. Der Druck wurde aufsteigend und absteigend bei den gleichen Temperaturen am Kompensationsmanometer abgelesen. Bei höheren Temperaturen schien am Quarz eine geringe Zersetzung stattzufinden.

In Tafel 4 sind die Mittelwerte der Messungen an  $C_4H_4Cl_4$  angegeben.

In der gleichen Weise, jedoch mit ungeheiztem Manometer und Leitungssystem, wurden die Sättigungsdrucke des bei  $35^\circ$  und  $40\text{ mm}$  siedenden Dichlorbutadiens bestimmt.

In Tafel 5 sind die gefundenen Mittelwerte zusammengestellt.

Tafel 4.  
Sättigungsdrucke  
des  $C_4H_4Cl_4$ -Gemisches.

$t^\circ C$	p in mm Hg
0	1.6
50	7.9
76	18.0
100	44.0
120	82.0
140	153.1
150	206.1

Tafel 5.  
Sättigungsdrucke  
des Dichlorbutadiens.

$t^\circ C$	p in mm Hg
—12.5	5.0
+ 2.5	10.5
+21.0	25.5
+35.0	40.0

#### Zusammenfassung.

Die photochemischen und thermischen Gasreaktionen zwischen Monovinylacetylen und Brom bzw. Chlor sind bei Temperaturen zwischen  $60^\circ$  und  $150^\circ$  und Gesamtdrucken bis zu  $650\text{ mm Hg}$  untersucht worden. In diesem Temperaturgebiet findet sowohl zwischen M.V.A. und Brom als auch zwischen M.V.A. und Chlor neben der photochemischen auch eine starke thermische Reaktion statt. Der Dampfdruck der Reaktionsprodukte ist gering, und Kondensationserscheinungen bei tieferen Temperaturen machen die Untersuchung der Kinetik der photochemischen Reaktionen unmöglich.

Wegen des zu geringen Dampfdruckes der Reaktionsprodukte konnte auch die thermische Reaktion zwischen M.V.A. und Brom nicht genauer untersucht werden. Als Reaktionsprodukt entstand eine gelbliche Flüssigkeit mit der Bruttoformel  $C_4H_4Br_4$ .

Die thermische Gasreaktion zwischen M.V.A. und Chlor wurde eingehend untersucht und versucht, ihre Kinetik aufzuklären. Verschiedene der bei dieser Reaktion entstandene Produkte sind isoliert und einige ihrer physikalischen Daten gemessen worden.

Die thermische Reaktion zwischen M.V.A. und Chlor verläuft in Stufen. Maximal lagern sich 2 Mol.  $Cl_2$  an 1 Mol. M.V.A. an:



Eine Substitution durch Halogen findet nicht statt.

Das Endprodukt der Chlorierung ist ein Gemisch von Tetrachlorbutenen, das zwischen  $90^\circ$  und  $110^\circ$  bei  $25\text{ mm}$  siedet.

Bei einem Überschuß von M.V.A. ist die Chlorierung unvollständig und es entsteht als Hauptprodukt ein Dichlorbutadien. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, die bei  $35^\circ$  und  $40\text{ mm}$  siedet und sich sehr leicht zu einer zähen, gummiartigen Masse polymerisieren läßt.

Die thermische Gasreaktion zwischen M.V.A. und Chlor ist im untersuchten Gebiet, d. i. bei Temperaturen zwischen 60° und 150° und einem Gesamtdruck bis zu 650 mm, eine homogene Kettenreaktion. Die Geschwindigkeit der Chloranlagerung läßt sich angenähert durch einen Ausdruck der Form

$$v = \frac{k [M.V.A.] \times [Cl_2]^2}{k' + [M.V.A.]}$$

darstellen.

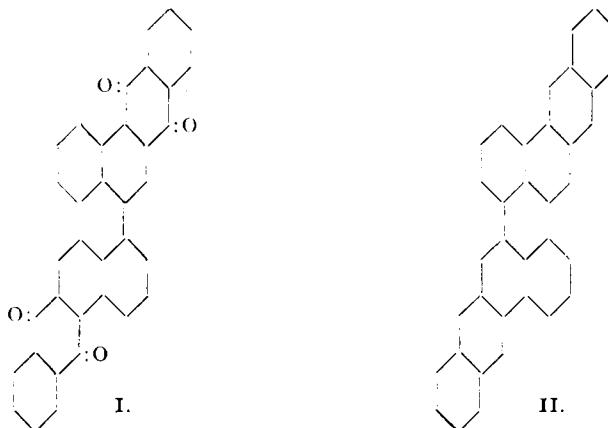
Es ist nicht möglich, aus den Versuchsdaten den Mechanismus der Kettenreaktion in seinen Einzelheiten festzulegen. Diese Aufgabe wird dadurch besonders erschwert, daß die Anlagerung des Halogens stufenweise erfolgt und die Geschwindigkeiten der Reaktionen nur angenähert gleich sind. Das primär gebildete Anlagerungsprodukt mit 1 Mol.  $Cl_2$  am M.V.A. scheint ferner eine Umlagerung durchzumachen, wodurch seine Reaktionsfähigkeit herabgesetzt wird. Schließlich erfolgt noch eine Polymerisation der Reaktionsprodukte und eine Reaktion des Chlors mit diesem Polymerisat.

Wasserstoff und Sauerstoff, die dem Reaktionsgemisch zugefügt wurden, nehmen an der Reaktion teil.

### 165. Alois Zinke, Herbert Troger und Erich Ziegler: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, L. Mitteilung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]  
(Eingegangen am 5. September 1940.)

Die Aluminiumchlorid-Backschmelze des Perylens mit Phthalsäure-anhydrid liefert ein dunkles Reaktionsprodukt, das zum Teil in wäßriger Natronlauge löslich ist. Der nichtlaugenlösliche Anteil ist verküpfbar. Zinke<sup>1)</sup> und Mitarbeiter isolierten aus ihm eine aus Nitrobenzol krystallisierbare Verbindung, der sie die Struktur eines 2,3,8,9-Diphthaloyl-perylens (I) zuschrieben.



Nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 642650<sup>2)</sup> entsteht diese Verbindung auch in der Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Backschmelze.

Bei Versuchen, den aromatischen Grundkohlenwasserstoff des Diphthaloyl-perylens darzustellen, erzielten wir zwar krystallisierbare Reaktionsprodukte, es gelang uns aber nicht, sie in analysenreine Form zu bringen. Wir führten die Versuche nach dem von R. Scholl<sup>3)</sup> und K. Meyer be-

<sup>1)</sup> A. Zinke, G. Gorbach u. O. Schimka, Monatsh. Chem. 48, 593 [1927].

<sup>2)</sup> C. 1937 I, 5057.

<sup>3)</sup> B. 67, 1229 [1934].