

DIETER HOENE, GUSTAV KLIPPING, INGRID KLIPPING und IWAN NIKOLOW STRANSKI

Die thermische Zersetzung von Hexamethylentetramin, IV¹⁻³⁾

Das Reaktionssystem „Dampf/Kristall“

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 15. Juni 1960)

Herrn Prof. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet

Der thermische Zerfall von Urotropin im Reaktionssystem Dampf/Kristall wurde untersucht. Hierbei wurden neben der Temperaturabhängigkeit vor allem die durch die experimentellen Bedingungen gegebenen Einflüsse auf die Reaktion, wie Kristalloberfläche, Gefäßwand und die Wirkung von Wasserdampf, berücksichtigt.

Beim thermischen Zerfall von gesättigtem Urotropindampf in Gegenwart von Bodenkörperkristallen wirkt die feste Phase als Katalysator. Bei der Festlegung der Reaktionsbedingungen ist somit besonderes Augenmerk auf die Beschaffenheit des Kristalls zu richten, um eindeutige und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ZERSETZUNG

In Abbild. 1a und b ist die Temperaturabhängigkeit des thermischen Zerfalls von Urotropindampf in Gegenwart von Bodenkörperkristallen zwischen 195 und 240°C wiedergegeben (a: 0.5 g und b: 1.0 g Substanz in 400 ccm Reaktionsvolumen) (vgl. I. Mitteil.¹⁾). Bei tieferen Temperaturen und kleineren Substanzvorlagen zeichnet sich auch in diesem Reaktionssystem der autokatalytische Charakter am deutlichsten ab.

Die bisherigen Untersuchungen in beiden Reaktionssystemen wurden stets mit 0.5 g Einwaage in einem Reaktionsvolumen von 400 ccm durchgeführt. Bei 240°C sind bereits 76% dieser Einwaage verdampft. Um beurteilen zu können, inwieweit die bisher angewandte Experimentalmethode (vgl. I. Mitteil.¹⁾) auch für Bodenkörperreaktionen beibehalten werden kann, war es notwendig, bei allen Reaktionstemperaturen einen hinreichend großen Bodenkörper vorzulegen. Deshalb wurde die in Abbild. 1b gezeigte Meßreihe mit 1 g Einwaage durchgeführt.

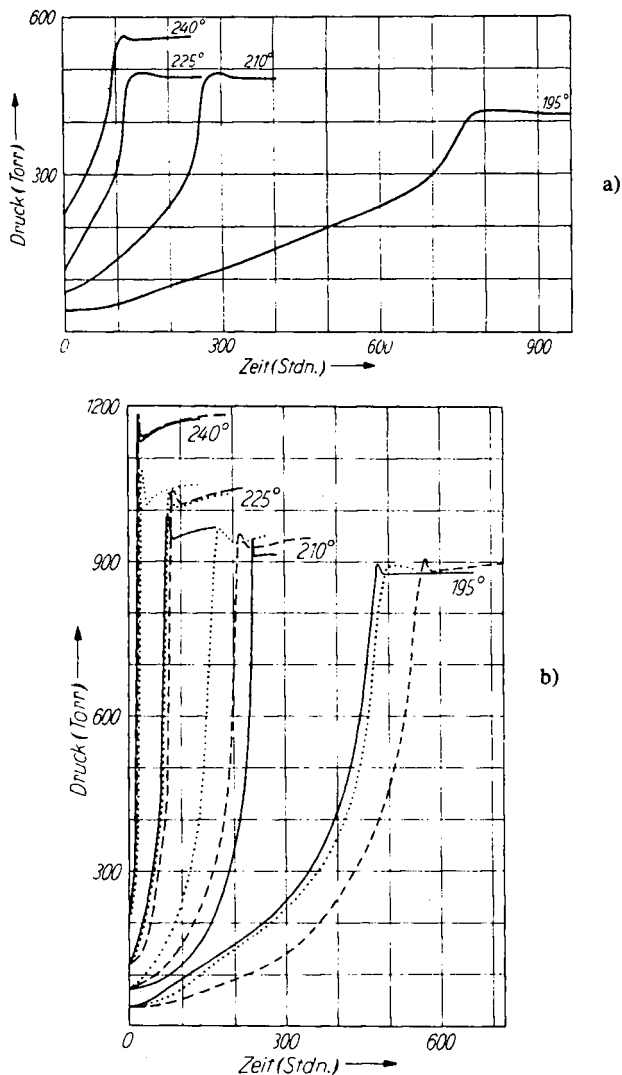
Für jede Temperatur liegen drei Messungen unter verschiedenen Bedingungen vor. Einmal wurde die Substanz, wie bereits früher beschrieben¹⁾, in einen Ansatz des Reaktionsgefäßes eingewogen und blieb während der Reaktion in diesem Ansatz hinter der aufgeschlagenen Kapillare. Zum anderen wurde die wie üblich eingewogene Substanz durch das geöffnete Zerschlagventil in den Reaktionsraum übersublimiert. Im dritten Fall befand sich die Sub-

¹⁾ I. Mitteil.: G. KLIPPING und I. N. STRANSKI, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 23 [1958]; vgl. auch Advances in Catalysis **9**, 406 [1957].

²⁾ II. Mitteil.: A. F. BOGENSCHÜTZ, G. KLIPPING und I. N. STRANSKI, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 69 [1959].

³⁾ III. Mitteil.: I. N. STRANSKI, G. KLIPPING und H. -G. MAENNIG, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 135 [1959].

stanz, zu einem glasklaren Block zusammensublimiert, in einem Glashütchen, welches ebenfalls in dem Ansatz hinter der Zerschlagkapillare lag.



Abbild. 1. Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung von gesättigtem Urotropindampf in Gegenwart von Bodenkörperkristallen. a) 0.5 g Urotropin; b) 1.0 g Urotropin, — Normaleinwaage, kleine Oberfläche, --- Substanz im Reaktionsvolumen

In Gegenwart von Bodenkörperkristallen läuft die Zersetzung der gesamten Urotropinmenge offenbar an den Kristallen ab. Die Dampfmolekeln müssen also zum Bodenkörper gelangen, um zu zerfallen. Eine Kapillare zwischen Substanzansatz und Reaktionsvolumen könnte somit die Reaktion behindern und damit ihre Charakteristik verfälschen. Gerade die Messungen bei 240°C — hoher Dampfanteil und größte Reaktionsgeschwindigkeit — zeigen

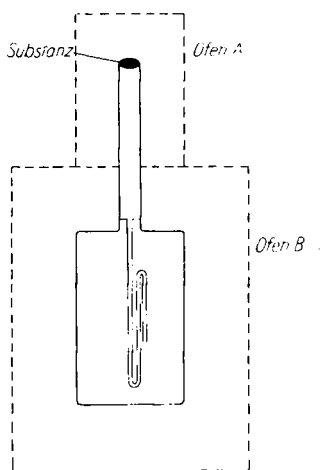
jedoch die beste Übereinstimmung. Hiermit ist angezeigt, daß eine kurze Zerschlagkapillare im Reaktionssystem den Reaktionsablauf nicht beeinflusst.

Der Reaktionsablauf ist von der Größe und Beschaffenheit der Kristalloberfläche abhängig. Dies deutet sich bereits durch die größeren Schwankungen der Messungen bei tiefen Zerfallstemperaturen an. Hier sind die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Oberflächenbeweglichkeit geringer, so daß der Bodenkörper weniger leicht umsublimiert. Bei 195°C liegt außerdem bei gleicher Einwaage (0.5 g) gegenüber 240°C die 3.5-fache Bodenkörpermenge vor, wodurch die angeführten Effekte noch stärker hervortreten.

Es erschien ratsam, bei allen folgenden Versuchen eine annähernd gleiche Kristalloberfläche vorzulegen. Dies sollte mit der Methode der „kleinen Kristalloberfläche“ — Einsublimieren der Substanz in Glashütchen gleicher Größe — erreicht werden. Die verwendeten Metallblockthermostaten weisen jedoch immer geringe Temperaturdifferenzen (0.5°) auf. Diese genügen, um das leicht verdampfende Urotropin unter Vakuum aus den Glashütchen an andere Stellen der Apparatur umzusublimieren, so daß die vorgegebene Oberfläche im Vakuum nur in einzelnen Fällen erhalten blieb. Dies gilt auch für die Messung der Temperaturabhängigkeit. Die Methode der kleinen Kristalloberfläche ist jedoch in allen denjenigen Fällen sinnvoll, in denen gasförmige Reaktionsprodukte, Edelgase oder gasförmige Katalysatoren vorgelegt werden.

Hier wird die Sublimation des Urotropins so weit unterdrückt, daß die vorgegebene Oberfläche während der Induktionsperiode praktisch keine Formänderung erfährt. Allerdings ist diese Oberfläche keineswegs kristallographisch ausgezeichnet. Es handelt sich um ein nicht definiertes polykristallines System, bei dem Rhombendodekaederflächen vorherrschen dürften.

Für die weiterhin einzuhaltende Experimentalkunst ergab sich also, daß bei allen Dampf/Kristall-Reaktionen im Vakuum mit der üblichen Substanzeinwaage gearbeitet werden kann. Bei einer Reihe von Versuchen unter gleichen apparativen Bedingungen werden die Schwankungen in der Größe und Beschaffenheit der Kristalloberfläche innerhalb eines gewissen begrenzten Bereichs liegen, der für diese Messungen in Kauf genommen werden muß.



Abbild. 2.
Reaktionsgefäß für
Zweizonenversuch,
 $T_B > T_A$

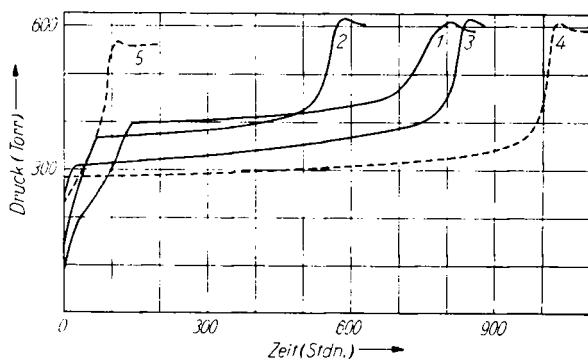
Mit den bisherigen Ausführungen ist bereits ein Hinweis gegeben, wie schwierig es ist, eine definierte Kristalloberfläche vorzugeben und bestimmte Aussagen über ihre Formveränderungen während der Reaktion zu machen.

Die weiteren Messungen im System Dampf/Kristall wurden entsprechend der Bezugsreaktion mit 0.5 g Einwaage bei 195°C durchgeführt.

Bei den Dampf/Kristall-Reaktionen interessierte zunächst, ob alle Molekeln am Kristall reagieren, oder ob möglicherweise die Reaktion in der Dampfphase als Kettenreaktion abläuft, die nur an der Kristalloberfläche startet.

Ein normales Reaktionsgefäß wurde über ein Zerschlagventil und eine 50 cm lange Kapillare von 0.5 mm \varnothing mit einem Ansatz (15 cm) verbunden, in dem sich die Substanz befand (Abbild. 2). Durch diese Kapillare wird während der Reaktion eine Trennung von Dampf und Bodenkörper erreicht. Ansatz und Reaktionsgefäß wurden in zwei übereinander stehenden Thermostaten so erwärmt, daß die Temperatur des Ansatzes (Kristall) jeweils unter derjenigen des Reaktionsgefäßes (Dampf) lag. Der Dampfraum hatte bei allen Messungen die Bezugstemperatur für Reaktionen des ungesättigten Dampfes 255°C. Damit war die Kondensation von Substanz im Dampfraum ausgeschlossen.

Den Kurven in Abbild. 3 ist zu entnehmen, daß zunächst Urotropin unzersetzt verdampft und in das Hauptvolumen auströmt, bis sich der Sättigungsdruck eingestellt hat. Dann beginnt der Zerfall des Bodenkörpers. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte strömen ebenfalls in das große Volumen über. Wenn der Bodenkörper vollständig zersetzt ist (Ende des ersten Steilanstiegs) findet zunächst über längere Zeit kein weiterer Druckanstieg statt. Hiermit ist angezeigt, daß eine merkliche Rückdiffusion von unzersetzt Urotropindampf zum Bodenkörper nicht erfolgt. Die Dampfmoekeln zerfallen nach einer längeren Induktionsperiode in der üblichen Weise an der Glaswand. Nach Abschluß der Messungen sind die beiden Reaktionstypen auch äußerlich erkennbar: der Substanzansatz bis zur trennenden Kapillare ist bis auf die schwarzbraun verfärbten Bodenkörperkristalle klar und ungefärbt, während das große Reaktionsgefäß einheitlich schwarzbraun überzogen ist.



Abbild. 3. Zweizonenzersetzung von Urotropin. 1: Bodenkörpertemperatur 210°C, 2: Bodenkörpertemperatur 220°C, 3: Bodenkörpertemperatur 240°C, 4: Dampfreaktion 255°C, 5: Bodenkörperreaktion 240°C

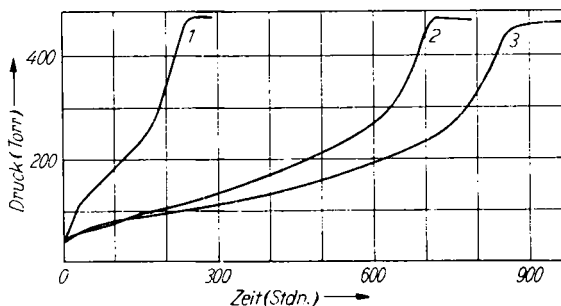
Im Hinblick auf die Reaktionen in Gegenwart von Kristallen ergeben diese Messungen, daß die Bildung von Kettenträgern beim Festkörperzerfall und eine nachfolgende Kettenreaktion in der Dampfphase nicht in Betracht kommen. Die in den Dampfraum einströmenden Zersetzungsprodukte verursachen lediglich eine gewisse Verkürzung der Induktionsperiode der Dampfreaktion. Ein entsprechender Effekt

stellt sich jedoch auch in Gegenwart anderer Gase ein (z. B. Edelgase). Diese zum Teil unerwarteten Ergebnisse werden an anderer Stelle im Zusammenhang mit neuen Messungen am System „ungesättigter Dampf“ diskutiert.

DER EINFLUSS DER KRISTALLOBERFLÄCHE

Da die Zersetzung des Urotropins im System „Dampf/Kristall“ am Bodenkörper abläuft, ist zu untersuchen, inwiefern die Beschaffenheit der Kristalloberfläche, die von relativ gut ausgebildeten bis zu grob gestörten Flächen variieren kann, den Ablauf der Reaktion beeinflusst. In Analogie zu den Ergebnissen mit Fremdoberflächen am System „ungesättigter Dampf“ ist weiterhin zu erwarten, daß sich auch die Größe der Kristalloberfläche auf den Reaktionsverlauf auswirkt.

Die in Abbild. 4 dargestellte Meßreihe läßt den Einfluß unterschiedlich ausgebildeter Kristalle auf die Zersetzung erkennen. Alle Messungen wurden in Gefäßen aus Jenaer Glas durchgeführt (0.5 g, 195°C). Kurve 1 gibt den Verlauf einer Reaktion wieder, die unmittelbar nach erfolgter Einwaage durchgeführt wurde. Es ist zu beachten, daß die eingewogene Substanz zur Entgasung im Substanzansatz längere Zeit bei 80–100°C abgepumpt wird und dabei umsublimiert. Zu Beginn der Reaktion 1 liegen also Kristalle vor, die bei relativ großen Temperaturdifferenzen schnell aufgewachsen sind. Bei den Reaktionen 2 und 3 wurde vor Ablauf der Reaktion die Substanz im Reaktionsgefäß zunächst 18 bzw. 40 Tage bei Raumtemperatur gelagert.



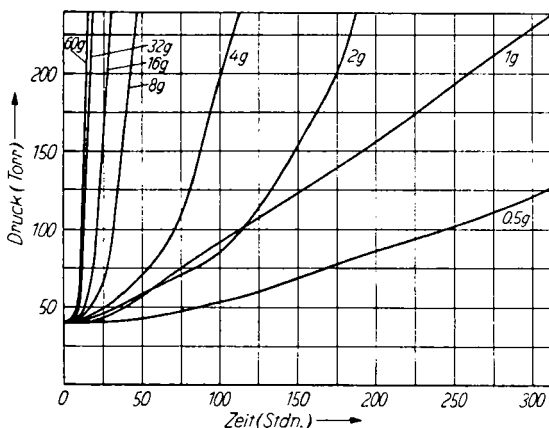
Abbild. 4

Einfluß der Lagerzeit (Jenaer Glas). 1: 1 Tag 25°C, 2: 18 Tage 25°C, 3: 40 Tage 25°C

Mit zunehmender Lagerzeit bei Raumtemperatur ergibt sich eine Verlängerung der Reaktionszeit, die Kurvencharakteristik bleibt jedoch im wesentlichen unverändert. Diese Verlangsamung der Reaktion kann wohl vor allem dem Ausheilen der Kristalle zugeschrieben werden. Die Anzahl der Fehlstellen und Gitterstörungen, denen eine erhöhte katalytische Aktivität zugesprochen werden kann, sinkt mit zunehmender Lagerzeit der Substanz im Vakuum bei Raumtemperatur. Hierfür spricht auch, daß Urotropin bei Raumtemperatur bei einem Dampfdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr leicht umsublimiert. Hierbei bilden sich meist größere glasklare Kristalle. Absolutwerte der Verdampfungsgeschwindigkeit wurden bisher noch nicht gemessen. Da Urotropin ein Molekelgitter hat, ist anzunehmen, daß der Verdampfkoeffizient in der Größenordnung von 1 liegt.

Um den Einfluß verschieden großer Kristalloberflächen auf den Verlauf der Zersetzung zu ermitteln, wurden Reaktionen durchgeführt, bei denen die Substanzmenge zwischen 0.5 und 60 g variiert wurde (Abbild. 5). Die Kristalloberfläche wurde damit also bis auf das 120fache vergrößert. Es wurde jeweils Urotropin mit annähernd gleicher Körnung verwendet.

Abbild. 5
Variation der Substanzmenge



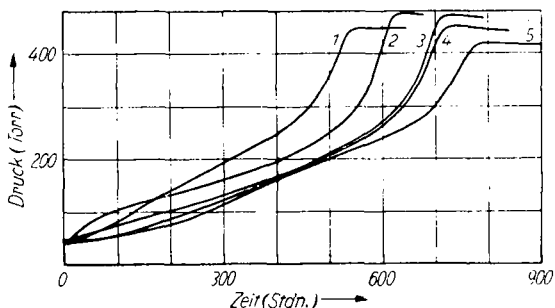
Beim Zerfall großer Urotropinmengen nimmt der Umsatz (Verhältnis von Enddruck zu Anfangsdruck) so stark zu, daß mit der hier verwendeten Meßmethode nicht der gesamte Reaktionsverlauf aufgenommen werden konnte. Die obere Grenze der Druckmessung lag bei etwa 2.5 at. Nach den bisherigen Erfahrungen zeigen insbesondere schnell verlaufende Reaktionen im Steilanstieg keine besonderen Merkmale. Lediglich der Reaktionsstart und der unmittelbar anschließende Teil der Zerfallskurve sind deshalb von besonderem Interesse. So sind die Messungen in Abbild. 5 nur bis zu einem Druckanstieg auf 240 Torr bzw. einer Reaktionszeit von 300 Std. dargestellt.

Mit zunehmender Substanzmenge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Dies ist durch die zunehmende Anzahl „aktiver Zentren“ mit wachsender Größe der Kristalloberfläche zu erklären. Auffällig ist jedoch, daß auch bei sehr großen Bodenkörpermengen bzw. Kristalloberflächen innerhalb der ersten Stunden keine Druckzunahme zu beobachten ist. Während dieser Zeit erfolgt also noch keine Zersetzung. Daraus ist zu schließen, daß die wirksamen aktiven Zentren erst als solche entwickelt werden müssen. Ähnliche Vorstellungen sind für das Zustandekommen von Vergrößerungen an Kristallflächen in Gegenwart fremder adsorbierbarer Gase entwickelt worden. Hier wird durch die Gegenwart fremder Komponenten die Gleichgewichtstracht verändert.

Der Versuch, die Oberfläche des Bodenkörpers durch eine unterschiedliche Körnung bei gleicher Substanzmenge zu verändern, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Selbst größere Edalgasmengen vermochten nicht, das Umsublimieren des feinverteilten Urotropins zu unterdrücken, so daß sich in diesen Fällen immer wieder eine Oberfläche mittlerer Größe ausbildete.

DER EINFLUSS DER GEFÄßWAND

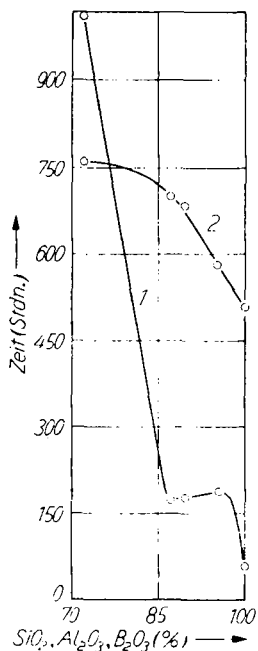
Abbild. 6 zeigt den Verlauf der thermischen Zersetzung in Reaktionsgefäßen aus verschiedenen Gläsern. Mit zunehmendem Gehalt der Gläser an sauren Bestand-



Abbild. 6
Zersetzung in verschiedenen
Gläsern (195°C).

- 1: Quarz, 2: Duranglas,
3: Jenaer Geräteglas 20,
4: Supremaxglas,
5: AR-Glas

teilen (SiO_2 , B_2O_3 und Al_2O_3) nimmt die Reaktionszeit ab. Bei den Bodenkörperreaktionen kann man nicht so klar zwischen Induktionsperiode und Hauptreaktion unterscheiden, wie es beim Zerfall des ungesättigten Dampfes möglich ist. Die verschiedenen Glassorten verkürzen jedoch auch hier jeweils nur die Induktionsperiode, während der Verlauf der Hauptreaktion im wesentlichen unverändert bleibt (vgl. III. Mitteil.³⁾).



Abbild. 7. Abhängigkeit der
Reaktionszeit vom Säure-
gehalt der Gläser.

- 1: ungesättigter Dampf,
2: Dampf/Kristall

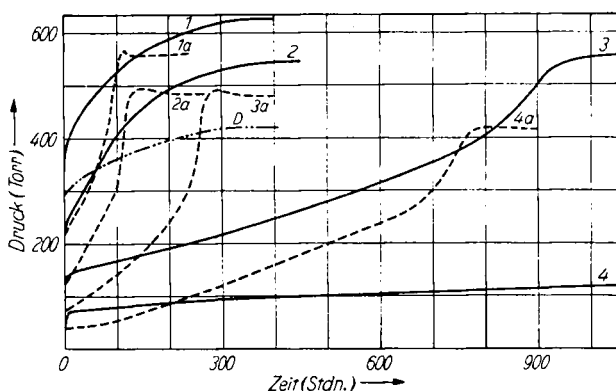
In Abbild. 7 sind die Reaktionszeiten (bis zum steilsten Anstieg) als Funktion der sauren Bestandteile der Gläser für beide Reaktionssysteme aufgetragen. Für den Zerfall des ungesättigten Urotropindampfes ergibt sich eine stärkere Abhängigkeit als für die Bodenkörperreaktionen. Dies erklärt sich damit, daß der ungesättigte Dampf an der Gefäßwand zerfällt. Auffällig ist, daß hier der Kurvenzug im Bereich der Hartgläser eine Unstetigkeit zeigt. Obwohl für den Bodenkörperzerfall eine Gefäßwandreaktion fast vollständig ausgeschlossen werden kann, zeigt sich auch hier eine merkliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser. Es muß angenommen werden, daß in diesem Fall die Kristallunterlage Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat. Insbesondere den Phasengrenzflächen Glas/Kristall und den Grenzlinien Glas/Kristall/Dampf kann in diesem Zusammenhang eine erhöhte Wirksamkeit zugesprochen werden.

Orientierende Versuche, bei denen die Zersetzung eines Urotropin-Polykristalls mikroskopisch beobachtet wurde, deuten ebenfalls auf eine erhöhte Aktivität der Grenzlinien und Grenzflächen bei Beginn der Reaktion hin.

Legt man bei Bodenkörperreaktionen Glaswolle vor (Vergrößerung der spezifischen Glasoberfläche bis auf 160 cm^{-1}), so ergeben sich Zerfallskurven, die zwei Erschei-

nungen aufzeigen. Einerseits ist zu erkennen, daß die Gefäßwand so aktiv ist, daß auch bei Bodenkörperreaktionen immer einige Dampfmolekeln daran zerfallen. Der Anteil ist jedoch so klein, daß er erst bei sehr großen Glasoberflächen im Reaktionsverlauf deutlich in Erscheinung tritt. Andererseits ergibt sich, daß die katalytische Wirksamkeit des Bodenkörpers durch die Zersetzungsprodukte herabgesetzt wird.

Abbild. 8 zeigt die Zersetzung von 0.5 g Urotropin in 400 ccm bei 195–240°C unter Vorlage einer spezifischen Glasoberfläche von 160 cm^{-1} . Die Charakteristik der Reaktionen weicht von derjenigen normaler Bodenkörperreaktionen stark ab. Alle Kurven zeigen einen auffallend steilen Start, dessen Anteil am Gesamtumsatz mit steigender Temperatur zunimmt. Es schließt sich eine langsamere Hauptreaktion an, die mit zunehmender Temperatur steiler verläuft. Bei tieferen Temperaturen ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt.



Abbild. 8. Einfluß großer Glasoberflächen ($f = 160 \text{ cm}^{-1}$). 1, 1 a: 240°C; 2, 2 a: 225°C; 3, 3 a: 210°C; 4, 4 a: 195°C; D = 0.37 g Urotropin (ungesättigter Dampf), 240°C

Die Reaktionskurven gleichen sich mit zunehmender Zersetzungstemperatur mehr und mehr den Zerfallskurven von ungesättigtem Dampf an großen Glasoberflächen an. Die Zersetzung von ungesättigtem Dampf, die unter Normalbedingungen bei 240°C unendlich lange dauern würde, verläuft an großen Glasoberflächen relativ schnell, wie Kurve D zeigt. Hier wurde ungesättigter Dampf (0.37 g Urotropin) bei 240°C an einer spezifischen Oberfläche von 160 cm^{-1} zersetzt. So ist also der steile Start der Reaktionen in Abbild. 8 mit dem sofort beginnenden Zerfall des Dampfanteils zu erklären.

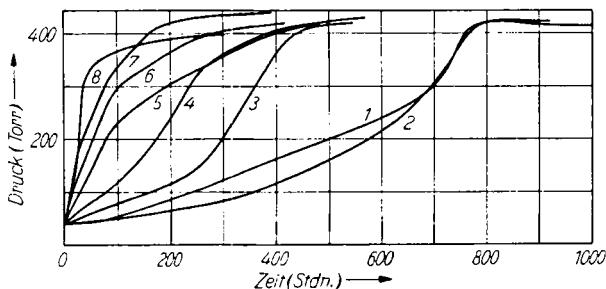
Die Zersetzung des Kristalls wird durch die bei der Dampfreaktion entstehenden Zerfallsprodukte verlangsamt, wie der Vergleich mit den Bezugsreaktionen zeigt. Besonders deutlich ist dies bei den Messungen bei 210°C zu erkennen. Obgleich die Kurvenzüge bei 225 und 240°C anzudeuten scheinen, daß bei diesen Temperaturen die Kristallzersetzung fast gänzlich auszuschließen ist, befindet sich nach Beendigung der Reaktionen auch in diesen Reaktionsgefäßen ein großer Teil des festen Rückstandes an der Stelle, an der sich vorher die Kristalle befanden, und die Gefäßwand ist nur relativ wenig gefärbt.

Der Nachweis der anfänglich hohen katalytischen Aktivität der Gefäßwand dürfte vor allem auch für die Kristallwachstumsversuche mit Urotropin von Bedeutung sein. Die zuerst wirksamen aktiven Stellen der Glasoberfläche werden sofort nach Beginn der Reaktion wieder vergiftet. Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim Zerfall des ungesättigten Urotropindampfes an Quarz gemacht (vgl. III. Mitteil.³⁾). Entsprechend dem Anteil der Dampfzersetzung wird der Zerfall des Bodenkörpers verlangsamt und sein Anteil am Gesamtumsatz herabgesetzt. Dies ist durch die Adsorption von Zerfallsprodukten am Bodenkörper und damit Vergiftung der Zersetzungscentren zu erklären.

DER EINFLUSS VON WASSERDAMPF AUF DIE ZERSETZUNG

Parallel zu den Versuchen am System „ungesättigter Dampf“ wurde auch für die Dampf/Kristall-Reaktion die Beeinflussung durch Wasserdampf untersucht. In Anbetracht dessen, daß Urotropin in wäßriger Lösung in Formaldehyd und Ammoniak gespalten wird ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{HCHO} + 4 \text{NH}_3$), und zwar besonders gut bei 100°C , war von Interesse, ob sich bei Vorlage großer Wassermengen im System „Dampf/Kristall“ möglicherweise ein Zerfall im Sinne dieser Aufspaltung in wäßriger Lösung abzeichnet. Für das System „ungesättigter Dampf“ wurde eine derartige Aufspaltung in Gegenwart von Wasserdampf nicht gefunden (vgl. III. Mitteil.³⁾).

Abbild. 9 zeigt die Zerfallskurven für Wasserdampfvorlagen von 20 bis 1280 Torr_{195°C} (kleine Substanzoberfläche). Mit steigendem Wasserdampfdruck werden die Gesamtreaktionszeiten kürzer und der autokatalytische Charakter der Reaktion verschwindet mehr und mehr. Für die erste Deutung der hier vorliegenden Messungen sind die nachstehend aufgeführten Sonderheiten zu berücksichtigen.



Abbild. 9. Einfluß von Wasserdampf. 1: Bezugsreaktion, 2: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 20$, 3: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 85$, 4: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 250$, 5: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 285$, 6: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 476$, 7: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 549$, 8: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1282$ [$p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{Torr}_{195^\circ\text{C}}$]

Der Enddruck aller Reaktionen entspricht demjenigen einer Normalreaktion, womit angezeigt zu sein scheint, daß keine neuen Reaktionswege auftreten. Nach Beendigung der Reaktionen wurde festgestellt, daß nur ein etwa 90-proz. Umsatz erreicht wurde.

Der feste Rückstand der Reaktionen hat gegenüber den normalen Bodenkörperreaktionen ein verändertes Aussehen. Während sonst die Form der Ausgangskristalle

oft noch zu erkennen ist, quillt der feste Rückstand bei Anwesenheit von Wasserdampf bis zum doppelten Volumen auf und wird porös. Da Urotropin etwas hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist, muß bereits eine Veränderung des unzersetzten Kristalls durch adsorbiertes Wasser angenommen werden.

Ebenso wie im Reaktionssystem „ungesättigter Dampf“ haben die Veränderungen der Reaktionscharakteristik bei Vorlage von Wasserdampf und bei Vorlage großer Glasoberflächen die gleiche Tendenz: die ursprüngliche Charakteristik tritt zugunsten einer Reaktion mit schnellerem Start und allmählichem Abklingen zurück. Wie schon erwähnt, ergibt sich für die Reaktionen an großen Glasoberflächen ein merklicher Anteil Dampfzersetzung an der Gefäßwand, dem sich dann jedoch bei 195°C eine stark verlangsamte Bodenkörperreaktion anschließt. Bei der Zersetzung von ungesättigtem Dampf wäre außerdem bei Anwesenheit von Wasserdampf eine Induktionsperiode von mindestens 50 Stunden zu erwarten, während der eine Einwirkung des Wassers auf die Glaswand im Sinne einer Vergrößerung der primären Zersetzungscentren anzunehmen ist (vgl. III. Mitteil.³⁾). Die vorliegenden Kurven zeigen jedoch keine Induktionsperiode und keine Verlangsamung der Reaktion nach dem schnellen Start, so daß hier nicht ohne weiteres auf einen vergrößerten Dampfanteil an der Zersetzung geschlossen werden kann.

HELMUT ZINNER und WINFRIED THIELEBEULE

Derivate der Zucker-mercaptale, XXIII¹⁾

Acyl- und Benzylidenverbindungen der D-Galakturonsäure-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstage gewidmet

Aus dem D-Galakturonsäure-dimethylmercaptopal lassen sich gut kristallisierende Methyl- bzw. Äthylester und deren acetylierte bzw. benzylierte Derivate gewinnen. Die aus den Estern darstellbaren Dibenzylidenverbindungen werden ausführlich hinsichtlich des Auftretens von Isomeren untersucht; ferner werden die aus ihnen erhältlichen Umwandlungsprodukte und deren Derivate beschrieben, die entweder durch Reduktion mit LiAlH_4 und anschließende Abspaltung von Mercaptan oder umgekehrt durch Abspaltung von Mercaptan und anschließende Reduktion mit LiAlH_4 entstehen. Endprodukte sind schließlich Dulcitol-Derivate, die mit bekannten Stoffen verglichen werden.

Beim Schütteln von D-Galakturonsäure oder 1,2;3,4-Diisopropyliden-D-galakturonsäure mit einem Mercaptan und konz. Salzsäure erhält man bekanntlich ein Gemisch

¹⁾ XXII. Mitteil.: H. ZINNER, A. KOINE und H. NIMZ, Chem. Ber. 93, 2705 [1960].