

88. Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Dicyclopentadien von Emil Baur und Stefan Frater.

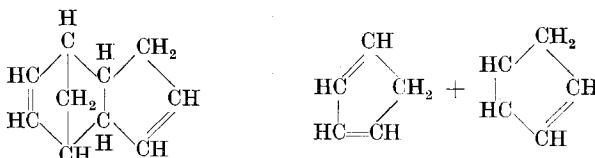
(26. V. 41.)

Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob nicht bei organischen Synthesen überhaupt, besonders aber bei der Knüpfung von C—C-Bindungen, eine Asymmetrie in die Kinetik dieser Vorgänge hineinkomme in dem Sinne, dass der inverse Prozess, die Lösung einer solchen Bindung, nicht mit derselben Leichtigkeit vorschreiten möchte. Es wäre damit eine gewisse Einschränkung der Umkehrbarkeit gegeben; in der Nähe des Gleichgewichtes wäre bei gleicher Entfernung vom Gleichgewicht die R.G. im Hin- und Gegensinn nicht mehr gleich. Die Gleichgewichtskonstante K könnte nicht mehr dargestellt werden als gegeben durch den Quotienten aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der inversen Reaktionen α_2 und α_1 nach dem Theorem von *Guldberg*:

$$K = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Wir hätten „einseitiges Gleichgewicht“¹⁾.

Geeignete Fälle zur Untersuchung des fraglichen Problems schienen die Diensynthesen nach *Diels* und *Alder*²⁾ darzubieten. Durch Untersuchungen von *G. B. Kistiakowsky*³⁾ und anderen Autoren sind wir darüber unterrichtet, dass die Polymerisation des Cyclopentadiens (spez. Geschwindigkeit α_1) und ihre Umkehrung, die Depolymerisation des Dicyclopentadiens (spez. Geschwindigkeit α_2), allen Anforderungen entspricht: nämlich zwischen 150° und 200° in der Gasphase genügend rasche Umsetzung, mittlere Lage des Gleichgewichtes:



¹⁾ Literatur in: Activation des molécules, Réunion internat. de Chimie physique, Paris, 1928, S. 173.

²⁾ A. 485, 223 (1931); 514, 197 (1934); Z. angew. Ch. 47, 837 (1934); 50, 510 (1937).

³⁾ Am. Soc. 58, 123, 1060 (1936); J. Chem. Phys. 5, 682 (1937); G. H. Benford, A. Wassermann, Soc. 1936, 1028; 1939, 362. — G. König, Diss. Berlin 1938. — G. R. Schulze, Öl und Kohle, 14, 115 (1938).

mit der Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(M)^2}{(D)} \left[= \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \text{ nach der Theorie} \right]$$

und genügende Freiheit von Nebenreaktionen.

Zu einer Entscheidung der aufgeworfenen Frage reichen indessen die vorliegenden Unterlagen nicht hin. Es waren noch mehr und dem vorliegenden Zweck genauer angepasste Untersuchungen nötig. Es musste die Reaktion manometrisch von beiden Seiten am identischen Präparat bis zum völligen Gleichgewicht verfolgt werden, und zwar über ein möglichst grosses Temperaturgebiet und in beiden Richtungen mit möglichst vielen einzelnen Abläufen.

Diese Untersuchung haben wir durchgeführt und berichten nachfolgend über das Ergebnis.

I. Die Δ, v -Kurven.

Der Verlauf der Umsetzung wird an Spiralglasmanometern mit Fernrohrablesung verfolgt. Messgenauigkeit ± 1 mm Hg. Wegen Einrichtung, Ofen, Temperaturmessung, Vorbereitung der Präparate usw. verweisen wir auf die Dissertation von *St. Frater*¹⁾.

Der Verlauf wurde im Temperaturbereich von 149—195° und im Druckgebiet von 109—638 mm Hg verfolgt. Bei niederen Temperaturen ist der Ablauf zu träge, bei höheren Temperaturen beginnen Zersetzung. Der Anfangsdruck ist durch Extrapolation aus dem Kurvenverlauf zu bestimmen, da das Gas unmittelbar in das heisse Reaktionsgefäß eingelassen werden musste und die Reaktion sofort ihren Gang nimmt. Wir haben vier Isothermen aufgenommen, bei 149°, 165,5°, 180° und 195°. Bei jeder Temperatur wird eine Anzahl von Druck-Zeit-Kurven (P, t -Kurven) aufgenommen. In Figg. 1 und 2 sind als Beispiele zwei abgebildet für 195°, namentlich um zu

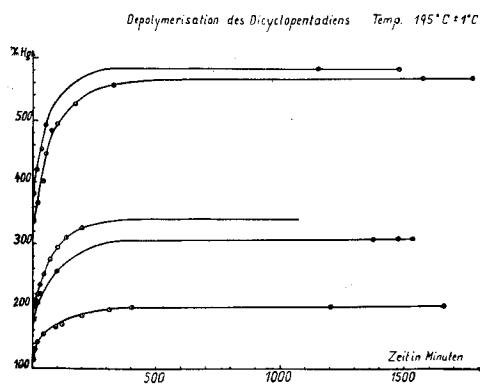


Fig. 1.

¹⁾ Stefan Frater, Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Dicyclopentadien. Diss. No. 1186 Zürich E.T.H. 1941.

zeigen, dass und wie weit die Endwerte wirklich über längere Zeit beobachtet und ihre Konstanz sichergestellt worden ist. Die konstanten Endwerte dienen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p , auszuwerten mit den Partialdrucken in mm Hg.

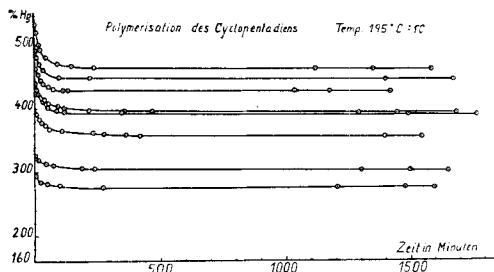


Fig. 2.

Es gilt beim Gleichgewicht:

$$K_p \cdot p_D - p_M^2 = \text{Null}$$

Der Index D bedeutet das Dimere, der Index M bedeutet das Monomere. Die Partialdrucke p ergeben sich aus den gemessenen Gesamtdrucken am Anfang P_A und am Ende P_E nach den Beziehungen

$$\frac{p_M}{2} = P_E - P_A = \text{Druckzunahme}$$

$$p_D = P_E - p_M$$

Die Laufwerte von p_M und p_D werden in der folgenden Weise rechnerisch verarbeitet:

Zwischen je zwei Ablesungen wird das Zeitmittel (t_m) gebildet für p_{Dt_m} und p_{Mt_m} . Mit diesen Werten wird der Ausdruck gebildet

$$K_p \cdot p_{Dt_m} - p_{Mt_m}^2 = \Delta$$

Δ ist die van't Hoff'sche „Entfernung vom Gleichgewicht“. Diese Werte werden gegen die Geschwindigkeiten

$$v = \frac{\Delta p_M}{\Delta t}$$

in ein Achsenkreuz mit den Koordinaten v und Δ eingetragen, dessen Nullpunkt das Gleichgewicht darstellt. Schliesslich wird der Quotient

$$\lambda = \frac{v}{\Delta}$$

gebildet. Das K_p , das in die Berechnung von Δ eingeht, ist für jede Isotherme der Mittelwert aus sämtlichen Läufen in beiden Richtungen. Wir wollen den Vorgang $M \rightarrow D$, die Polymerisation, mit „Pol“, den Gegenvorgang $D \rightarrow M$, die Depolymerisation, mit „Depol“ bezeichnen.

Nach dem fundamentalen Theorem der chemischen Kinetik von *Guldberg* soll, wenigstens für kleine Δ -Werte, daher in unmittelbarer Nähe des Gleichgewichtes, λ auch beim Vorzeichenwechsel von Δ konstant sein. Wenn das nicht der Fall ist, so haben wir „einseitiges Gleichgewicht“. Bei der Gültigkeit der *Guldberg'schen* Gleichung

muss die Δ, v -Kurve durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes als Gerade knicklos hindurchtreten, im Fall „einseitigen Gleichgewichtes“ dagegen hat die Kurve am Gleichgewichtspunkt einen Knick. Ob dies eintritt, wird untersucht, indem die Isothermen der Figuren 3, 4, 5, 6 gezeichnet werden. Die Tabelle 1 soll ein Beispiel geben für die Berechnung von v , Δ und λ aus den Versuchsdaten. Die in

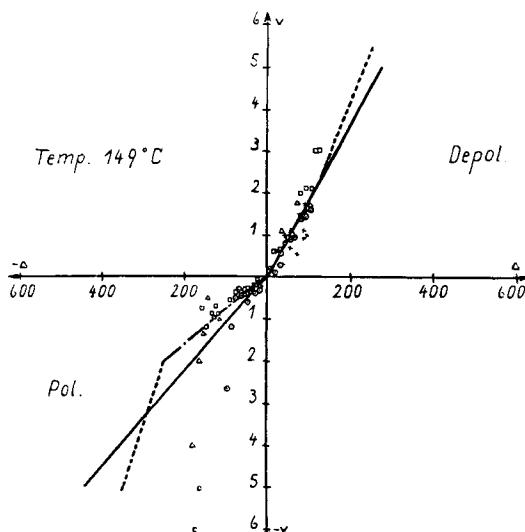


Fig. 3.

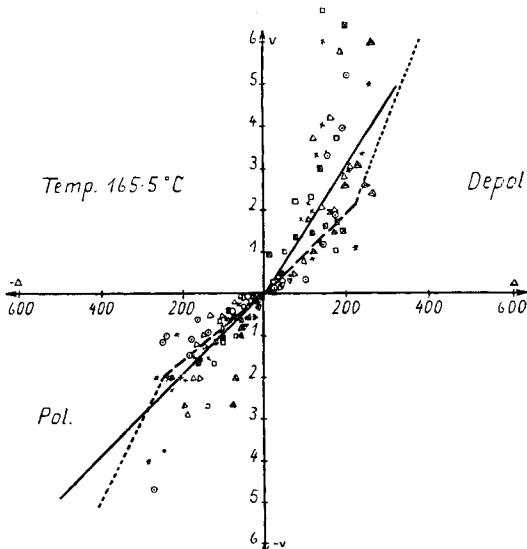


Fig. 4.

den Figuren 3 bis 6 eingezeichneten Geraden sind aus den zugehörigen λ durch Mittelwertbildung gewonnen. Das gesamte Material an Messungen ist in der Diss. *Frater* niedergelegt.

Tabelle 1.

t Min.	Δt Min.	Pol.		$149 \pm 1^\circ$					$K_p = 277$		
		P mm Hg	P_D mm Hg	P_M mm Hg	P_{Dtm} mm Hg	P_{Mtm} mm Hg	$P_{Mtm}^2 \times 10^3$	ΔP_M	$\frac{-v}{\Delta P_M}$	$\frac{-\Delta}{\Delta t}$	$K_p \cdot P_{Dtm} - P_{Mtm}^2 \times 10^3$
0	0	314	0	314		314	98,0				98,0
3	3	310	4	306	2	310	96,2	8	2,66	95,7	0,0278
15	12	302,8	11	292	7,5	299	89,2	14	1,17	87,2	0,0134
42	27	296	18	278	14,5	285	81,5	14	0,52	76,5	0,0068
75	33	290,8	23	268	20,5	273	74,8	10	0,32	69,2	0,0066
105	30	284	30	254	26,5	261	68	14	0,47	60,6	0,0077
150	45	270	44	226	37	240	57,6	28	0,62	47,0	0,0132
195	45	263,2	51	212	47,5	219	48	14	0,31	34,7	0,0089
245	50	254,1	60	194	55,5	203	41,3	18	0,36	26,0	0,0138
300	55	246,4	68	178	64	186	34,6	16	0,29	17,0	0,0171
335	35	242,8	71	172	69,5	175	30,7	6	0,17	11,5	0,0147
475	140	237,6	76	162	73,5	167	28	10	0,07	8,0	0,0090
1380	905	234,6	79	156	77,5	159	25,4	6			
1575	195	233,8	80	154	79,5	155	24	2			
1650	75	233	81	152	80,5	153	23,5	2			

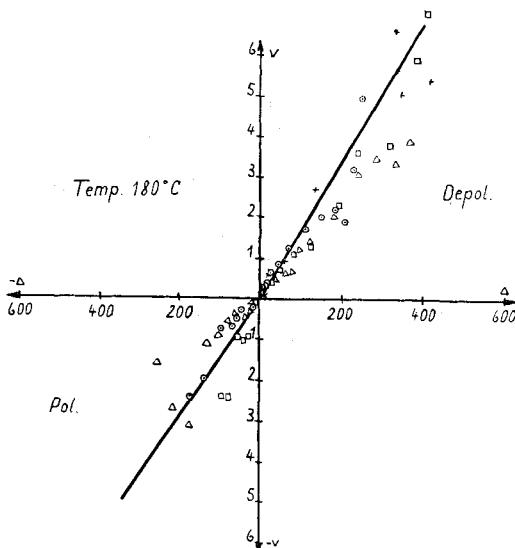


Fig. 5.

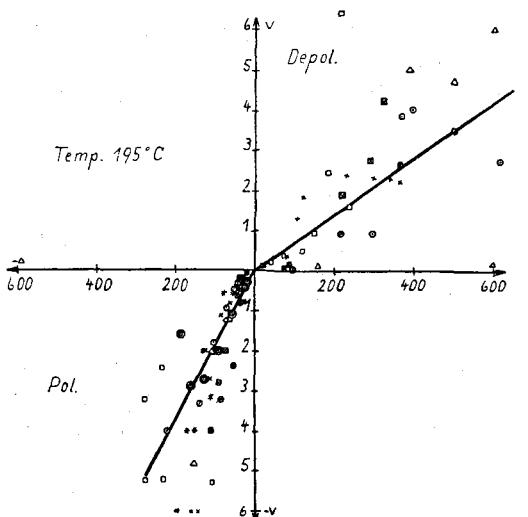


Fig. 6.

Zur Erläuterung der Δ, v -Kurven dienen die folgenden Bemerkungen:

$149 \pm 1^\circ$. Druckbereich 314 bis 632 mm Hg. $K_p = 277$; drei Pol-Versuche; vier Depol-Versuche. Figur 3. Mit dem arithmetischen Generalmittel der λ für Pol und Depol sind die Δ, v -Kurven gezeichnet.

Man sieht, dass Depol im ganzen rascher verläuft. Im Einzelnen aber sieht man, dass für beiderlei Abläufe in grösserer Entfernung vom Gleichgewicht eine Beschleunigung auftritt. Mit dem Generalmittel unterhalb $v = 2$ erhält man die gestrichelte Kurve, welche den Knick verstärkt zur Darstellung bringt. Mit den Generalmitteln oberhalb $v = 2$ kommt die punktierte Kurve zustande, die eine beidseitige Beschleunigung in diesem Gebiet ersichtlich macht. Die Beschleunigung trägt mehr aus für Pol; immerhin verbleibt auch in diesem Gebiet der Depol noch ein Geschwindigkeitsüberschuss. Gleicht man die Kurvenstücke graphisch aus, würde sich eine Schleifenkurve von der Gestalt der Fig. 7 mit Wendetangente am Gleichgewichtspunkt ergeben.

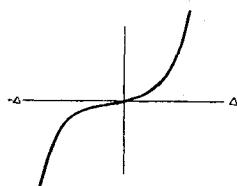


Fig. 7.

Nach den Theorien von *Guldberg* müsste die Kurve eine Gerade sein; nachdem dies nicht der Fall ist, so haben wir zu schliessen, dass jene Forderung nicht erfüllt ist.

Für die Kurve, die mit den Generalmitteln gezeichnet ist, ergibt sich der *Baur'sche* λ -Quotient:

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 1,8$$

Dieser Quotient ist ein Mass für die Abweichung vom *Guldberg*-schen Sollwert Eins.

Bei der starken Fehlerübersetzung, die der Bildung von Differenzenquotienten anhaftet, muss man sich nicht wundern über die verhältnismässig grosse Streuung der Bestimmungspunkte, die aus rechnerischen Gründen gerade bei den kleinsten v-Werten am stärksten ins Gewicht fallen, während die Anfangswerte, wie aus allgemeiner kinetischer Erfahrung wohl bekannt ist, aus messtechnischen Gründen am meisten gestört zu sein pflegen. Gegen beiderlei Unbestimmtheit gibt es nur *ein* Mittel: möglichste Vergrösserung der Zahl der Einzelbeobachtungen. Diesem Gebot ist hier, wie in den folgenden Isothermen, so weit nachgekommen worden, als die Sachlage erforderte. Noch grössere Häufung der Messungen könnte am Gesamtergebnis nichts mehr ändern.

Dieselben Bemerkungen, die für die 149^0 -Isotherme zu machen waren, gelten auch für die folgenden Isothermen.

$165,5 \pm 1^0$. Druckbereich 254 bis 638 mm Hg. $K_p = 591$. Sieben Pol-Versuche; sieben Depol-Versuche. Fig. 4.

Die zahlreichen Messpunkte, die auf Fig. 4 eingetragen sind, ergeben ein etwas krauses Bild. Immerhin liefert das Generalmittel ein deutliches Übergewicht für Depol, nämlich:

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 1,54$$

Es ist aber offensichtlich, dass die λ -Kurve schleifenförmig gekrümmmt ist in dem Sinne, dass für grössere v eine Beschleunigung sowohl für Pol als für Depol eintritt. Dasselbe war für 149^0 bemerkt worden.

Um den Gang in der Nähe von $A = \text{Null}$ rein zu bekommen, bestimmen wir, wie für 149^0 , das λ -Mittel für $v = 2$ und erhalten die gestrichelte Kurve. Diese ergibt nun allerdings den Knick nur schwach ausgeprägt, nämlich:

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 1,24$$

Der Überschuss ist noch fühlbar, aber beinahe an der Fehlergrenze. Die punktierten Kurvenäste geben die λ -Mittel oberhalb $v = 2$. Sie geben auch noch ein kleines Plus für Depol. Im all-

gemeinen ist das Ergebnis, das bei 165,5° der Knick zugunsten von Depol zwar wiedergefunden wird, sich aber stärker verwischt. Wir werden sehen, dass für 180° die Annäherung an den klassischen Verlauf praktisch vollkommen wird.

180 \pm 1°. Druckbereich 218 bis 584 mm Hg. K = 1177. Drei Pol-Versuche; vier Depol-Versuche. Fig. 5.

Nach Fig. 5 ist bei 180° der Knick so gut wie verschwunden. Die Generalmittel ergeben:

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 1,12$$

was dem klassischen Verhalten nahezu entspricht.

Beschleunigungen sind auch nicht mehr zu erkennen. Wir finden also mit steigender Temperatur allmählich verschwindende Dissymmetrie. Dies erscheint durchaus vernünftig, insofern als anzunehmen wäre, dass die Hemmungen, welche die Dissymmetrie hervorbringen, durch verstärkte thermische Molekularbewegung endlich besiegt werden.

Dem gegenüber erbrachten Messungen bei 195° eine Überraschung, indem der Knick von neuem auftrat, diesmal aber in entgegengesetzter Richtung.

195 \pm 1°. Druckbereich 109 bis 582 mm Hg. K = 2200. Acht Pol-Versuche; fünf Depol-Versuche. Fig. 6.

Gegenüber 180° ist die Zahl der Messpunkte erhöht worden, was nötig ist, um den hier auftretenden Knick in der Gegenrichtung möglichst sicherzustellen. Da das Gleichgewicht schon stark auf der Seite liegt, steht für den Polymerisationsast nur ein kleineres Intervall zur Verfügung. Die Schnelligkeit des Ablaufs ist ein Vorteil, so dass die Streuung geringer ausfällt. Dagegen könnte auf der Pol-Seite ein Hinausschiessen über das Dimere eine höhere Geschwindigkeit vortäuschen.

Indessen ist — etwa durch Kondensate oder Verharzungen — davon nichts in Erscheinung getreten, so dass wir keine Ursache haben, den beobachteten Effekt nach dieser Richtung zu korrigieren. Wenn man, wie dies für 149° geschehen ist, die λ -Mittel bildet für $v < 2$ und für $v > 2$, so findet man für die höheren Geschwindigkeiten eine beidseitige kleine Beschleunigung. Wir wollen dies nur anmerken, ohne besonderen Nachdruck darauf zu legen, da es zweifelhaft erscheinen könnte, ob der Effekt reell ist, wie dies für 149° zweifellos der Fall ist.

Die Generalmittel ergeben

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 0,37$$

Depol geht fast nur ein Drittel so rasch wie Pol. Ist dies richtig, so bedeutet der *Guldberg'sche* Quotient nicht eine Grenze, sondern er

ist dann nur ein Durchgang, ein zufälliger, für eine einzelne Temperatur statthabender Ausgleich. Unter diesen Umständen ist es wesentlich, nachzusehen, ob die Kurve des Temperaturganges der λ -Quotienten stetig ist.

170°.

Es trifft sich ausserordentlich günstig, dass wir in der Dissertation von *G. König*¹⁾ Material finden, das wir für unsere Zwecke auswerten können. Das fragliche Material ist vom Verfasser nicht in der hier interessierenden Absicht gewonnen worden, also völlig unbeeinflusst davon. Die Abläufe für Pol und Depol, die wir brauchen können, beziehen sich auf 170°. Sie sind uns in der Hin- und Gegenrichtung nur in der Einzahl gegeben. Die Messpunkte scheinen aber sehr genau zu sein, indem geringere Streuungen vorkommen als in unseren Versuchen; allerdings sind die von *G. König* durchgemessenen Intervalle bedeutend kleiner als bei uns. Zur Auswertung der λ -Werte ist das K_p nötig. Dieses muss im *König*'schen Versuch aus den zwei Endwerten für die Hin- und Gegenreaktion als Mittelwert bestimmt werden. Die beiden Werte sind: $K_p = 640$ und 1100. Sie liegen — weil Depol nicht lange genug beobachtet wurde — erheblich weiter auseinander als bei unseren Versuchen. Der Mittelwert wäre $K_p = 900$. Er besitzt nicht die Sicherheit wie bei unseren Versuchen. Wir haben daher vorgezogen, mit einem K_p zu rechnen, der aus unseren Messungen durch Interpolation folgt. Es ist der Wert $K_p = 742$. Wir geben unsere Berechnung der λ , v-Kurven nach den *König*'schen Daten in den Tabellen 2 und 3 ausführlich wieder.

Tabelle 2.

t Min.	Δt Min.	Pol.		$170 \pm 1^\circ$		$K_p = 742$		
		P mm Hg	P_D mm Hg	P_M mm Hg	ΔP_M	$\frac{-v}{\Delta P_M}$	$\frac{\Delta P_M}{\Delta t}$	$K_p \cdot P_{Dtm}$ $- P_{Mtm}^2 \times 10^3$
0	0	341	0	341	0			
25	25	322	19	302	39	1,56	96,0	0,0163
50	25	310	31	279	23	0,92	66,3	0,0146
75	25	300,6	40	261	18	0,72	51,9	0,0141
97	22	295	46	249	12	0,49	33,1	0,0148
131	34	289,2	52	237	12	0,35	22,6	0,0156
189	58	283,1	58	225	12	0,26	12,5	0,0231
304	15	279,6	61	219	6	0,40		
1696	1392	273	68	205	14	0,01		
2860	1164	268,3	73	195	10			
2976	116	266,3	75	191	4			

¹⁾ *G. König*, Diss., S. 30 und 37.

Tabelle 3.

Depol			170 \pm 1°			Kp = 742		
t Min.	Δt Min.	P mm Hg	P_D mm Hg	P_M mm Hg	ΔP_M	$+ v =$ $\frac{\Delta P_M}{\Delta t}$	$\frac{+ \Delta =}{K_p \cdot P_D t m}$ $- P_M^2 t m \times 10^3$	$\lambda \times 10^3$
0	0	181,5	182	0	0			
5	5	187,5	176	12	12	2,4	133,0	0,0180
8	3	192	171	21	9	3	128,0	0,0234
12	4	196,6	167	30	9	2,25	125,0	0,0180
16	4	200,5	163	38	8	2	121,0	0,0165
19	3	205,8	158	48	10	3,3	117,0	0,0275
24	5	211,5	152	60	12	2,4	112,0	0,0216
29	5	217,8	146	72	12	2,4	106,0	0,0226
36	7	224,2	138	86	14	2	99,0	0,0202
42	6	230,2	132	98	12	2	92,0	0,0217
45	3	232,7	131	102	4	1,33	87,5	0,0152
54	9	240,1	122	118	14	1,55	81,8	0,0189
62	8	247,3	115	132	14	1,75	72,0	0,0243
70	8	253,5	110	144	12	1,5	64,5	0,0234
85	15	262,8	101	162	18	1,2	54,8	0,0222
99	14	270,1	92	178	16	1,15	42,6	0,0274
108	9	275,2	87	188	10	1,11	33,0	0,0336
131	23	284	78	206	18	0,78	23,0	0,0340
196	65	297,8	66	232	26	0,40		

Mit diesen Δ , v-Punkten wird Fig. 8 erhalten.

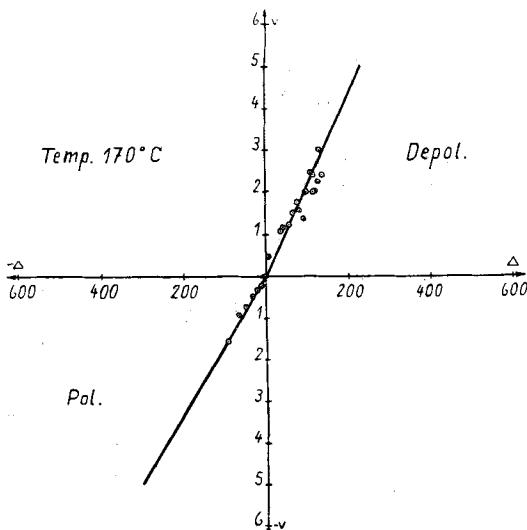


Fig. 8.

Damit wird der λ -Quotient:

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 1,37$$

Wir erhalten für die λ -Quotienten die Reihe

t°	λ
149	1,80
165,5	1,54
170	1,37 (G. König)
180	1,12
195	0,37

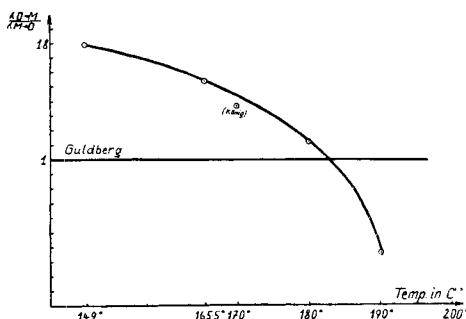


Fig. 9.

Wie Fig. 9 zeigt, liegen die λ recht gut auf einer glatten Kurve. Namentlich der ganz unabhängige *König*'sche Wert fügt sich ziemlich gut ein. Hierdurch stützen sich alle Beobachtungen wechselseitig. Es ist nicht möglich, den ganzen Verlauf als zufällig und durch Unvollkommenheiten der Bestimmung bedingt beiseite zu schieben. Das Postulat von *Guldberg* würde die für $\lambda = 1$ durchgezogene Gerade verlangen. Um es als möglicherweise erfüllt zu erachten, müssten die gemessenen λ unregelmässig um diese Gerade herum liegen, was, wie ersichtlich, durchaus nicht zutrifft. Man möchte vielleicht zunächst vermuten, dass Pol deswegen langsamer ist, weil von zweiter Ordnung. Zwei Moleküle müssen sich passend treffen und ihre Bindungen austauschen. Hingegen könnte Depol in seiner Geschwindigkeit bevorzugt erscheinen, weil von erster Ordnung: die dimere Molekel braucht bei passendem Anstoss nur zu zerspringen. Die Erfahrung belehrt uns eines anderen: Es tritt mit steigender Temperatur ein Überwiegen der Bindungsbeweglichkeit zugunsten von Pol ein, während der Zuwachs von Depol durch die thermische Agitation dagegen zurücktritt.

Wie immer sich aber die Natur im einzelnen verhalten möge, jedenfalls befolgt sie am Cyclopentadien nicht den von *Guldberg* gemeinten Ausgleich, der eben unter allen Umständen verlangen würde

$$\frac{\lambda_{D \rightarrow M}}{\lambda_{M \rightarrow D}} = 1$$

II. Gleichgewichtskonstante, Wärmetonung und Aktivierungswärme.

Auf den Figg. 1 und 2 sind zwei Druck-Zeit-Diagramme für Pol und Depol beispielsweise veranschaulicht worden. Die wagrechten Kurvenstücke dienen zur Bestimmung von K_p . Die Mittelwerte von K_p für jede Temperatur sind für die einzelnen Temperaturen im Text angegeben. In der folgenden Tabelle 4 sind sämtliche Einzelwerte von K_p verzeichnet, um zu zeigen, welche Übereinstimmung erreicht worden ist.

Tabelle 4.

Temp.	K_p Pol	K_p Depol	K_p Mittel
149°	217 220 330 360	285 272 254	277
165,5°	535 642 593 640 580 570 580	550 629 617 565 621 635 515	591
180°	1130 1249 1135	1218 1194 1137 1172	1177
195°	1961 1965 1822 2701 2295 2402 2200 2080	2295 2578 2000 2242 2400 2200	2200

Mit den Koordinaten $\log K_p$ und $1/T$ erhält man das Kurvenbild der Fig. 10 aus den Daten der Tabelle 5.

Tabelle 5.

$T_{\text{abs.}}$	$\frac{1}{T} \times 10^3$	K_p	$\log K_p$
422	2,37	277	2,4425
438,5	2,28	591	2,7716
453	2,21	1177	3,0708
468	2,14	2200	3,3424

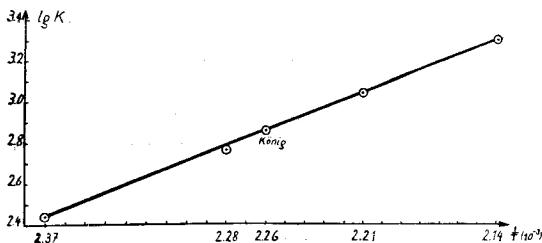


Fig. 10.

Die Bestimmungen liegen gut auf einer Geraden und bestätigen sich dadurch wechselseitig. Für 170° folgt durch Interpolation der Wert, der zur Konstruktion der *König*'schen Isotherme Verwendung gefunden hat.

Indem wir in bekannter Weise nach *van't Hoff* die Wärmetönung Q_v (= bei der Dissoziation des Dimeren in das Monomere absorbierte Wärme bei konstantem Volumen) berechnen, ergibt sich:

$$\frac{d \log K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2}$$

$$\log K_p - \log RT = \frac{Q_v}{4,57 T} + \text{Konst.}$$

$$\log (K_p)_{468} - \log (K_p)_{422} - \log \frac{468}{422} = -\frac{Q_v}{4,57} (2,37 - 2,14) \times 10^{-3}$$

$$3,3424 - 2,4425 - 0,0374 = -\frac{Q_v}{4,57} \cdot 0,23 \times 10^{-3}$$

$$Q_v = 17300 \text{ cal (absorbiert bei der Dissoz. bei konst. Vol.)}$$

Von *G. König* und *Kistiakowsky* ist im Mittel gefunden worden
 $Q_v = 20350 \text{ cal.}$

Die Autoren haben aus gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten α_1 (von Depol) und α_2 (von Pol) K_c gerechnet nach *Guldberg*:

$$K_c = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Nachdem aber diese Gleichung, wie wir jetzt sagen dürfen, nicht zutrifft, kann auch die Wärmetönung so nicht richtig herauskommen. Da jedoch die Unstimmigkeit nicht gross ist, so wirkt sie sich in Q_v

nicht besonders schlimm aus (15% Fehler in der Wärmetonung). Der Unterschied bestätigt nur die Übereinstimmung in den kinetischen Messungen einerseits von uns, anderseits der fremden Autoren.

Merkwürdig ist der kleine Temperaturkoeffizient der R.G. von Pol. Bekanntlich kann man nach *Arrhenius* aus den fraglichen Temperaturkoeffizienten die Aktivierungswärme berechnen. Diese Berechnung bildete einen der Zwecke der *König*'schen Untersuchung. Die verhältnismässige Kleinheit des Temperaturganges, die auch von *G. König*¹⁾ bemerkt wird, bedeutet geringe Aktivierungswärme.

Zunächst führen wir in Tabelle 6 die λ -Werte auf, die als Mittel aus den einzelnen Läufen hervorgehen, sowie deren Generalmittel, die zur Zeichnung der Kurven auf den Figuren 3, 4, 5, 6 gedient haben.

Tabelle 6.

t	$\lambda_{M \rightarrow D} \times 10^3$	$\lambda_{D \rightarrow M} \times 10^3$	t	$\lambda_{M \rightarrow D} \times 10^3$	$\lambda_{D \rightarrow M} \times 10^3$
149°	0,0124 0,0094 0,0090 Generalmittel 0,0101	0,0236 0,0135 0,0143 0,0239 Generalmittel 0,0182	180°	0,0221 0,0098 0,0131 Generalmittel 0,0147	0,0206 0,0122 0,0149 0,0186 Generalmittel 0,0164
165,5°	0,0069 0,0148 0,0054 0,0083 0,0097 0,0084 0,0141 Generalmittel 0,0099	0,0151 0,0212 0,0144 0,0106 0,0207 0,0121 0,0139 Generalmittel 0,0153	195°	0,0146 0,0233 0,0231 0,0142 0,0160 0,0242 0,0169 0,0214 Generalmittel 0,0188	0,0071 0,0065 0,0089 0,0068 0,0060 Generalmittel 0,0069

Der Temperaturgang ist leider nicht regelmässig. Bei 149° scheint Depol zu gross, bei 165,5° Pol zu klein gegenüber den Gegenwerten. Besonders auffällig ist der Rückgang von Depol bei 195°. Depol hat im ganzen fallende Tendenz, Pol hat im ganzen steigende Tendenz. Ob die etwas herausfallenden Werte 0,0099 bei 165,5° und 0,0164 bei 180° hinauf- bzw. herabzusetzen wären im Sinne eines regelmässigeren Temperaturverlaufes, müssen wir dahingestellt sein lassen. Das Hauptergebnis (Kurvenverlauf auf Fig. 9) bliebe wesentlich erhalten. (Die Kurve würde etwas schöner, nämlich mehr gestreckt.)

¹⁾ *G. König*, Diss., S. 26 und 32.

Mit unseren Bezeichnungen bekommen wir den folgenden Zusammenhang zwischen λ und α . Es ist

$$v = \lambda (K_p \cdot p_D - p_M^2)$$

Anderseits würde nach *Guldberg* gelten

$$K_c = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Indem wir den Unterschied in der Definition von K_c und K_p vernachlässigen, können wir schreiben:

$$\lambda_{M \rightarrow D} = \alpha_1 = \text{Koeffizient der Polymerisierung.}$$

Dann würde man aus der integrierten *Arrhenius*-Gleichung

$$\log \alpha_1 = A - \frac{Q_{\text{Akt.}}}{4,57 \text{ T}}$$

mit den Daten bei 149° und 195° die Aktivierungsgröße der Polymerisation finden zu

$$\log (\alpha_1)_{422} - \log (\alpha_1)_{468} = \frac{Q_{\text{Akt. Pol.}}}{4,57} \left(\frac{1}{468} - \frac{1}{422} \right)$$

$$\log 1,86 = \frac{Q_{\text{Akt. Pol.}}}{4,57} (0,00237 - 0,00214)$$

$$1,235 = 0,00023 \cdot Q_{\text{Akt. Pol.}}$$

$$Q_{\text{Akt. Pol.}} = 5370 \text{ cal.}$$

In der üblichen Kinetik werden die Gleichungen von *van't Hoff* und *Arrhenius* in der Weise verknüpft, dass man gleichsetzt:

$$\frac{d \ln K_{\text{Gleichgewicht}}}{dT} = \frac{d \ln \alpha_2 - d \ln \alpha_1}{dT} = \frac{Q_{\text{Wärmetönung}}}{RT^2} = \frac{Q_{\text{Akt. Depol.}} - Q_{\text{Akt. Pol.}}}{RT^2}$$

Dies kann nicht mehr stimmen, wenn in der A, v -Kurve ein Knick vorhanden ist. $Q_{\text{Akt. Depol.}}$ und $Q_{\text{Akt. Pol.}}$ können sich dann nicht mehr zu $Q_{\text{Wärmetönung}}$ ergänzen. Die Bedeutung der Aktivierungsgrößen wird dann überhaupt problematisch.

Zusammenfassung.

Erschöpfende kinetische Untersuchung der Bildung und des Zerfalls von Dicyclopentadien ergibt, dass systematische Abweichungen vorliegen gegenüber dem kinetischen Postulat von *Guldberg*. Im Sinne der *Baur'schen* Kinetik bedeuten diese Abweichungen Einseitigkeit der Gleichgewichtseinstellung.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.