

Kinetik der Bildung und des Zerfalls des Dicyclopentadiens

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Stefan Frater

Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Győr (Ungarn)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

BUDAPEST

Druck der Athenaeum A.-G.

1942

Hauptergebnis (Kurvenverlauf auf Fig. 12.) blieb wesentlich erhalten.

Mit unseren Bezeichnungen bekommen wir den folgenden Zusammenhang zwischen λ und K_c . Es ist $v = \lambda (K_p \cdot P_d - p^2_M)$.

Andererseits würde nach *Guldberg* gelten: $K_c = \frac{x_2}{x_1}$

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

$\lambda_{M \rightarrow D} = x_1 =$ Koeffizient der Polymerisierung.

Dann würde man aus der integrierten *Arrhenius*-Gleichung

$$\log x_1 = A - \frac{Q_{Akt.}}{4,57 \cdot T}$$

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

$$\log (x_1)_{422} - \log (x_1)_{468} = \frac{Q_{Akt. Pol.}}{4,57} \left(\frac{1}{468} - \frac{1}{422} \right)$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_{Gleichgew.}}{dt} &= \frac{d \ln x_2 - d \ln x_1}{dt} = \frac{Q_{Wärmetönung}}{RT^2} = \\ &= \frac{Q_{Akt., Depol.} - Q_{Akt. Pol.}}{RT^2} \end{aligned}$$

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

7. ZUSAMMENFASSUNG.

1. Mit Hilfe von gläsernen Spiralmanometern wird durch Ablesung mit Spiegel und Fernrohr die Polymerisation des Cyclopentadiens und die Depolymerisation des Dicyklopentadiens manometrisch aufgenommen und bis zum Gleichgewicht verfolgt.

2. Eine grosse Zahl von Isothermen wird bei vier Temperaturen, nämlich 149°, 165,5°, 180°, 195°, durchgemessen. Die Messungen werden nach E. *Baur* in Δ , v -Diagrammen zusammengefasst.

3. Es ergibt sich, dass systematische Abweichungen vorliegen gegenüber dem kinetischen Postulat von *Guldberg*. Diese Abweichungen werden im Sinne der *Baur'schen* Kinetik als Einseitigkeit der Gleichgewichtseinstellung gedeutet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikal.-Chem. Institut der E. T. H. in Zürich ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. *Baur* danke ich herzlich an dieser Stelle für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Ratschläge.

Zürich, Physikal.-Chem. Institut der E. T. H.