



Doctoral Thesis

Ueber das Gleichgewicht der thermischen Dissoziation der Salicylsäure

Author(s):

Hirsbrunner, Hans

Publication Date:

1934

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099628> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Über das Gleichgewicht der ther- mischen Dissoziation der Salicylsäure

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Hans Hirsbrunner
aus Sumiswald

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur

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

Nr. 784

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

c) Analyse.

Es wurde nur auf Salicylsäure geprüft, qualitativ nach der bekannten kolorimetrischen Methode (mit Eisen(III)chlorid in Alkohol), quantitativ durch Titration mit Kresolrot als Indikator. Der Inhalt der Bombe wird nach dem Versuch in wässrigem Alkohol gelöst, mit einem Tropfen Eisen(III)chlorid versetzt und darnach mit 0,1-n. NaOH titriert.

Die Kondensationsversuche mit CO_2 und Phenol verliefen vollkommen negativ. Auch bei 50-stündiger Versuchsdauer konnte weder kolorimetrisch noch titrimetrisch eine Spur von Salicylsäure gefunden werden. Es ist hiermit zugleich die Bildung von p-Oxybenzoesäure ausgeschlossen. Die kolorimetrische Prüfung gestattet, 0,5 mg Salicylsäure zu erkennen. Die Empfindlichkeit der Titration liegt bei etwa 1 mg.

d) Katalyse.

Da *C. R. Kinney* und *D. P. Langlois*¹⁾ mit Hilfe von Katalyten eine Synthese der Benzoesäure unter Druck durchgeführt zu haben glauben (was *W. Moser* indessen nicht bestätigt), so versuchte ich es noch mit dem nach *W. Moser*²⁾ bei der Zersetzung der Benzoesäure als Katalyt sehr wirksam befundenen Cadmium. Versuche mit Cadmiumgrüß, ebenfalls auf 50 Stunden ausgedehnt, verliefen aber auch vollständig negativ.

In Übereinstimmung mit *Orthner's* Befunden ist unter allen von mir eingehaltenen Bedingungen nie eine Bildung von Salicylsäure aus Phenol und CO_2 mit irgend merklicher Geschwindigkeit vorgegangen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Messung von Dampfdrücken angegeben, nach der die Dampfdruckkurve und Sublimationswärme von Benzoesäure, Salicylsäure, Pyrogallol, Gallussäure und p-Phtalsäure bestimmt wird.

2) Nach thermischen Daten wird die Gleichgewichtslage des thermischen Zerfalls obiger Säuren mit verschiedenen Rechnungsarten abgeschätzt. Zur Erfassung von Gleichgewichten in der Gasphase ist die Salicylsäure das vergleichsweise geeignetste Objekt.

3) Der Zerfall der Salicylsäure wird durch Analyse verfolgt. Es stellt sich ein Gleichgewicht bei 92—96% Dissoziation ein. Der Reaktionsverlauf gehorcht der ersten Ordnung.

4) Es wird ein Glasmanometer mit flacher Membran angegeben, mit dem die Dissoziation der Salicylsäure manometrisch gemessen wird. Es ergeben sich Dissoziationsgrade von 90—95%.

¹⁾ Am. Soc. 47, 2189 (1931).

²⁾ Helv. 14, 993 (1931).

5) Aus den manometrischen und wohl auch aus den analytischen Bestimmungen findet man Gleichgewichtskonstanten. Mit den manometrisch gewonnenen Konstanten wird die Bildungswärme der Salicylsäure berechnet und in Übereinstimmung gefunden mit der kalorimetrischen Wärmetönung.

6) Es wird versucht, die Synthese der Salicylsäure aus Phenol und CO_2 unter Druck zu bewirken. Bei 230° , 80 Atm., während 50 Stunden, mit und ohne Katalyt, bleibt die Bildung von Salicylsäure aus.

7) Es wird gefolgert, dass die Gleichgewichtseinstellung streng einseitig ist. Einer messbaren Zerfallsgeschwindigkeit steht bei mässigem Abstand vom Gleichgewicht eine unmerkliche Bildungsgeschwindigkeit gegenüber, im Widerspruch zu einer grundlegenden Annahme der chemischen Kinetik.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Ratschläge herzlich zu danken.