

Auch das Cadmiumchlorid ist als Grundlage von Fluorophoren geeignet. Allerdings ist das Fluoreszenzvermögen entsprechender Systeme geringer.

Was die Konzentration des wirksamen Stoffes betrifft, so unterscheiden sich die neuen Fluorophore wesentlich von den *Lenard*-Phosphoren, die höchstens Hundertstel- oder Tausendstel-Prozent des aktivierenden Metalls enthalten dürfen, dadurch, daß weit höhere Mengen des aktivierenden Halogenides zugegen sein können.

In dem System  $\text{CdJ}_2\text{—MnCl}_2$  ist die Konzentrationsabhängigkeit wenig ausgeprägt. Präparate mit 50, 25, 10, 5%  $\text{MnCl}_2$  leuchten nahezu gleich hell, solche mit 0,1 und 0,05% nur wenig schwächer. Präparate mit noch geringerem Mangangehalt lassen sich durch Schmelzen nicht mehr sicher erhalten. Nach dem 2. Verfahren wurde aber noch bei rund 0,003% Mn deutliche Fluoreszenz festgestellt.

Mit Cadmiumchlorid als Grundmaterial besteht ein Optimum für die lumineszenzfähige Einlagerung des Manganchlorides bei 5—10%.

Auch für Bleijodid in Cadmiumjodid ist ein Optimum vorhanden, das hier bei 2,5—5% liegt. Präparate mit

diesem Gehalt leuchten rein gelb, mit steigendem Bleijodidgehalt wird die Fluoreszenz rötlicher.

Phosphoreszenzvermögen wurde an keinem der untersuchten Präparate<sup>1)</sup> festgestellt. [A. 36.]

#### Schrifttum:

- (1) A. Schleede u. H. Gantzkow, Z. Physik **15**, 184 [1923].
- (2) E. Tiede u. A. Schleede, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 304 [1923]. — (3) E. Tiede u. H. Tomaschek, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 111 [1925]. — (4) E. Tiede u. E. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 364 [1932]. — (5) E. Tiede u. R. Piononka, ebenda **64**, 2252 [1931]. — (6) E. Tiede u. H. Lüders, ebenda **66**, 1681 [1933]. — (7) O. Deutschbein, Ann. Physik **[5]** **14**, 712 [1932]. — (8) U. Hofmann u. A. Frenzel, Kolloid-Z. **58**, 8 [1932]. — (9) H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 158 [1930]. — (10) H. Kautsky, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 349 [1926]; H. Kautsky u. H. Zocher, Z. Physik **9**, 267 [1922]. — (11) A. Kutzelnigg, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 323 [1931]. — (12) W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **16**, 427 [1933].

<sup>1)</sup> Die beschriebenen Gemische und Verfahren wurden zum Patent angemeldet.

## Thermodynamische Gleichgewichte von Kohlenwasserstoffreaktionen in Anwendung auf den Spaltprozeß. II.

Von Dr. habil. Georg R. SCHULTZE.

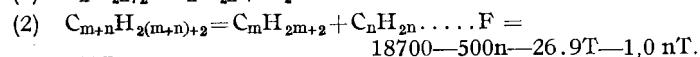
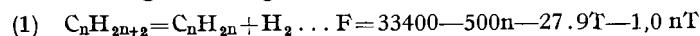
Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 11. Februar 1936.)

In einer an anderer Stelle<sup>1)</sup> erschienenen Arbeit sind auf Grund neuerer Daten, vor allem im Anschluß an die ausgezeichnete Monographie von *Parks* und *Huffman*<sup>2)</sup>, Gleichgewichtskonstanten für die Elementarsynthesen einer großen Anzahl von Kohlenwasserstoffen berechnet und auf den Spaltprozeß angewandt worden. Zugleich wurden Grenzen und Mängel einer derartigen Betrachtungsweise ausführlich besprochen. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man durch Erweiterung thermodynamischer Vorstellungen zu recht speziellen Aussagen über einige Reaktionen kommen kann, die bei der Spaltung und Hydrierung eine Rolle spielen. Auf die naheliegenden Beziehungen zur Verkokung bzw. Hoch- und Tieftemperatur-Verteuerung kann aus Raumangel nicht eingegangen werden; doch wurden die Berechnungen so weit ausgedehnt, daß ihre Anwendung auf die oben genannten Prozesse ohne weiteres möglich ist. Wir benutzen als Grundlage unserer Berechnungen die Energiewerte des oben zitierten Buches von *Parks* und *Huffman* sowie die dort gebrauchte thermodynamische Zeichensprache, die — soweit hier angewandt — dem bekannten Werke von *Lewis-Randall*<sup>3)</sup> entspricht.

### Thermische Spaltung von Paraffinen<sup>4)</sup>.

Bei der Spaltung von Methan-Kohlenwasserstoffen sind bis in die jüngste Zeit hinein zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten diskutiert worden. Für die freien Energien *F* ergeben sich mit praktisch hinreichender Genauigkeit die folgenden allgemeinen Gleichungen



<sup>1)</sup> Öl und Kohle, vereinigt mit Erdöl und Teer **12**, 267 [1936].

<sup>2)</sup> Free Energies of some organic compounds. Chemical Catalog Co., New York 1932.

<sup>3)</sup> Thermodynamik, übersetzt von *Redlich*, bei Springer, Wien 1927. — Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten werden die „faktischen Partialdrücke“ gleich 1 gesetzt, so daß also  $-F = R T \ln K_p$ . *F* ist die freie Energie unter Einheitsbedingungen (1 at). *K<sub>p</sub>* ist so definiert, daß die rechte Seite der chemischen Bruttogleichungen im Zähler des Massenwirkungsquotienten erscheint.

<sup>4)</sup> Vgl. allgemeine Diskussionen: *Lawrence*, J. Instn. Petrol. Technologists **21**, 143, 790 [1935]; *Frey*, Ind. Engng. Chem. **26**, 198 [1934]; *Sachsse*, Z. physik. Chem. B **31**, 79—124 [1935]; *Egloff* u. Mitarbeiter, J. physic. Chem. **34**, 1617 [1930].

Thermodynamisch ist Fall (2) offensichtlich wahrscheinlicher. Um bei  $400^\circ\text{C}$  den Zerfall nach Gleichung (1) wesentlich erscheinen zu lassen, sind Moleküle von der Größe des Dodekans oder Tridekans ( $n = 12$ ) nötig. Für das Heptan ergibt sich erst oberhalb von  $600^\circ\text{C}$ , also oberhalb der höchsten technischen Spalttemperaturen, eine gewisse Zerfallswahrscheinlichkeit nach Gleichung (1). Nun sind aber für lange Ketten und hohe Temperaturen tiefer greifende Veränderungen viel wahrscheinlicher als die bloße Abspaltung von Wasserstoff, wie schon *Francis*<sup>5)</sup> hervorhebt. Daß unter Laboratoriumsbedingungen, d. h. bei genügend hohen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten<sup>6)</sup> oder bei Anwesenheit von Katalysatoren<sup>7)</sup> der Zerfall nach Gleichung (1) als Hauptreaktion auftreten kann, zeigen neuere und ältere Arbeiten. Wenn der Gleichung (1) für das Spaltgebiet eine geringere Wahrscheinlichkeit als der Gleichung (2) zugesprochen wird, so ändert dies nichts an der Gültigkeit der von *O. Schmidt*<sup>8)</sup> aufgestellten Doppelbindungsregel, die das Vorhandensein von Doppelbindungen voraussetzt, nicht aber erklärt.

Die Eigenart des Zerfalls nach Gleichung (2) besteht darin, daß nur die Größe des entstehenden Olefins neben der Temperatur für die freie Energie entscheidend ist. Selbst der unwahrscheinlichste Fall der Entstehung eines großen Paraffins neben kleinem Olefin ist thermodynamisch begünstiger als die Abspaltung von  $\text{H}_2$  nach Gleichung (1). Unter den insgesamt ( $m + n - 2$ ) verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten, die der Gleichung (2) genügen, ist die am wahrscheinlichsten, für die das entstehende Olefin so groß wie möglich ist (d. h.  $n = m + n - 1$ ). Das erklärt die Bildung von Methan als überwiegender Bestandteil des Spaltgases. Wichtiger ist, daß mit obiger Feststellung wohl zum erstenmal der *Haberschen Spaltregel*<sup>9)</sup> eine thermodynamische Fundierung gegeben worden ist; nach ihr wird einerseits bei der Spaltung von Paraffinen primär eine

<sup>5)</sup> Ind. Engng. Chem. **20**, 277 [1928].

<sup>6)</sup> Z. B. *Belchett* u. *Rideal*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2466 [1935].

<sup>7)</sup> Ind. Engng. Chem. **25**, 54 [1933].

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1026 [1935]. Daselbst die ältere Literatur.

<sup>9)</sup> Ebenda **29**, 2694 [1896]. — Vgl. *Burrell*, Ind. Engng. Chem. **20**, 602 [1928].

C—C-Bindung (bei den Aromaten eine C—H-Bindung) gelöst, anderseits trägt von den beiden Bruchstücken des spaltenden Paraffins das kleinere den paraffinischen, das größere den olefinischen Charakter. Abb. 1 und Tabelle 1

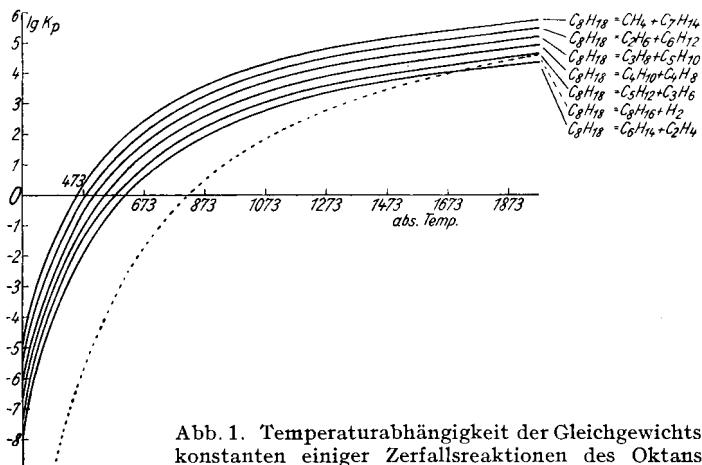


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten einiger Zerfallsreaktionen des Oktans.

erläutern die obigen Behauptungen an den in üblicher Weise aus den freien Energien berechneten Gleichgewichtskonstanten für den Fall des Oktans. Zum Vergleich ist auch der Zerfall in Oktylen und Wasserstoff aufgenommen worden, dessen relative Unwahrscheinlichkeit sofort einleuchtet.

**Tabelle 1.**  
**Gleichgewichtskonstanten für sämtliche Möglichkeiten des Zerfalls von Oktan in Paraffin plus Olefin.**

(1)	$C_8H_{18} = CH_4 + C_7H_{14}$	$\lg K_p = -\frac{15200}{4,574 \cdot T} + 7,41$
(2)	$C_8H_{18} = C_2H_6 + C_6H_{12}$	$\lg K_p = -\frac{15700}{4,574 \cdot T} + 7,19$
(3)	$C_8H_{18} = C_3H_8 + C_5H_{10}$	$\lg K_p = -\frac{16200}{4,574 \cdot T} + 6,98$
(4)	$C_8H_{18} = C_4H_{10} + C_4H_8$	$\lg K_p = -\frac{16700}{4,574 \cdot T} + 6,75$
(5)	$C_8H_{18} = C_6H_{12} + C_3H_6$	$\lg K_p = -\frac{17200}{4,574 \cdot T} + 6,54$
(6)	$C_8H_{18} = C_8H_{14} + C_2H_4$	$\lg K_p = -\frac{17700}{4,574 \cdot T} + 6,32$
(7)	$C_8H_{18} = C_8H_{16} + H_2$	$\lg K_p = -\frac{29400}{4,574 \cdot T} + 7,85$

T	(1) $\lg K_p$	(2) $\lg K_p$	(3) $\lg K_p$	(4) $\lg K_p$	(5) $\lg K_p$	(6) $\lg K_p$	(7) $\lg K_p$
273	-4,76	-5,38	-5,98	-6,61	-7,23	-7,84	-15,68
373	-1,50	-2,01	-2,52	-3,02	-3,54	-4,01	-9,37
473	0,38	-0,07	-0,51	-0,97	-1,42	-1,86	-5,74
573	1,60	1,20	0,79	0,38	-0,03	-0,44	-3,36
673	2,46	2,09	1,71	1,33	0,94	0,57	-1,71
773	3,10	2,74	2,39	2,02	1,67	1,31	-0,47
873	3,60	3,26	2,92	2,57	2,23	1,89	0,49
973	4,00	3,66	3,33	3,00	2,66	2,34	1,24
1073	4,31	3,99	3,68	3,36	3,03	2,71	1,87
1173	4,58	4,26	3,96	3,64	3,33	3,02	2,38
1273	4,80	4,50	4,19	3,89	3,59	3,28	3,81
1373	4,99	4,70	4,40	4,10	3,80	3,50	3,17
1473	5,15	4,86	4,57	4,27	3,98	3,70	3,49
1573	5,30	5,01	4,73	4,43	4,14	3,86	3,77
1673	5,42	5,14	4,86	4,57	4,29	4,01	4,01
1773	5,54	5,26	4,98	4,70	4,42	4,14	4,23
1873	5,63	5,36	5,09	4,81	4,53	4,26	4,42
1973	5,73	5,46	5,18	4,90	4,63	4,36	4,60

Aus Gleichung (2) läßt sich weiterhin ersehen, daß die Wahrscheinlichkeit eines zentralen Bruches mit wachsender Kettenlänge des Paraffinmoleküls tatsächlich zu-

nimmt, wie bereits die Versuche von Thorpe und Young<sup>10)</sup> vermuten lassen. Abb. 2 und Tabelle 2 zeigen dies an einigen aus Gleichung (2) berechneten Gleichgewichten. Immerhin ist die Abspaltung endständiger Gruppen thermodynamisch

**Tabelle 2. Bruch von Paraffinen in der Mitte.**

(1)	$C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	$\lg K_p = -\frac{17700}{4,574 \cdot T} + 6,32$
(2)	$C_6H_{14} = C_3H_8 + C_3H_6$	$\lg K_p = -\frac{17200}{4,574 \cdot T} + 6,53$
(3)	$C_8H_{18} = C_4H_{10} + C_4H_8$	$\lg K_p = -\frac{16700}{4,574 \cdot T} + 6,75$
(4)	$C_{10}H_{22} = C_5H_{12} + C_5H_{10}$	$\lg K_p = -\frac{16200}{4,574 \cdot T} + 6,97$
(5)	$C_{12}H_{26} = C_6H_{14} + C_6H_{12}$	$\lg K_p = -\frac{15700}{4,574 \cdot T} + 7,19$
(6)	$C_{18}H_{38} = C_9H_{20} + C_9H_{18}$	$\lg K_p = -\frac{14200}{4,574 \cdot T} + 7,85$

T	(1) $\lg K_p$	(2) $\lg K_p$	(3) $\lg K_p$	(4) $\lg K_p$	(5) $\lg K_p$	(6) $\lg K_p$
273	-7,85	-7,27	-6,61	-5,98	-5,38	-3,53
373	-4,04	-3,55	-3,02	-2,52	-2,00	-0,49
473	-1,86	-1,42	-0,97	-0,51	-0,07	1,30
573	-0,43	-0,04	0,38	0,79	1,20	2,43
673	0,58	0,94	1,33	1,71	2,09	3,24
773	1,32	1,66	2,02	2,39	2,75	3,83
873	1,89	2,22	2,57	2,92	3,25	4,28
973	2,35	2,66	3,00	3,33	3,65	4,66
1073	2,72	3,03	3,86	3,68	4,00	4,95
1173	3,03	3,33	3,64	3,96	4,26	5,20
1273	3,28	3,58	3,89	4,19	4,49	5,42
1373	3,51	3,80	4,10	4,40	4,69	5,58
1473	3,70	3,98	4,27	4,57	4,86	5,74
1573	3,87	4,15	4,43	4,73	5,02	5,87
1673	4,01	4,29	4,57	4,86	5,14	5,99
1773	4,14	4,41	4,70	4,98	5,26	6,10
1873	4,26	4,52	4,81	5,09	5,35	6,19
1973	4,37	4,63	4,90	5,18	5,45	6,28

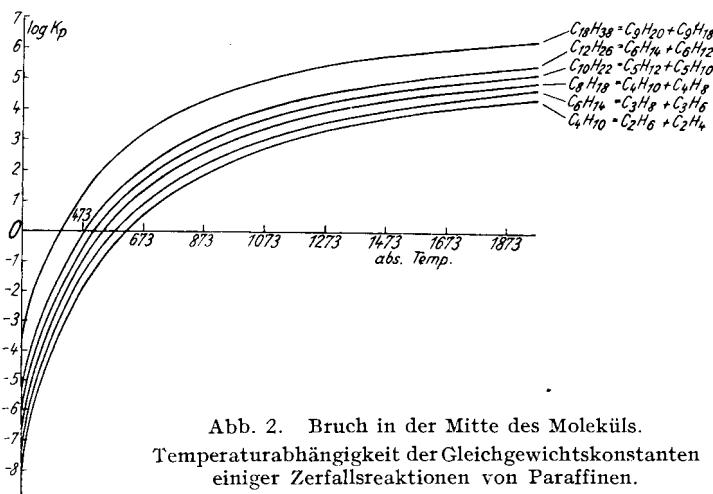


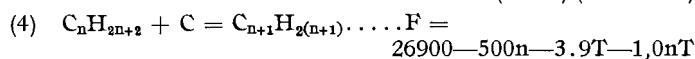
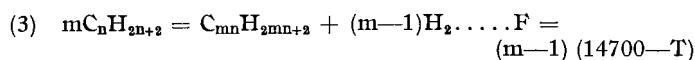
Abb. 2. Bruch in der Mitte des Moleküls.  
Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten einiger Zerfallsreaktionen von Paraffinen.

begünstigter als der zentrale Bruch. Aber die Unterschiede der freien Energien für die  $(m+n-2)$  Zerfallsmöglichkeiten eines vorgegebenen Moleküls sind doch so klein, daß die Bruchstelle schon bei geringen Überdrücken auf Grund des Le Chatelierschen Prinzips völlig zugunsten derjenigen Produkte verschoben wird, die die geringste Dampftension haben; das sind jene Verbindungen, die bei zentralem Bruch entstehen. Die Erfahrungen beim Spalten

<sup>10)</sup> Proc. Roy. Soc., London **19**, 370 [1871], **20**, 488 [1872], **21**, 184 [1873]; Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 556 [1872].

in der flüssigen Phase stimmen damit bestens überein<sup>11)</sup>. Die Schärfe des Gegensatzes der beiden extremen Hypothesen von *Haber* einerseits und *Thorpe* u. *Young* anderseits ist also mit Recht von *Hurd* u. *Spence*<sup>12)</sup> und *Hague* u. *Wheeler*<sup>13)</sup> im Sinne eines Kompromisses gemildert worden.

Aus vielen weiteren thermodynamisch in allgemeiner Form faßbaren Umsetzungsmöglichkeiten von Paraffinen, etwa der Art:



ergibt sich als wichtigste Folgerung die Unmöglichkeit einer Bildung von Kondensationsprodukten unmittelbar aus Paraffinen. Wenn man — wie in zahlreichen Fällen beobachtet<sup>14)</sup> — aus reinen Paraffinen Kondensationsprodukte aller möglichen Art erhalten hat, so ist ihre Bildung auf dem Umwege über die bei der Zersetzung stets entstehenden Olefine zu erklären.

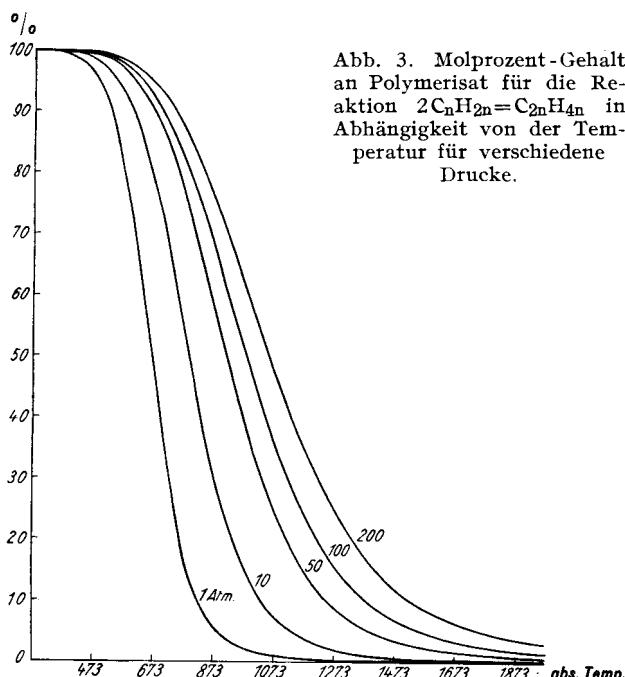


Abb. 3. Molprozent-Gehalt an Polymerisat für die Reaktion  $2C_nH_{2n} = C_{2n}H_{4n}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Drucke.

### Reaktionen der Olefine<sup>15)</sup>.

Von den vielen Umsetzungsmöglichkeiten der Olefine sei vor allem der thermodynamisch interessante Fall der Polymerisation



behandelt, weil die freie Energie in erster Näherung unabhängig ist von der Größe des kondensierenden Olefins. Oberhalb von etwa 425° C geht die Polymerisation rapide zurück, es sei denn, daß durch Druck die Zerfallstendenz hintangehalten wird. Das geht besonders klar aus der Durchrechnung hervor. Abb. 3 und Tabelle 3 sollten, wie nochmals betont sei, in erster Näherung für alle Olefin-kondensierungen des obigen Typus gelten.

<sup>11)</sup> Z. B. Ssachanow u. Tilitchejew, Chemistry and Technology of Cracking. Chemical Catalog Co., New York 1932, S. 110; dieselben, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 658 [1929].

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. **51**, 3353 [1929]; *Hurd*, Pyrolysis of Carbon Compounds. Chemical Catalog Co., New York 1929, Kap. 2.

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. London **1929**, 378; Fuel Sci. Pract. 8, 560 [1929]; Ind. Engng. Chem. **26**, 307 [1934].

<sup>14)</sup> Vgl. z. B. Egloff, Schaad u. Lowry jr., loc. cit.<sup>4)</sup>.

<sup>15)</sup> Z. B. Egloff u. Mitarbeiter, J. physic. Chem. **35**, 1825 [1931]; Ind. Engng. Chem. **27**, 917 [1935]; Nat. Petrol. News, Nov. 20 [1935].

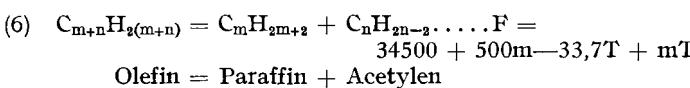
Tabelle 3.  
Ausbeute an Polymerisat bei Anwendung von Druck auf das Gleichgewicht

$$2C_nH_{2n} = C_{2n}H_{4n} \dots \lg K_p = + \frac{18700}{4,574 \cdot T} - 5,88$$

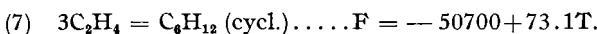
$$\% C_{2n}H_{4n} = 100 \cdot \frac{\sqrt[4]{K_p} \cdot P + 1 - 1}{\sqrt[4]{K_p} \cdot P + 1 + 1}$$

T	$\lg K_p$	p = 1 at	p = 10 at	p = 50 at	p = 100 at	p = 200 at
273	9,09	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
373	5,08	99,7	99,9	100,0	100,0	100,0
473	2,76	95,9	98,7	99,4	99,6	99,7
573	1,26	79,1	92,9	96,7	97,7	98,4
693	0,19	45,7	77,6	89,3	92,4	94,5
773	-0,60	17,2	53,8	75,5	82,0	86,9
873	-- 1,20	5,6	30,5	57,4	67,4	75,5
973	-- 1,68	2,0	15,1	39,0	50,7	61,6
1073	-- 2,07	0,8	7,3	24,3	35,5	47,7
1173	-- 2,40	0,4	3,7	14,5	23,4	34,3
1273	-- 2,67	0,2	2,1	8,9	15,3	24,4
1373	-- 2,90	0,1	1,2	5,6	10,2	17,3
1473	-- 3,11	0,1	0,7	3,6	6,8	12,0
1573	-- 3,29	0,0	0,5	2,4	4,7	8,6
1673	-- 3,44	0,0	0,4	1,8	3,4	6,4
1773	-- 3,58	0,0	0,3	1,3	2,5	4,8
1873	-- 3,70	0,0	0,2	1,0	1,9	3,7
1973	-- 3,81	0,0	0,1	0,7	1,5	2,9

Die Disproportionierung nach der Gleichung:



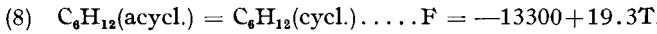
die wegen der Unsicherheit der thermischen Daten von höheren Acetylénen nur für den Fall  $n = 2$  berechnet wurde, ist im günstigen Falle ( $n = 2$  und  $m = 1$ ) erst oberhalb von 800° C wahrscheinlich. Das stimmt bestens überein mit den bei der Pyrolyse von Olefinen gemachten Erfahrungen<sup>15)</sup>. Bei dem Mangel an thermischen Daten für Diene war eine Berechnung der ebenfalls praktisch wichtigen, über Diene verlaufenden Kondensationsreaktionen<sup>16)</sup> unmöglich, obwohl diese gerade im Hinblick auf die *Diels-Alderschen Synthesen*<sup>17)</sup> von Interesse gewesen wären. *Ipatiew*<sup>18)</sup> diskutiert als erster die Bildung von Polymethylenen durch Kondensation von Äthylen:



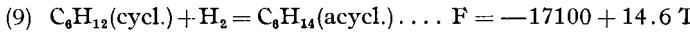
Obwohl die Reaktion bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlich ist, läßt sie sich im Spaltgebiet nur noch durch Druck erzwingen. Siehe Tabelle 4 und Abb. 4.

### Spaltreaktionen der Naphthene<sup>19)</sup>.

Mit der eben erläuterten Annahme *Ipatiews* vergleichbar ist die nach *V. B. Lewis*<sup>20)</sup> mögliche direkte Ringbildung von Cyclohexan aus Hexylen:



Die Reaktion ist, wie Tabelle 4 zeigt, im Spaltgebiet bereits unwahrscheinlich. Zwar ist nach *Ipatiew*<sup>18)</sup> die hydrierende Sprengung des Naphthenringes möglich



<sup>16)</sup> Wheeler u. Wood, J. chem. Soc. London **1930**, 1819; vgl. Ind. Engng. Chem. **26**, 697 [1934]; Davidson, ebenda **10**, 901 [1918]; Farmer, Ann. Reports chem. Soc. London **27**, 82 [1930].

<sup>17)</sup> Liebigs Ann. Chem. **460**, 102 [1928] und weitere daselbst erschienene Arbeiten.

<sup>18)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. [russ.: Shurnal Russkogo Fisiko-Chimicheskogo Obschchestwa] **38**, 63 [1906]; Chem. Ztrbl. **1906** II, 86.

<sup>19)</sup> Vgl. Frey, Ind. Engng. Chem. **26**, 202 [1934]; Egloff u. Mitarbeiter, J. phys. Chem. **35**, 1825 [1931]; Zelinsky, J. allg. Chem. [russ.] **4**, 856 [1934]; Chem. Ztrbl. **1935** II, 3765.

<sup>20)</sup> Petrol. Wld. **12**, 143 [1915].

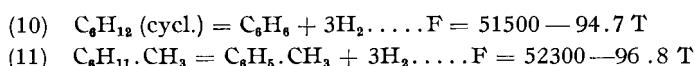
(siehe Tabelle 4; vgl. Gleichung (8)), doch hat diese im Spaltgebiet immerhin mögliche Reaktion größere Bedeutung für die Hydrierung als für die Spaltung.

**Tabelle 4.**  
**Reaktionen naphthenischer Kohlenwasserstoffe.**

(7) $3 C_2H_4$	$= C_6H_{12}(\text{cycl.}) \dots 1g K_p =$	$\frac{50700}{4.574 \cdot T} - 15.98$
(8) $C_6H_{12}(\text{acycl.})$	$= C_6H_{12}(\text{cycl.}) \dots 1g K_p =$	$\frac{13300}{4.574 \cdot T} - 4.22$
(9) $C_6H_{12}(\text{cycl.}) + H_2 = C_6H_{14}(\text{acycl.})$	$\dots 1g K_p =$	$\frac{17100}{4.574 \cdot T} - 3.19$
(10) $C_6H_{12}(\text{cycl.})$	$= C_6H_6 + 3H_2 \dots 1g K_p =$	$\frac{51500}{4.574 \cdot T} + 20.69$
(11) $C_6H_{11} \cdot CH_3$	$= C_6H_5 \cdot CH_3 + 3H_2 \dots 1g K_p =$	$\frac{52300}{4.574 \cdot T} + 21.17$

T	(7) 10 g K <sub>p</sub>	(8) lg K <sub>p</sub>	(9) lg K <sub>p</sub>	(10) lg K <sub>p</sub>	(11) lg K <sub>p</sub>
273	24,6	6,43	10,50	-20,51	-20,73
373	13,7	3,58	6,82	-9,49	-9,48
473	7,46	1,93	4,71	-3,13	-3,03
573	3,37	0,86	3,33	1,04	1,19
673	0,50	0,11	2,37	3,97	4,17
773	- 1,65	- 0,46	1,65	6,13	6,37
873	- 3,28	- 0,88	1,09	7,81	8,07
973	- 4,59	- 1,23	0,65	9,12	9,42
1073	- 5,67	- 1,51	0,29	10,21	10,52
1173	- 6,53	- 1,74	0,00	11,11	11,42
1273	- 7,28	- 1,93	- 0,26	11,87	12,19
1373	- 7,91	- 2,10	- 0,47	12,50	-
1473	- 8,46	- 2,24	- 0,66	13,06	-
1573	- 8,93	- 2,37	- 0,82	13,55	-
1673	- 9,36	- 2,48	- 0,96	13,97	-
1773	- 9,73	- 2,58	- 1,08	14,35	-
1873	- 10,06	- 2,66	- 1,19	14,69	-
1973	- 10,36	- 2,75	- 1,30	14,99	-

Wichtiger als Reaktionen vom Typus (8) und (9) sind die Beziehungen der Naphthene zu den Aromaten. Allgemein sind jene bei tiefen Temperaturen beständiger als diese. Doch überwiegt im Spaltgebiet die Dehydrierungstendenz bereits bei weitem. Das sei am Beispiel des Hexahydrobenzols und -toluols<sup>21)</sup> erläutert (Tabelle 4 und Abb. 4):



Aus einer quantitativen Behandlung dieser Reaktionen lassen sich wichtige Schlüsse auf die Hochdruckhydrierung ziehen, die in einer weiteren, bald erscheinenden Arbeit besprochen werden sollen. Die fortschreitende „Aromatisierung“ eines Spaltöles bei längerer Spaltdauer und erhöhten Temperaturen sollte also von der Entwicklung großer Mengen Wasserstoff begleitet sein, was tatsächlich der Fall ist. Erst auf dem Umwege über die aromatischen Dehydrierungsprodukte ist die Kondensation der Naphthene unter Koksbildung im Spaltprozeß möglich. Weiter lässt sich zeigen, daß mit zunehmender Länge aliphatischer Seitenketten die Tendenz zur Abspaltung letzterer immer stärker hervortritt<sup>22)</sup> gegenüber der Neigung zur Abspaltung von „Ring“-wasserstoff; je länger die Seitenketten, um so paraffinähnlicher ist das Verhalten der Naphthene<sup>23)</sup>. Wegen

<sup>21)</sup> Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3121 [1911]; Frost, Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **4**, 174f. [1933]; Ssachanow u. Tilitschejew, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 670 [1929].

<sup>22)</sup> Vgl. G. R. Schultze, Öl u. Kohle, vereinigt mit Erdöl u. Teer, loc. cit.

<sup>23)</sup> Aus diesem Grunde ist für Naphthene dieses Typs jüngst der Name „Parathene“ vorgeschlagen worden. Ward u. Forrest, Chem. metallurg. Engng. **42**, 246 [1935].

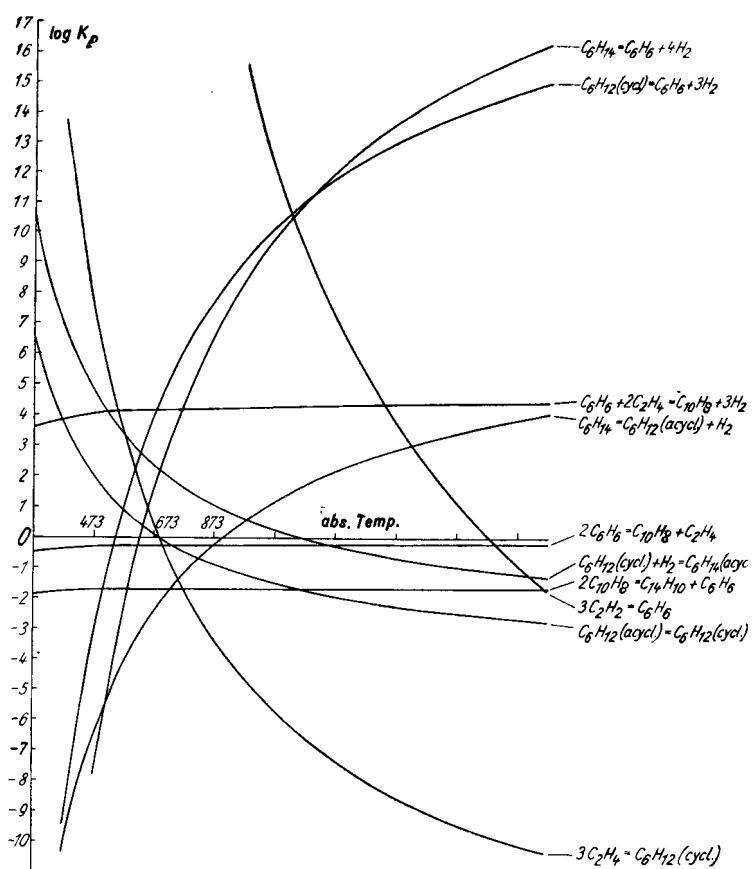


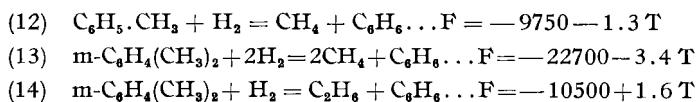
Abb. 4. Temperaturabhängigkeit einiger Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen, die auf Naphthene und Aromaten Bezug haben.

der Mangelhaftigkeit der thermischen Daten sei auf den Beweis verzichtet.

Nach Zelinsky<sup>24)</sup> werden übrigens nur die 6-Ring-, nicht die 5-Ring-Naphthene dehydriert. Die Berechnung verbietet sich zurzeit noch mangels thermischer Daten.

### Spaltreaktionen der Aromaten.

Echte Spaltungen finden in der aromatischen Reihe nur insoweit statt, als es sich um die Abtrennung langerer Seitenketten handelt. In dieser Hinsicht gleichen die Aromaten den Naphthenen, leider aber auch hinsichtlich der Lückenhaftigkeit des Zahlenmaterials. Kurze Seitenketten haften sehr fest am Ring<sup>25)</sup>. Hydrierende Spaltung nach dem Schema



wird zwar als Vorteil gewisser technischer Spaltverfahren<sup>26)</sup> genannt, doch kommen solche Reaktionen mehr bei der technischen Hydrierung in Frage.

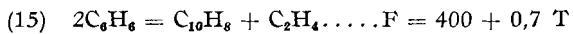
Die bei weitem wichtigste Spaltreaktion der Aromaten ergibt sich aus ihrer Neigung zur Kondensation. Nachdem heute die Schwierigkeiten der technischen Aufheizung des Spaltgutes gelöst sind, stellt gerade die Koksbildung das Kernproblem des Spaltprozesses dar; dabei spielen die Kondensationsreaktionen der Aromaten die entscheidende Rolle.

<sup>24)</sup> Loc. cit. und Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1422 [1933].

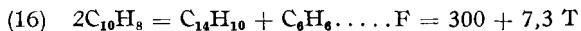
<sup>25)</sup> Kling u. Florentine, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 885 [1927] (Toluol u. Xylol); Ssachanow u. Tilitschejew, loc. cit., S. 118 (Cymol); vgl. G. R. Schultze, loc. cit.

<sup>26)</sup> Engl. Pat. 106080. — Der zur Hydrierung benötigte H<sub>2</sub> soll aus Wasser durch die oxydative Regenerierung des als Katalysator dienenden Eisenoxyds geliefert werden.

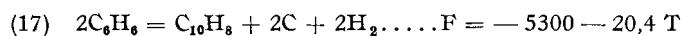
Die Verkoppelung von zwei Benzolmolekülen zu Naphthalin unter Aufspaltung eines Ringes:



und die weitere Kondensation von Naphthalin zu Anthracen:

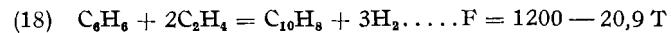


finden sowohl bei hohen als auch tiefen Temperaturen kaum statt, obwohl gerade solche Reaktionen häufig angenommen werden<sup>27)</sup>. Dagegen spricht die geringe thermodynamische Wahrscheinlichkeit (s. Gleichung), dann aber auch das Experiment. Zanetti und Egloff<sup>28)</sup> haben bei der Pyrolyse des reinen Benzols neben Diphenyl (s. Tab. 5) kein Naphthalin gefunden. Aus den Gleichgewichtsmessungen von Frost<sup>29)</sup>, die in Tabelle 5 aufgenommen wurden, ist allerdings kaum auf eine größere Wahrscheinlichkeit der Diphenyl- als der Naphthalinbildung aus Benzol zu schließen<sup>30)</sup>. Die Möglichkeit einer Koksbildung nach dem Schema



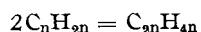
ist nicht zu leugnen. Croß<sup>31)</sup> hat ähnliche Zerfallsreaktionen für die Koksbildung aus Paraffin angenommen. Über die Koksbildung aus Aromaten und Naphthenen äußert er sich nicht näher, obwohl sie am augenfälligsten ist. Analoge Vorstellungen über die Abscheidung freien Kohlenstoffs sind von Auld und Dunstan<sup>32)</sup> entwickelt worden; die Hypothese der Koksbildung durch Kondensation wird von ihnen überhaupt abgelehnt und nur die Abscheidung freien Kohlenstoffs angenommen. Wir wissen heute, daß Spaltkokks kaum als eine Modifikation elementaren Kohlenstoffs angesehen werden darf. Zahlreiche experimentelle Befunde<sup>33)</sup> machen es wahrscheinlich, daß Kondensationsreaktionen zur Deutung der Koksbildung geeigneter sind als die Hypothese der Ausscheidung freien Kohlenstoffs.

Die Kondensation von Benzol mit ungesättigten Verbindungen im einfachsten Falle nach dem Schema:



ist bisher kaum zur Deutung der Koksbildung herangezogen worden. Sie verläuft möglicherweise über das stets gefundene Styrol

wird diese Hypothese durch den bereits bei den Olefinen besprochenen Kondensationsmechanismus von Hague, Wheeler und Wood (vgl. S. 270), die denn Butadien eine entscheidende Rolle zuschreiben. Daß diese und ähnliche Reaktionen thermodynamisch stark begünstigt sind, geht aus Tabelle 5 und Abbildung 4 eindeutig hervor. Der von Waterman und Perquin<sup>34)</sup> gefundene Rückgang in der Jodzahl, der mit dem Sinken des Anilinpunktes<sup>35)</sup> und der Koksbildung parallel läuft, findet so seine beste Deutung, zumal die Erklärungsmöglichkeit durch die direkte Kondensation von Olefinen nach dem Schema



bei hohen Temperaturen ausgeschlossen ist (vgl. S. 270).

<sup>27)</sup> Vgl. z. B. Berl., „Chemie-Ingenieur“ 1. Bd., 1935, S. 283.

<sup>28)</sup> Ind. Engng. Chem. 9, 350 [1917]. Vgl. auch die Monographie von Egloff, Thermal Reactions of aromatic hydrocarbons. Universal Oil Products Co., Booklet No. 132.

<sup>29)</sup> Wzedenski u. Frost, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] 2, 542, 712 [1932]; Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 4, 171 [1933].

<sup>30)</sup> Vgl. auch Ssachanow u. Tilitcjejew, loc. cit., S. 127, 129.

<sup>31)</sup> Kansas City Testing Laboratory Bull. 25, 282 [1928].

<sup>32)</sup> Ind. Engng. Chem. 18, 803 [1926].

<sup>33)</sup> Vgl. auch die Arbeiten von U. Hofmann, z. B. Liebigs Ann. Chem. 510, 1 [1934].

<sup>34)</sup> J. Instn. Petrol. Technologists 11, 36 [1925]; Petrol. Times 13, 259 [1925]. <sup>35)</sup> Z. B. Ssachanow u. Tilitcjejew, loc. cit., S. 201.

Einen neuen Typus von Kondensationen aromatischer Kohlenwasserstoffe beschreiben Ipatiew und Große<sup>36)</sup>. Namentlich bei den katalytischen Spaltverfahren, d. h. im Gebiet tiefer Temperaturen, dürfte eine derartige Alkylierung cyclischer Verbindungen eine Rolle spielen. Berechnungen sind bei diesen Reaktionen bisher ziemlich unmöglich mangels geeigneter Daten.

Die thermodynamische Unmöglichkeit aller der Reaktionen, die beim Spaltprozeß (also bei Temperaturen bis 600° C) dem Acetylen eine Rolle als Zwischenglied zuweisen, sei hier nochmals<sup>37)</sup> hervorgehoben. Daß das Acetylen — sobald es einmal vorhanden ist — mit größter Wahrscheinlichkeit alle möglichen Reaktionen eingeht, steht außer Frage (s. Tab. 5, Gleichung 19 u. Abbildung 4), erklärt aber keinesfalls sein Fehlen unter den Spaltprodukten<sup>38)</sup>.

Tabelle 5.  
Reaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(15) $2C_6H_6$	$= C_{10}H_8 + C_2H_4 \dots \log K_p =$	$\frac{400}{4.574 \cdot T}$	0,15
(16) $2C_{10}H_8$	$= C_{14}H_{10} + C_6H_6 \dots \lg K_p =$	$\frac{300}{4.574 \cdot T}$	1,60
*) $2C_6H_6$	$= C_6H_5 \cdot C_6H_5 + H_2$		
(17) $2C_6H_6$	$= C_{10}H_8 + 2C + 2H_2 \dots \lg K_p =$	$\frac{5300}{4.574 \cdot T} +$	4,46
(18) $C_6H_6 + 2C_2H_4$	$= C_{10}H_8 + 3H_2 \dots \lg K_p =$	$\frac{1200}{4.574 \cdot T} +$	4,57
(19) $3C_2H_2$	$= C_6H_6 \dots \lg K_p =$	$\frac{146800}{4.574 \cdot T} -$	18,04

T	(15) $\log K_p$	(16) $\lg K_p$	*) $\lg K_p$	(17) $\lg K_p$	(18) $\lg K_p$	(19) $\lg K_p$
273	-0,47	-1,84		8,70	3,61	99,5
373	-0,38	-1,78		7,57	3,84	68,1
473	-0,33	-1,74		6,91	4,02	49,9
573	-0,30	-1,71	-1,25	6,48	4,11	38,1
673	-0,28	-1,70	-1,19	6,18	4,18	29,7
773	-0,26	-1,68	-1,12	5,96	4,23	23,6
873	-0,25	-1,68	-1,05	5,79	4,27	18,8
973	-0,24	-1,67	-0,97	5,65	4,30	15,6
1073	-0,23	-1,66	-0,86	5,54	4,33	11,86
1173	-0,22	-1,66	-0,73	5,45	4,35	9,31
1273	-0,22	-1,65	-0,60	5,37	4,36	7,16
1373	-0,21	-1,65		5,30	4,38	5,31
1473	-0,21	-1,64		5,25	4,39	3,74
1573	-0,21	-1,64		5,20	4,40	2,35
1673	-0,20	-1,64		5,15	4,41	1,14
1773	-0,20	-1,64		5,11	4,42	0,06
1873	-0,20	-1,64		5,08	4,43	-0,92
1973	-0,19	-1,63		5,05	4,44	-1,78

\* Nach Wzedenski u. Frost: Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] 2, 542, 712 [1932]. — Frost: Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 4, 171 [1933].

### Zusammenfassung.

Es wurden Gleichgewichtskonstanten für einige Reaktionen aliphatischer und cyclischer Kohlenwasserstoffe berechnet. Ihre technische Bedeutung für den Spaltprozeß wurde besprochen, ihre Wichtigkeit für die Hoch- und Tieftemperaturverteilung angedeutet. Es gelang, eine Anzahl allgemeiner Gesetzmäßigkeiten pyrolytischer Reaktionen, z. B. die Hubersche Spaltregel, thermodynamisch zu begründen. Wichtige Schlüsse auf den Verlauf der destruktiven Hydrierung sind einer dritten, im nächsten Heft erscheinenden Veröffentlichung vorbehalten. [A. 30.]

<sup>36)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1616, 2415 [1935]; Slanina u. Mitarbeiter, ebenda 57, 1547 [1935]; vgl. auch Reaktion (18).

<sup>37)</sup> Vgl. G. R. Schultze, Öl und Kohle, vereinigt mit Erdöl und Teer, loc. cit.

<sup>38)</sup> Groll, Ind. Engng. Chem. 25, 784 [1933].