

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### **Faraday-Society. London, 17. bis 19. April 1939.**

Verhandlungsthema: **Kohlenwasserstoffchemie.**

E. K. Rideal, Cambridge: „**Kohlenwasserstoffchemie.**“  
(Zusammenfassender Eröffnungsvortrag.)

Die Kohlenwasserstoffchemie hat in vergangenen Jahrzehnten im wesentlichen die Aufgabe gehabt, geeignete Kraftstoffe oder Schmiermittel aus natürlichem Erdöl durch Destillation und Raffination zu gewinnen. Die Problemstellung hat sich in den letzten Jahren wesentlich verschoben durch die Anforderungen hinsichtlich wachsender Oktanzahlen, gesteigerter Drehzahlen und erhöhter Lagerdrucke und -temperaturen. Neben den durch die Automobilindustrie gestellten Aufgaben ergibt sich für die Kohlenwasserstoffchemie ein vollständig neues Arbeitsfeld mit der Erkenntnis, daß Kohlenwasserstoffe nicht bloß als Kraftstoffe, sondern auch als Rohstoffe die größte Bedeutung haben. Damit wird die Gewinnung geeigneter Kohlenwasserstoffe einerseits ein Problem der zweckmäßigsten Umwandlung gegebener Kohlenwasserstoffe (natürlichen Erdöls) in wertvollere Produkte, andererseits das Aufgabenfeld der Synthese auf der Basis natürlicher Kohlen. Beide Gebiete sind technisch hervorragend durchgebildet, wissenschaftlich erstaunlich wenig entwickelt. Die gegenwärtige Tagung soll hier nach Möglichkeit Abhilfe schaffen.

Eine Reihe theoretischer Arbeiten (Vortrag 1—4) behandelt zunächst die quantenmechanischen Grundlagen des Aufbaus und der Umsetzungsmöglichkeiten bei Kohlenwasserstoffen. Die modernen Vorstellungen über die Elektronenstruktur, die Entstehung intermediärer Reaktionskomplexe und über die Ausbildung bestimmter Resonanzzustände beim Eintreten von Umsetzungen stehen im Vordergrund des Interesses.

Die anschließenden Vorträge behandeln die experimentelle Methodik zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffreaktionen. Das Kernproblem bildet einerseits die Möglichkeit des Nachweises freier Radikale, andererseits die Frage nach dem homogenen oder heterogenen Charakter des Reaktionsablaufs.

Starke Beachtung findet die Katalyse bei Kohlenwasserstoffumsetzungen. Spaltungen, Dehydrierungen, Ringbildungen und Isomerisation sind die wichtigsten Reaktionstypen, die hier besprochen werden. Die Austauschreaktionen mit Deuterium ermöglichen eine weitere Klärung des Mechanismus. Rein organisch-synthetische Untersuchungsmethoden haben wertvolles experimentelles Material geliefert.

Den Grundlagen der technischen Synthese von Kohlenwasserstoffen nach dem I. G.-Verfahren und nach Fischer-Tropsch sind drei Vorträge gewidmet.

Die Diskussion des dritten, letzten Verhandlungstages beschäftigt sich mit den in den letzten Jahren besonders wichtig gewordenen Olefinpolymerisationen unter dem dreifachen Gesichtspunkt 1. technischer Di- und Trimerisation zwecks Gewinnung höchstwertiger Kraftstoffe, 2. der Möglichkeit synthetischer Gewinnung von Schmierölkohlenwasserstoffen und 3. der Aufklärung der zur Bildung plastischer Massen führenden Umsetzungen. Trotz mancherlei Ansätzen zur theoretischen Deutung dieser Probleme ist eine restlose Klärung der Vorgänge bisher nicht möglich gewesen.

J. E. Lennard-Jones u. C. A. Coulson, Cambridge: „**Die Struktur und Energien einiger Kohlenwasserstoffmoleküle.**“  
(Vorgetr. von Lennard-Jones.)

Dieselben quantenmechanischen Prinzipien, die zur quantitativen Deutung der elektronischen Struktur der Atome und der empirischen Beobachtungen über die Emission und Absorption von Licht geführt haben, können auch mit Erfolg zur Deutung der empirischen Valenzregeln und zu quantitativen Aussagen über die Strukturen und Energieverhältnisse von organischen Molekülen und Radikalen verwendet werden. Hierzu gibt es verschiedene Wege. Die Vortr. gehen von der bekannten Unterscheidung zwischen „Atombahnen“ (Elektronenbahnen, die ein einziges Atom umschließen) und „Molekularbahnen“

(Elektronenbahnen, die mehrere Atome umschließen) aus. In einer konjugierten Kohlenwasserstoffkette werden die Bindungen nicht, wie üblich, als abwechselnd einfach und doppelt, sondern zunächst alle als einfach angenommen, so daß bei jedem C-Atom zunächst ein Elektron frei bleibt. Diese Elektronen unterscheiden sich von den in den festen Bindungen verwendeten Elektronen durch ihre Symmetrieeigenschaften und ihre Beweglichkeit; sie werden nach E. Hückel<sup>1)</sup> als „π-Elektronen“ oder nach Lennard-Jones<sup>2)</sup> als „bewegliche“ Elektronen von den erstgenannten „σ-Elektronen“ unterschieden. Die „beweglichen“ Elektronen können also hiernach keinem bestimmten Atom im Molekül zugeordnet werden. Infolgedessen gibt es außer einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen auch Bindungen, die durch eine gebrochene Zahl dargestellt werden (z. B. bei Butadien 1,894 und 1,447). Für dasselbe Molekül sind daher je nach der Verteilung der „beweglichen“ Elektronen verschiedene Bindungen möglich, wobei das Molekül von der einen in die andere Anordnung übergehen kann (Resonanz). Auch eine Wechselwirkung zwischen den „beweglichen“ Elektronen verschiedener Moleküle ist denkbar, so daß eine vorübergehende Vereinigung dieser Moleküle entsteht, die ihrerseits dauernde Änderungen (z. B. eine Polymerisation) zur Folge haben kann. — Die gesamte Energie F eines Moleküls setzt sich nach diesen Vorstellungen additiv aus der Bindungsenergie E der beweglichen Elektronen und aus der Energie V zusammen, die zur Verkürzung der Normallänge jeder σ-Bindung (1,54 Å) auf den jeweiligen Wert erforderlich ist. Dieser als „Kompressionsenergie“ bezeichnete Anteil V ist bisher nie berücksichtigt worden; er wird aus den Kraftkonstanten und Längenänderungen der σ-Bindungen berechnet. Der Anteil E ergibt sich mittels der Resonanzintegrale als Funktion der Bindungslängen. Letztere können aus der „Ordnung“ der Bindung (dieser Begriff stammt von Pauling) mit Hilfe einer empirischen Beziehung ermittelt werden. Diese „Ordnung“ der Bindungen ist gegeben durch  $1 + p$ , wobei p den Anteil der „beweglichen“ Elektronen darstellt. Die Bindungsordnungen und -längen werden von den Vortragenden für Kettenmoleküle  $C_{2n}H_{2n+2}$ , cyclische Moleküle  $C_{2n}H_{2n}$ , Naphthalin, Phenyläthylen, Stilben, Tolan und einige organische Radikale zahlenmäßig berechnet. Die Ergebnisse der Vortr. stimmen gut überein mit den auf anderen Wegen erhaltenen Werten. Bei den Kettenmolekülen insbesondere alternieren die Werte beider Eigenschaften von Bindung zu Bindung; jedoch werden die Schwankungen nach der Mitte zu immer schwächer. — Zum Schluß weisen die Vortr. noch auf einige Verbesserungsmöglichkeiten ihres Verfahrens hin.

M. G. Evans, Manchester: „**Die Aktivierungsenergien von Reaktionen mit konjugierten Systemen.**“

In Anlehnung an frühere Überlegungen geht Vortr. aus von der näherungsweisen Darstellung der potentiellen Energieflächen eines reagierenden Systems durch den Schnitt der beiden zum Anfangs- bzw. Endzustand gehörenden Energieflächen. Der tiefste Punkt der Schnittkurve ergibt annähernd die potentielle Energie des Übergangszustandes bei der Reaktion. Die Aktivierungsenergie wird auf diesem Wege zunächst nach der adiabatischen Methode für die beiden Fälle betrachtet, daß zwei Moleküle sich mit ihren Enden (end on) bzw. mit ihren Breitseiten annähern, wobei die Resonanzenergie zunächst vernachlässigt wird. Die zur Verminderung der Aktivierungsenergie führenden Einflüsse werden einzeln für vier Typen von Dimerisationen zwischen konjugierten Verbindungen betrachtet (je zwei Ring- und Kettenbildungen zwischen Butadien und Äthylen). Die Abstoßungsenergie ist bei der ersten Form der Annäherung viel kleiner als bei der zweiten und begünstigt somit die Bildung eines Doppelradikals auf jedem Wege. Dagegen begünstigt die Reaktionswärme die zweite Form der Annäherung und somit die Ringbildung. Der ungünstige Einfluß der Reaktionswärme im

<sup>1)</sup> Z. Physik 70, 204 [1931].

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, 158, 280 [1937].

ersten Falle wird aber durch eine hohe Resonanzenergie der Radikale stark vermindert. Eine „Kompression“ (Verkürzung) der einfachen Bindungen erfordert weniger Energie als eine Dehnung der Doppelbindungen. Berücksichtigung der Resonanz ergibt, daß die Energien der „beweglichen“ Elektronen ( $\pi$ -Elektronen) in cyclischen Verbindungen kleiner als in Kettenmolekülen sind und mit wachsender Zahl von C-Atomen abnehmen, so daß die Aktivierungsenergie durch den Resonanzeffekt bei der Ringbildung stärker vermindert wird als bei der Kettenbildung. Der erste Schritt einer Polymerisation erfolgt nach diesen Überlegungen langsamer als die folgenden Schritte; sofern es sich bei letzteren um Reaktionen zwischen Radikalen handelt, erfolgen sie mit sehr kleiner Aktivierungsenergie (5–10 kcal). Eine Kettenfortsetzung ist stets durch den ersten Schritt bestimmt. Mit Hilfe dieser und einiger anderer Folgerungen deutet Vortr. auch neuere Beobachtungen von Walker über die Rekombination von freien Radikalen, die bei der Reaktion von Na-Atomen mit organischen Halogeniden entstehen.

E. H. Lloyd u. W. G. Penney, London: „Kritik der Paartheorie der Mesomerie.“ (Vorgetr. von Penney.)

Nach einer von Pauling u. Mitarb.<sup>3)</sup> entwickelten Theorie der Mesomerie<sup>4)</sup> wird die Energie eines ringförmigen Moleküls, das aus 6 ähnlichen und ähnlich angeordneten Atomen besteht, als Funktion eines einzigen Parameters  $J$  dargestellt. Obwohl sich für  $J$  bei verschiedenen Molekülen derselbe Wert ergibt, wird diese Methode von den Vortr. aus verschiedenen Gründen als unbefriedigend betrachtet und daher verbessert. Der neuen Form der „Paartheorie“ der Mesomerie liegt wieder die Unterscheidung zwischen den bekannten Bindungstypen (einfacher, doppelter usw. Bindung) und der „Mesomeriebindung“ (durch die „beweglichen“ Elektronen) zugrunde. Die Bildungsenergie des betrachteten Moleküls wird in einzelne Bindungsanteile zerlegt und je eine Beziehung für die Energieanteile der Doppelbindung und der Benzolbindung aufgestellt. Diese Beziehungen enthalten die Austauschintegrale und Coulombschen Integrale als Funktionen der Abstände. Sie werden auf Butadien, Benzol, Allen und Diacetylen angewendet. Insbesondere ergibt diese verbesserte Theorie für Benzol einen strengen Beweis für die reguläre hexagonale Form als stabilste Struktur. Ein von Lennard-Jones<sup>5)</sup> mittels der Methode der Molekularbahnen gegebener Beweis hierfür wird von den Vortr. als unbefriedigend angesehen. Die reguläre Struktur des Benzols ist nach der neuen Theorie um etwa 10 kcal/Mol stabiler als diejenige Struktur, bei der die Bindungen abwechselnd die Länge der normalen Einzel- und Doppelbindung haben; für diese zweite Struktur ergibt sich eine Resonanzenergie von etwa 20 kcal/Mol. Beim Allen, das nur in der ebenen Form eine erhebliche Mesomerie zeigt, liefert die neue Theorie für die Drillfrequenz den  $1\frac{1}{2}$ -fachen Wert von derjenigen des Äthylens. (Vgl. auch W. G. Penney: The quantum Theory of valency. Methuen, London 1935.)

I. A. K. Staveley u. C. N. Hinshelwood, Oxford: „Anwendung der Stickoxydmethode auf die Untersuchung von Kettenreaktionen bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.“ (Vorgetr. von C. N. Hinshelwood.)

Gewisse Reaktionen werden durch den Zusatz minimaler Mengen Stickoxyd außerordentlich verlangsamt. Die Vortr. haben diese Erscheinung dahingehend gedeutet, daß das Auftreten einer Hemmung qualitativ für einen kettenmäßigen Ablauf der Reaktion charakteristisch sei. Das Verhältnis zwischen ungehemmter und gehemmter Reaktion liefert quantitativ ein direktes Maß für die Kettenlänge. Hiernach ergibt sich für die meisten thermischen Spaltungsreaktionen organischer Moleküle eine sehr kurze mittlere Kettenlänge. Immerhin können auch wenige in Radikale aufspaltende

Moleküle mit langen Ketten den gleichen Effekt hervorrufen. Für die Annahme, daß die NO-Hemmung ein Maß der Kettenlänge ist, sprechen folgende Beweisgründe: 1. Die Kleinheit der erforderlichen NO-Mengen; wenn eine Molekel Stickoxyd die Reaktion mehrerer hundert Moleküle organischer Substanz verhindert, so ist dies nur so vorstellbar, daß das NO eine Zwischensubstanz beseitigt, die normalerweise für die Zersetzung jener vielen Moleküle verantwortlich ist. NO tritt also als kettenabbrechendes Agens auf. 2. Der langsame Verbrauch des NO; wahrscheinlich reagiert das als Ketenträger wirksame organische Radikal mit dem Stickoxyd, welch letzteres vom Standpunkt der Elektronentheorie ebenfalls als Radikal angesehen werden kann. Ammoniak hat sich als Reaktionsprodukt nachweisen lassen. 3. Der charakteristische Verlauf und die Scharfe des Grenzwertes der Hemmung; die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht auf Null, sondern auf einen ganz bestimmten Grenzwert herabgesetzt, der dann über ein relativ weites Konzentrationsgebiet konstant bleibt. Große Konzentrationen an NO gehen meist eine ganz normale chemische Reaktion mit der organischen Substanz ein, die nichts Besonderes mehr an sich hat. 4. Der Vergleich mit photochemischen Reaktionen; die Quantenausbeute des photochemischen Zerfalls von Acetaldehyd wird um mehrere Hundert auf nahezu eins durch NO herabgesetzt. 5. Die Beseitigung der Radikale durch NO beim thermischen Zerfall von Äther; minimale Zusätze von NO machen es unmöglich, Tellurspiegel durch die Zerfallsprodukte von Äther bei Benutzung der Panethschen Methode<sup>6)</sup> aufzuzehren.

Untersucht man nach der NO-Methode den Zerfall von Kohlenwasserstoffen, so ergibt sich als mittlere Kettenlänge für

$\text{CH}_4$	4,7 bei 850° und 100 mm Hg.
$\text{C}_2\text{H}_6$	17,8 bei 600° und 100 mm Hg.
$\text{C}_3\text{H}_8$	7,5 bei 550° und 100 mm Hg.
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1,9 bei 530° und 100 mm Hg.

Da durch den NO-Zusatz sämtliche Ketten unterdrückt sind, ist die Aktivierungsenergie der völlig gehemmten Reaktion charakteristisch für die restlichen Primärorgänge, d. h. für die reinen Umwandlungsprozesse in normale Moleküle, deren Aktivierungsenergie durchschnittlich etwa 20000 cal niedriger ist als die der Spaltung einer C—C-Bindung. Derartige Umlagerungen überwiegen beim thermischen Zerfall über die Bildung von Radikalen, wenn auch über den Anteil der Radikale am Primärzerfall so lange nichts Endgültiges ausgesagt werden kann, wie man die absolute Kettenlänge im Vergleich mit der mittleren nicht kennt. Wären mittlere und absolute Kettenlänge gleich groß, so müßte NO schnell aufgebracht werden, da für jede spaltende Molekel zwei Radikale entstehen. In Wirklichkeit überdauern wenige Millimeter NO-Zusatz oft die Zersetzung von Hunderten von Millimeter des Kohlenwasserstoffs, Äthers oder Aldehyds, so daß die Einzelketten wahrscheinlich sehr lang sind. Man kommt zu einer Abschätzung der Aktivierungswärmen für die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoff und Radikal ( $\sim 10000$  cal), wenn man annimmt, daß bei der Konzentration an NO, die die Geschwindigkeit gerade auf die Hälfte der maximalen Hemmung herabdrückt, der Ketenträger mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Kohlenwasserstoffkette fortsetzen wie mit NO unter Kettenabbruch reagieren kann. Neuere Arbeiten haben ergeben, daß diese Vorstellungen allerdings noch gewisser Abänderungen bedürfen.

Merkwürdig ist nun, daß der Verlauf der Hemmungskurven bei manchen Stoffen (z. B. Äthan) vom Druck des Stoffes selbst abhängt, während bei anderen (z. B. Diäthyläther) der Grad der Hemmung nur von der NO-Konzentration, nicht aber vom Druck der Substanz beeinflußt wird. Das gestattet einen Einblick in die Natur der miteinander konkurrierenden Reaktionen. Während für das Äthan die Konkurrenz der NO-Hemmung mit einer druckabhängigen oder mehreren voneinander unabhängigen, kettenabbrechenden Mechanismen anzunehmen ist, folgt für den Diäthyläther, daß der Ketenträger ein langsam in monomolekularer Reaktion zerfallendes, großes Radikal, wahrscheinlich  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ <sup>8)</sup> ist.

<sup>3)</sup> J. chem. Physics 1, 362 [1932]; 2, 606 [1933].  
<sup>4)</sup> Vgl. dazu Eistert, „Mesomeriebegriff in d. organ. Chemie“, diese Ztschr. 52, 353 [1939].

<sup>5)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, 158, 280 [1937].  
<sup>6)</sup> Staveley u. Hinshelwood, Nature 187, 29 [1936]; Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 154, 335 [1936]; J. chem. Soc. London 1936, 812, 818; 1937, 1568; Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, 159, 192; 162, 557 [1937]; Mitchell u. Hinshelwood, ebenda 159, 32 [1937], Hobbs u. Hinshelwood, ebenda 167, 439, 447, 456 [1938].

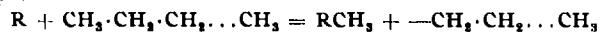
<sup>7)</sup> Ber. dtsc. chem. Ges. 62, 1335 [1929]; J. chem. Soc. London 1935, 372.  
<sup>8)</sup> Rice u. Herzfeld, J. Amer. chem. Soc. 56, 284 [1934].

F. O. Rice u. O. L. Polly, Washington, D. C.: „Der durch freie Radikale ausgelöste Zerfall von Kohlenwasserstoffen.“ (Referiert von E. K. Rideal, Cambridge.)

Nach kurzer Erläuterung der Kinetik des Rice-Herzfeld-Mechanismus für die beiden Fälle des langsamen<sup>9</sup>) und des schnellen<sup>10</sup>) Zerfalls von Kohlenwasserstoffen werden einige Versuche über den durch Spuren von Sauerstoff katalysierten Zerfall von Butan mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß die mittlere Kettenlänge schnell mit steigender Temperatur von nahezu eins (bei etwa 400°) auf mehrere hundert Kettenglieder (bei etwa 500—600°) zunimmt.

E. W. R. Steacie u. N. A. D. Parlee, Montreal: „Die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Propan und der Zerfallsmechanismus von Paraffinen.“ (Referiert von E. K. Rideal, Cambridge.)

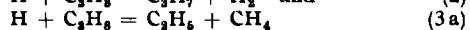
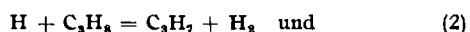
Eine der fundamentalen Gleichungen des Rice-Herzfeld-Mechanismus für den Zerfall von Kohlenwasserstoffen über Radikalketten ist die Aufhydrierung des Radikals R durch Dehydrierung eines stabilen Reaktionspartners HX nach der Gleichung:  $R + HX = RH + X$ . Spaltungsreaktionen des Typs:



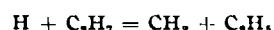
sollen angeblich praktisch niemals auftreten<sup>11</sup>). Nun ist aber von Trenner u. Mitarb.<sup>12</sup>) gefunden worden, daß bei der Einwirkung atomaren Wasserstoffs auf Äthan beträchtliche Mengen  $CH_4$  entstehen. Dieser Befund konnte von Steacie<sup>13</sup>) bestätigt werden. Eine Deutung ist nur möglich bei Annahme der Zwischenreaktion



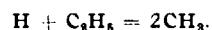
Um das vorliegende Problem weiter zu klären, wurde nach der Wood-Bonhoeffer-Methode die Einwirkung atomaren Wasserstoffs auf Propan untersucht. Bei Zimmertemperatur tritt Methan in beträchtlichen Mengen (bis zu 25% des Produkts) auf, ohne daß gleichzeitig Äthan oder Äthylen gebildet wurde. Die letztgenannten Kohlenwasserstoffe finden sich erst bei höheren Temperaturen (über 100°) in zunehmenden Mengen. An sich kommen zur Deutung der Ergebnisse zwei Reaktionen in Betracht:



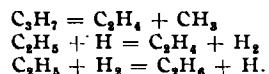
Die Reaktion  $H + C_3H_8 = 3CH_3$  ist aus thermodynamischen Gründen auszuschließen. Gegen Gleichung (3b) sprechen sterische Gründe und besonders der experimentelle Befund, der für die Reaktion bei tiefen Temperaturen nicht einmal die nur intermediäre Bildung von  $C_3H_6$  zuläßt. Also bleiben nur die Reaktionen (2) und (3a). Bei tiefen Temperaturen reagieren  $C_3H_7$  und  $C_3H_6$  weiter nach dem Schema:



in völliger Analogie zu Gleichung (1), und



Erst bei hohen Temperaturen treten allmählich folgende Gleichungen hervor:



Abgesehen von diesen und anderen<sup>14</sup>) experimentellen Arbeiten stehen auch energetische Betrachtungen<sup>15</sup>) mit diesen Ergebnissen im Einklang.

<sup>9</sup>) Rice u. Herzfeld, J. Amer. chem. Soc. **56**, 284 [1934]; Rice u. Rice: The aliphatic free radicals, Johns Hopkins Press 1935.

<sup>10</sup>) Herzfeld: Johns Hopkins Conference, Gibson Island, Juli 1935.

<sup>11</sup>) Allgem. Übersicht bei Steacie, Chem. Reviews **22**, 311 [1938]; Can. Chem. and Process Ind. **22**, 325 [1938].

<sup>12</sup>) J. chem. Physics **5**, 203 [1937]. <sup>13</sup>) Ebenda **6**, 37 [1938].

<sup>14</sup>) v. Wartenberg u. Schultze, Z. physik. Chem. Abt. B **2**, 1 [1929]; Pearson u. Purcell, J. chem. Soc. London **1936**, 253; Steacie u. Mitarb., J. chem. Physics **6**, 179 [1938]; Canad. J. Res. **16**, 303, 314 [1938].

<sup>15</sup>) Bawn, Trans. Faraday Soc. **34**, 598 [1938]; Leermakers, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4508 [1933]; Taylor, 3rd Report of the Committee on Photochemistry of the Nat. Research Council (U. S. A.), J. physic. Chem. **42**, 763 [1938].

M. W. Travers, Bristol: „Pyrolyse von Äthan-Äthylen- und Propan-Propylen-Gemischen.“

Nach Ansicht des Vortr. verläuft die Pyrolyse reiner Paraffin-Kohlenwasserstoffe über die Dehydrierungsgleichgewichte, deren Einstellung primär mit größter Schnelligkeit erfolgt. Ausgehend von dieser Überzeugung sollen vorgelagerte Gleichgewichte (background reactions) dadurch ausgeschaltet werden, daß von vornherein nur Gleichgewichtsgemische aus Paraffin plus Olefin plus Wasserstoff zur Untersuchung kommen. Als primäre Reaktion bei der Pyrolyse solcher Gleichgewichtsgemische wird die Kondensation von Paraffin und Olefin angesehen. Derartige Reaktionen verlaufen nach Ansicht des Verfassers rein heterogen ohne jedes Anzeichen für das Zwischenpiel freier Radikale.

Anschließend an den eigentlichen Vortrag gibt Travers einen kurzen zusätzlichen Bericht über eine mittlerweile veröffentlichte Arbeit zur Kinetik der thermischen Zersetzung von Methylaminen<sup>16</sup>).

Aussprache: Hinshelwood tritt den Ansichten des Vortr. unter Hinweis auf den NO-Einfluß bei thermischen Reaktionen entgegen. — G. R. Schultze weist darauf hin, daß der Zerfall des Butans durch Verdünnung mit Stickstoff nicht beeinflußt wird, sondern als homogene, monomolekulare Reaktion in der Gasphase verläuft.

F. P. Bowden, L. Leben u. D. Tabor, Cambridge: „Der Einfluß der Temperatur auf die Stabilität eines Mineralöls.“ (Vorgr. von Bowden.)

Es wird ein Apparat zur Schmierfilmprüfung beschrieben und praktisch vorgeführt, der im wesentlichen aus zwei relativ zueinander bewegten Platten besteht. Die untere, heizbare Platte wird durch einen mittels Wasserkraft getriebenen Stempel mit konstanter Geschwindigkeit vorwärtsbewegt; die obere ist mit einer Hochfrequenzeinrichtung versehen, die es gestattet, Reibung und Temperaturänderungen im Schmierfilm photographisch zu registrieren. Während bei einem mineralischen Schmieröl ein sprunghaftes Voreilen und Festsitzen der bewegten Platte eintritt, wird die Vorwärtsbewegung gleichförmig bei Zusatz von 1% Caprylsäure. Dasselbe Verhalten ergibt sich, wenn das reine Mineralöl längere Zeit an der Luft auf höhere Temperatur erhitzt worden ist. Die Bildung schmierfördernder Verbindungen bei oxydativer Alterung im Mineralöl scheint durch Metallocberflächen katalysiert zu sein. Oberhalb von 300° werden Verbindungen im Öl gebildet, die sich nachteilig auswirken.

Aussprache: Williams, California, fragt nach der Ursache für die Regelmäßigkeit der sprunghaften Vorwärtsbewegung. Die Frage kann vorläufig nicht befriedigend beantwortet werden.

L. Küchler, Göttingen: „Homogene Zersetzung einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.“

Die Zersetzung cyclischer Kohlenwasserstoffe ist im Vergleich mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen bisher wenig untersucht worden, obwohl der Reaktionsmechanismus im allgemeinen einfacher ist als bei Aliphaten. Es wird über Versuche an Cyclohexan, Cyclohexen und Methylcyclopentan berichtet. Die Kinetik der thermischen Zersetzung wird durch Messung der zeitlichen Druckabhängigkeit verfolgt. Bei allen drei Kohlenwasserstoffen läßt sich eine mehr oder minder lange Induktionsperiode nachweisen, nach deren Ablauf sich die maximale zeitliche Druckänderung, bzw. die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten durch folgende Gleichungen wiedergeben läßt:

	Rkt.-Ordnung für $(\frac{dp}{dt})_{max}$	Arrhenius-Gleichung	Aktivierungs-wärme
Cyclohexan ...	$1\frac{1}{2}$	$\lg K = 11,9 - 60000/2,3 RT$	60000
Cyclohexen ...	1	$\lg K = 12,95 - 57500/2,3 RT$	57500
Methylcyclopentan .....	1	$\lg K = 11,7 - 60000/2,3 RT$	60000

Durch Gasanalysen mit Hilfe einer Mikrodesorptionsmethode<sup>17</sup>) und unter Verwendung des Raman-Spektrums<sup>18</sup>)

<sup>16</sup>) J. chem. Soc. London **1939**, 495.

<sup>17</sup>) L. Küchler u. O. G. Weller, Mikrochemie **26**, 44 [1939].

<sup>18</sup>) J. Goubeau, diese Ztschr. **51**, 11 [1938].

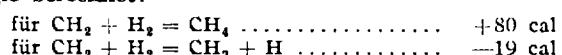
wird festgestellt, daß die Zersetzung des Cyclohexans nicht, wie Pease<sup>19)</sup> angibt, zur Bildung von Methylcyclopentan, sondern zur Ringspaltung führt. Der Zerfall von Cyclohexen verläuft zu mehr als 80% über die Spaltung zu Butadien und Äthylen<sup>20)</sup>. Detaillierte analytische Angaben über den Cyclopentanzerfall fehlen bislang. Da der Zerfall, besonders des Cyclohexans, durch NO-Zusatz nicht beeinflußt wird, kann ein kettenmäßiger Verlauf nicht angenommen werden.

R. F. Barrow, T. G. Pearson u. R. H. Purcell, London: „Über die Existenz des Methylenradikals.“ (Vorgetr. von Pearson.)

Der Vortrag faßt das Tatsachenmaterial zusammen, das bisher für das Auftreten freier Methylenradikale hat beigebracht werden können. Keten zerfällt<sup>21)</sup> photochemisch in Äthylen und Kohlenoxyd, was für den primären Ablauf der Reaktion  $\text{CH}_2\text{:CO} + \text{hv} = \text{CH}_2 + \text{CO}$  zu sprechen scheint. Allerdings ist der tatsächliche Energiebedarf dieser Umsetzung ( $\lambda_{\min} = 3850 \text{ Å} \sim 74 \text{ cal/Mol}$  oder selbst  $\lambda_{\max} = 2600 \text{ Å} \sim 110 \text{ cal/Mol}$ ) schwer mit der Tatsache zu vereinbaren, daß für den Bruch einer Äthylenbindung 167 cal erforderlich sind. Ähnlich liegen die Dinge hinsichtlich des Photozerfalls von Diazomethan<sup>22)</sup>. Sowohl der photochemische als auch der thermische Zerfall von Keten und Diazomethan liefert bei Anwendung der Panethschen Versuchstechnik aktive Produkte, die Metallspiegel unter Bildung von Seleno- bzw. Telluroformaldehyd aufzehren<sup>23)</sup>. Spektroskopisch hat sich bisher trotz zahlreicher Versuche<sup>24)</sup> dem  $\text{CH}_2$  kein Bandenspektrum mit Sicherheit zuordnen lassen. Jedenfalls ist es richtiger, das von Vaidya<sup>25)</sup> beobachtete Bandensystem dem  $\text{HCO}$ , als es mit Bell<sup>26)</sup> dem  $\text{CH}_2$  zuzuschreiben. Trotz entgegenstehender Versuche von Rice u. Dooley<sup>27)</sup> kommt Kassel auf Grund eigener Experimente<sup>28)</sup> und Berechnungen<sup>29)</sup> zu der Überzeugung, daß der primäre Zerfall des Methans über Methylen nach der Reaktion  $\text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H}_2$ , und nicht über Methyl  $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$  verläuft. Analog zum Methylen nimmt man neuerdings wieder<sup>30)</sup> die Existenz eines Äthylenradikals  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}$  an, hauptsächlich auf Grund von Versuchen der Vortr. über den Zerfall von Diazoäthan<sup>31)</sup> bei Temperaturen von nur 400° und auf Grund der Lumineszenzreaktionen des Äthylenidbroniids mit Na nach Bawn u. Dunning<sup>32)</sup>.

C. E. H. Bawn u. J. Milsted, Bristol: „Die Stabilität und die Umsetzungen von Kohlenwasserstoff-Biradikalen.“ (Vorgetr. von C. E. H. Bawn.)

Nach der Reaktion  $\text{RCl}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCl} + \text{R}\cdot$  werden aus aliphatischen Dihalogenen und überschüssigem Natrium Biradikale<sup>33)</sup> in Freiheit gesetzt und deren Reaktionsfähigkeit untersucht. Das Methylen<sup>34)</sup> führt mit  $\text{N}_2$  als Trägergas ausschließlich zu Äthylen, aber mit  $\text{H}_2$  zu Methan und Äthylen im Verhältnis 92:8%. Unter Zugrundelegung der thermischen Daten von Voge<sup>35)</sup> wird bei Berücksichtigung der Nullpunktsenergie berechnet:



<sup>19)</sup> Pease u. Morton, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3190 [1933]. Zur Frage der katalytischen Isomerisation vgl. Vorträge von Egloff u. Mitarb., bzw. Glasebrook u. Mitarb. auf der Frühjahrstagung der Amer. Chem. Soc. in Baltimore, April 1939.

<sup>20)</sup> Schultze u. Schultze, Öl u. Kohle **15**, Heft 10—12 [1939].

<sup>21)</sup> Norrish u. Mitarb., J. chem. Soc. London **1933**, 1533.

<sup>22)</sup> Norrish u. Kirkbride, ebenda **1933**, 119.

<sup>23)</sup> Pearson u. Mitarb., ebenda **1938**, 409; Rice u. Glasebrook, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2381 [1934]. — Aber auch Rice, Chem. Reviews **17**, 60 [1935].

<sup>24)</sup> Mecke, Trans. Faraday Soc. **30**, 176 [1934]; Leipziger Vorträge, S. 46 [1931].

<sup>25)</sup> Vaidya, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. **147**, 513 [1934].

<sup>26)</sup> Bell, ebenda **158**, 429 [1937].

<sup>27)</sup> Rice u. Dooley, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2747 [1934].

<sup>28)</sup> Kassel, ebenda **54**, 3949 [1932].

<sup>29)</sup> Kassel, ebenda **57**, 833 [1935].

<sup>30)</sup> Vgl. Rice u. Mitarb., ebenda **55**, 3529 [1933]; Belcher u. Rideal, ebenda **57**, 2466 [1935].

<sup>31)</sup> Vgl. Rice u. Glasebrook, ebenda **56**, 2472 [1934].

<sup>32)</sup> Bawn u. Dunning, Trans. Faraday Soc. **35**, 185 [1939].

<sup>33)</sup> Bawn u. Mitarb., ebenda **34**, 608 [1938] u. **35**, 185 [1939].

<sup>34)</sup> Vgl. Referat R. F. Barrow, T. G. Pearson u. R. H. Purcell.

<sup>35)</sup> Voge, J. Chem. Physics **4**, 581 [1936].

Methylen hat mehr die Natur eines Moleküls mit zweiwertigem Kohlenstoff ( $^1\text{A}$  Zustand) als die eines Biradikals.

Aus Äthylenidbromid  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}_2$  sollte in analoger Reaktion (a) mit  $\text{N}_2$  Butylen, (b) mit  $\text{H}_2$  Äthan gebildet werden, falls das Äthylenidradikal intermedial auftritt. Man findet aber in beiden Fällen Äthylen als Produkt. Hieraus wie aus der Interpretation der auftretenden Lumineszenzerscheinungen<sup>36)</sup> läßt sich folgern, daß zumindest bei niedrigen und mittleren Temperaturen weder ein Äthylenidmolekül, noch -radikal existiert.

Die höheren Methylene (Tri- bis Hexa-) existieren eindeutig in der Form von freien Radikalen. Sie führen entweder durch Isomerisation zu ungesättigten Verbindungen oder durch Cyclisierung zu Hydroaromaten.

Die Ergebnisse werden mit den photochemischen und thermischen Untersuchungen anderer Autoren, besonders Novishs, verglichen und gute Übereinstimmung festgestellt. Die früher für Monoradikale durchgeföhrte Berechnung von Energieflächen<sup>37)</sup> gestattet auch hier eingehendere Angaben über die Aktivierungsenergien einiger Radikalreaktionen. Apparatur und Analysentechnik werden beschrieben.

A. Farkas, Jerusalem: „Die Aktivierung von Wasserstoff beim Ablauf von Kohlenwasserstoffreaktionen.“ (Vorgetr. von F. K. Rideal.)

Die Ortho-Para-Wasserstoff-Umwandlung und die Bildung von HD aus  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  an der Oberfläche von Katalysatoren sind heute kinetisch so gut erforscht, daß sie ein wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung der katalytischen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen darstellen. Es lassen sich genaue Angaben über die Konzentration der Reaktionspartner in der Adsorptionsschicht machen; diese ist entscheidend für die Geschwindigkeit der Umsetzung. Hierbei kann sowohl Hydrierung als auch Wasserstoffaustausch stattfinden. Wie sich mit Hilfe von p-Wasserstoff zeigen läßt, werden bei der Hydrierung zwei H-Atome gleichzeitig aufgenommen; daraus lassen sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten über die stereochemische Isomerisation bei Hydrierungen herleiten. Bei den Austauschreaktionen zwischen molekularem Wasserstoff und Kohlenwasserstoff wird der Kohlenwasserstoff zum Teil in H-Atome und Radikale aufgespalten. Diese Vorstellung gestattet die Deutung der Kinetik von Austauschreaktionen, der katalytischen cis-trans-Isomerisation und Racemisierung, der Wanderung von Doppelbindungen in Molekülen und weiterer Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen.

A. Farkas u. L. Farkas, Jerusalem: „Katalytischer Austausch von Wasserstoffatomen zwischen Deuterium und Hexan bzw. Cyclohexan.“ (Vorgetr. von E. K. Rideal.)

n-Hexan und Cyclohexan tauschen Wasserstoff aus mit Geschwindigkeiten, die durch folgende Halbwertszeiten gekennzeichnet sind:

n-Hexan				Cyclohexan			
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{D}_2$	T °C	Halbwertszeit (min)	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{D}_2$	T °C	Halbwertszeit
22,5	22,5	31	260	34	41	15	51 h
21	21	55	33	31	31	37	120 min
25,5	25,5	82	11	45,5	41	65	23 min
26	25,5	124	3	36	36	98	9 min
				11	11	98	8,5 min
				5	5	98	9,3 min

Da die Geschwindigkeitskonstante der Dehydrierungsreaktion  $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$  sich mit der Temperatur in ähnlicher Weise wie die Gleichgewichtskonstante ändert, die gut bekannt<sup>38)</sup> ist, so läßt sich folgern, daß die eben genannte Gleichgewichtsreaktion nicht zur Deutung des stattfindenden Austausches  $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}\text{D} + \text{HD}$  herangezogen werden kann. Die Autoren halten die Aufspaltung des Kohlenwasserstoffs in Radikal und H-Atome für die Primärreaktion am Katalysator.

**Aussprache:** Gegenüber dieser Auffassung hält Rideal den von ihm in einer neueren Arbeit vertretenen Standpunkt<sup>39)</sup> für wahrscheinlicher.

<sup>36)</sup> Bawn u. Dunning, Trans. Faraday Soc. **35**, 185 [1939].

<sup>37)</sup> Bawn, ebenda **34**, 598 [1938].

<sup>38)</sup> Schultz, diese Ztschr. **49**, 284 [1936].

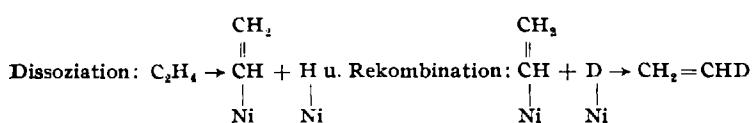
<sup>39)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **171**, 55 [1939]; vgl. ferner Vortrag von G. H. Twigg.

H. S. Taylor u. J. Turkevich, Princeton: „Grundzätsliches zur Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.“ (Vorgetr. von E. K. Rideal.)

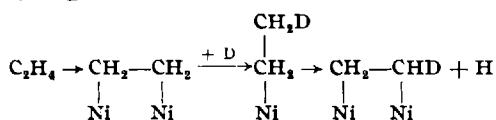
Nach einer Betrachtung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten<sup>40</sup>) und der mit ihrer Hilfe berechneten Dissoziationsgrade werden die bereits aus der Literatur bekannten Katalysatoren besprochen, durch die eine Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe erreicht werden kann. Hauptsächlich sind oxydische Katalysatoren hier am Platze. Mit dem besonders geeigneten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird die Umwandlung von n-Heptan in Toluol (468°) quantitativ durchgeführt. Mit steigender Temperatur gewinnen neben der Cyclisierung auch Spaltungsreaktionen allmählich an Bedeutung. Durch Wasserdampf oder wasserbildende Gase (O<sub>2</sub>) läßt sich eine reversible, durch Äthylen eine permanente Vergiftung des Katalysators erreichen. In allen Fällen ist Regeneration durch Wegoxydation der auf dem Katalysator gebildeten Kondensationsprodukte mittels Sauerstoff möglich. Olefine werden anfänglich schneller als Paraffin cyclisiert, degradieren den Katalysator aber auch schneller als Paraffine.

G. H. Twigg, Cambridge: „Mechanismus der katalytischen Austauschreaktionen zwischen Deuterium und Olefinen.“

Neben der Additionsreaktion C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + D<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub> beobachtet man bei der Umsetzung von Äthylen und Deuterium am Nickelkatalysator die Austauschreaktion C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + D<sub>2</sub> ⇌ C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D + HD selbst noch bei Temperaturen<sup>41)</sup> von —80°. Der Ablauf der Austauschreaktion bei so niedriger Temperatur macht es unwahrscheinlich, daß der Austausch über einen Dissoziationsmechanismus nach dem von Farkas vorgeschlagenen<sup>42)</sup> Schema verläuft:



Sehr viel plausibler ist der Verlauf über einen Assoziationsmechanismus der Art:



Zunächst wurde versucht, durch vergleichende Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrierung und Austausch in den Mechanismus einzudringen<sup>43)</sup>. Wenn gleich die Entscheidung auf diesem Wege auch nicht gelang, so ist doch wichtig, daß sich beide Reaktionen als direkt proportional mit der ersten Potenz des D<sub>2</sub>-Druckes<sup>44)</sup> und unabhängig vom Äthylendruck ergaben. Für den Assoziationsmechanismus sprechen folgende Versuchsergebnisse: 1. Zwischen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> findet am gleichen Katalysator kein Austausch<sup>45)</sup> statt, da das den Austausch vermittelnde Wasserstoff- oder Deuteriumatom fehlt. 2. Alle Wasserstoffatome höherer Olefine lassen sich gegen Deuterium austauschen unter Bedingungen, die keinen Austausch zwischen Äthan und Deuterium gestatten. Wäre der Assoziationsmechanismus richtig, so würde man erwarten, daß die Methylgruppen bei höheren Olefinen genau so austauschträgig sein müßten wie im Äthan. 3. Der Dissoziationsmechanismus verlangt für die Wanderung der Doppelbindung bei der Isomerisation von α-Butylen → β-Butylen die Gegenwart von Wasserstoff. Tatsächlich wird ohne Wasserstoff experimentell bei 133° keine Isomerisation beobachtet.

Sowohl für die Hydrierungs- als auch für Austauschreaktionen des Äthylens, Propylens, Butylens-2 und Isobutylens werden die Aktivierungswärmen im Temperaturgebiet 55—120° bestimmt und diskutiert.

<sup>40)</sup> Vgl. G. R. Schultze, diese Ztschr. **49**, 268 [1936]; Egloff, Ind. Engng. Chem. **28**, 4260 [1937].

<sup>41)</sup> Morikawa, Trenner u. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1103 [1937].

<sup>42)</sup> Farkas u. Farkas, ebenda **60**, 22 [1938] u. Vortrag auf dieser Tagung.

<sup>43)</sup> Twigg u. Rideal, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **171**, 55 [1939].

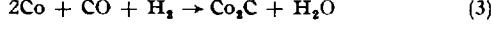
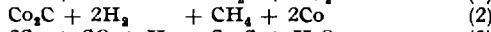
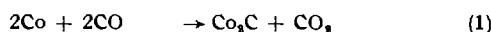
<sup>44)</sup> Vgl. Referat Farkas u. Farkas.

<sup>45)</sup> Conn u. Twigg, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **171**, 70 [1939].

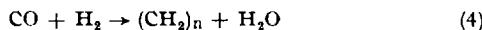
Aussprache: Prof. Jost, Leipzig, hält es trotz der Ausführungen des Vortr. für möglich, die experimentellen Ergebnisse mit Hilfe des Dissoziationsmechanismus zu deuten, nämlich dann, wenn man Resonanzerscheinungen im Sinne des Vortrages von Lennard-Jones zugrunde legt. Beim Propylen beispielsweise ist im Sinne dieser Auffassung die Abspaltung von H unter Bildung eines Allylradikals H<sub>2</sub>C=CH=CH<sub>2</sub> anzunehmen, das seinerseits mit einem D-Atom unter Einbau in die CH<sub>3</sub>-Gruppe des entstehenden Deuteropropylens reagiert.

S. R. Craxford, Cambridge: „Die Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen.“

Alle für die Fischer-Tropsch-Synthese geeigneten Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie zur Carbidbildung befähigt sind. Die besten Katalysatoren gehören zu dem von Fischer und Koch<sup>46)</sup> angegebenen Typus und enthalten z. B. Kobalt, Thor und Kieselgur im Verhältnis 100:18:100. Es wird nachgewiesen, daß an derartigen Katalysatoren unter gleichen Bedingungen die Reaktion (1) langsamer als (2) langsamer als (3) verläuft:



Die Reduktion des Kobaltcarbids führt je nach den Versuchsbedingungen entweder zu Methan (vgl. Gleichung 2) oder zu höheren Kohlenwasserstoffen nach der schematischen Gleichung:



Der Fall der Ölbildung ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet: a) Die Ortho-Para-Wasserstoffwandelung, die bei Methanbildung in normaler Weise am Katalysator stattfindet, ist bei Ölbildung gehemmt oder ganz unterbunden; b) die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> zeigt ein analoges Verhalten wie die o-p-Umlagerung, d. h. sie ist bei Ölbildung gehemmt; c) die Reaktionen der spaltenden Hydrierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen sind unter den Bedingungen der Fischer-Synthese, also in Gegenwart von Carbiden, gehemmt; d) während Äthylen<sup>47)</sup> normalerweise am Katalysator durch Wasserstoff ausschließlich hydriert wird, nimmt es unter den Bedingungen der Fischer-Synthese an der Reaktion teil, und zwar z. T. unter Bildung von Alkoholen, Aldehyden usw.

Der von Franz Fischer postulierte Mechanismus der intermediären CH<sub>3</sub>-Bildung erhält hierdurch eine weitere Stütze. Dabei tritt in Gegenwart von adsorbiertem (atomarem) Wasserstoff Methanbildung ein; sind indessen die Versuchsbedingungen derart, daß die Carbidbildung nach (3) schneller verläuft als die Reduktion nach (2), so ist die H-Atom-Konzentration an der Oberfläche minimal und der Wasserstoff reagiert molekular nach (4) unter Ölbildung. Immer dann, wenn sich das Kohlenoxyd weniger stark adsorbiert in den äußeren Adsorptionsschichten befindet (Druckerhöhung, Fall des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>s. o.), kommt es zur Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

E. F. G. Herington und L. A. Woodward, Greenwich: „Versuche über die Fischer-Tropsch-Synthese<sup>48)</sup>.“ (Vorgetr. von Woodward.)

Die im voraufgehenden Vortrag diskutierten Befunde werden weiterhin experimentell belegt.

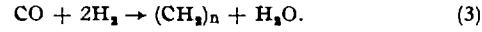
An einem frisch reduzierten Katalysator findet unter den für die Fischer-Synthese günstigsten Versuchsbedingungen zunächst nur die „Methanreaktion“ statt:



der sich allmählich eine zweite Reaktion zugesellt:



Erst nach längerem Einfahren weicht die „Methanreaktion“ der „Ölreaktion“:



<sup>46)</sup> F. Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. **13**, 61 [1932].

<sup>47)</sup> D. F. Smith, C. O. Hawk u. P. L. Golden, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3221 [1930].

<sup>48)</sup> Man vgl. neuere Zusammenfassung von Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, A 56 [1938].

Beim Einfahren des Katalysators ist es zweckmäßig, die Temperatur langsam während vieler Stunde von 150° auf etwa 190° zu steigern.

Für die Ölbildung gelten folgende Gesetzmäßigkeiten:

a) Die Bildung niedriger Kohlenwasserstoffe wird durch Steigerung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses begünstigt, bis schließlich die Methanbildung wieder vorherrscht.

b) Schwefelverbindungen (H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> und organisch gebundener S) erhöhen die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen, ohne bei normalen Synthesetemperaturen wesentlich vergiftend zu wirken<sup>49)</sup>. Das Temperaturgebiet der „Ölreaktion“ ist bei Gegenwart von Schwefelverbindungen nach höheren Temperaturen erweitert, aber die Aktivität fällt bei höheren Temperaturen um so schneller ab<sup>50)</sup>.

c) Durch Wasserstoff ist nicht nur eine Reaktivierung erlahmter Katalysatoren, sondern sogar eine Steigerung der katalytischen Wirkung möglich.

Man kann folgern, daß bei der Fischer-Tropsch-Synthese zwei Arten von aktiven Zentren eine Rolle spielen: Typ A (CoC<sub>2</sub>), der für die Bildung von CH<sub>3</sub>-Gruppen (und damit der Kohlenwasserstoffketten) verantwortlich ist; Typ B (Co-Metall), der durch das Hinzukommen von Wasserstoff die Absättigung der Kohlenwasserstoffketten bzw. die Desorption der Produkte bewirkt. Durch das Vorherrschen des einen oder andern Typs lassen sich die Versuchsergebnisse zwangsläufig deuten.

M. Pier, Ludwigshafen: „Die bei der katalytischen Hochdruckhydrierung von Kohle und Öl auftretenden Reaktionen und deren technische Beherrschung.“ (Vorgetr. v. H. Fromherz<sup>51)</sup>).

Man kann im Prinzip in einer Stufe mit großer Katalysatorkonzentration hydrieren, doch stört der Aschegehalt der Kohle; ferner führen hochasphaltische Ausgangsstoffe durch das Auftreten von Polymerisationsreaktionen zu einer frühzeitigen Erlahmung der Katalysatoren. Besonders bei der Benzinherstellung empfiehlt sich das Arbeiten in zwei Stufen, weil bessere Ausbeuten (geringerer Gasanfall), bessere Raum- und Zeitausnutzung und bessere Qualität der Produkte erreicht werden können. Neben dem Einfluß von Arbeitsbedingungen und Ausgangsstoffen, die eingehend besprochen und zahlenmäßig erläutert werden, ist vor allem die Auswahl der richtigen Katalysatoren entscheidend für die Qualität des Produktes. Dies ergibt sich aus der Gegenüberstellung der Eigenschaften von Kraftstoffen, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial mit vier verschiedenen Katalysatoren erhalten werden konnten.

R. C. Pitkethly u. H. Steiner, Sunbury-on-Thames: „Zur katalytischen Dehydrierung und Cyclisierung.“ (Vorgetr. von H. Steiner.)

Vorläufige Versuche über die katalytische Dehydrierung von n-Heptan ergeben bei 475° als Produkte Hepten und Toluol. Hydroaromaten, die mit großer Geschwindigkeit dehydriert werden<sup>52)</sup>, werden zwar nicht beobachtet, doch erscheint ihre intermediäre Bildung wahrscheinlich. Di- und Triolefine treten offenbar nicht einmal intermediär auf. Während die Toluolbildung mit der Zeit stetig zunimmt, erreicht die Heptenkonzentration bald einen konstanten Wert. Wenn es sich hierbei um die Einstellung eines wahren Gleichgewichts zwischen Heptan und Hepten handelte, so müßte  $[H_2] \cdot [C_7H_{14}]$  konstant sein, während für den quasistationären Zustand (für den in der Zeiteinheit genau so viel Hepten zerfällt, wie gebildet wird:  $+ \frac{d[C_7H_{14}]}{dt} = - \frac{d[C_7H_{14}]}{dt}$ ) der Ausdruck  $\frac{[C_7H_{14}]}{[C_7H_{16}]}$  konstant sein sollte. Letzteres wird bei Variation der Ausgangskonzentrationen tatsächlich gefunden.

<sup>49)</sup> Vgl. auch K. Fujimura, S. Tsuneoka u. K. Kawamichi, J. Soc. Chem. Ind. Japan **37** [7], 395 B [1934].

<sup>50)</sup> F. Fischer, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **10**, 469 [1930].

<sup>51)</sup> Vgl. dazu auch Pier: „Über Hydrierbenzine“, diese Ztschr. **51**, 603 ff. [1938].

<sup>52)</sup> Balandin, Z. physik. Chem. Abt. B. **34**, 96 [1936].

Das ist im Einklang mit thermodynamischen Erwägungen<sup>53)</sup>. Hepten ist also Zwischen- und nicht Nebenprodukt.

Der Ringschluß wird auf Grund ähnlicher Vorstellungen diskutiert, wie sie von Twigg (s. o.) auf dieser Tagung und von Rideal, Conn und Twigg<sup>54)</sup> entwickelt worden sind.

H. Hoog, J. Verheus u. F. J. Zuiderweg, Holland: „Untersuchungen über die Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.“ (Vorgetr. von H. Hoog.)

Ungefähr 20 verschiedene Kohlenwasserstoffe werden gasförmig 5 h lang über einen stückigen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 465°, Normaldruck und 20 s Verweilzeit geleitet. Gasförmige und flüssige Reaktionsprodukte werden aufgefangen und analysiert. Arbeitsmethodik und Analysentechnik sind beschrieben. Die Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Kohlenwasserstoffe, deren Struktur unmittelbar die Bildung eines 6-Ring-Systems erlaubt, werden besonders leicht cyclisiert, und umgekehrt.

2. Spaltreaktionen finden unter den obwaltenden Versuchsbedingungen in größerem Umfange erst bei Kohlenwasserstoffen größer als C<sub>8</sub> statt; Olefine spalten leichter als die entsprechenden Paraffine, sofern man die Polymerisation und Kondensation unberücksichtigt läßt; Naphthene spalten fast gar nicht.

3. Die Neigung zur Aromatisierung wächst in der folgenden Reihenfolge: Paraffine → Olefine → 6-Ring-Naphthene → 6-Ring-Cycloolefine; innerhalb homologer Reihen wächst sie mit steigender C-Zahl.

4. Bei der Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe treten beachtlicherweise 6-Ring-Naphthene in irgendwie faßbaren Mengen nicht auf<sup>55)</sup>.

5. Bei verzweigten Ketten und Olefinen hat die Stellung der Verzweigung bzw. Doppelbindung einen wesentlichen Einfluß. Klare Gesetzmäßigkeiten sind vorläufig schwer zu erkennen.

6. Die Aromatisierung findet durch einfachen Ringschluß ohne voraufgehende Isomerisierung des Kohlenstoffskellets, vorzugsweise unter Mitwirkung sekundärer C-Atome, statt.

7. Unter den Versuchsbedingungen katalysiert Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Wanderung der Doppelbindung bei Olefinen an eine möglichst zentrale Stelle im Molekül.

8. Die Cyclisierung von Paraffinen verläuft im wesentlichen über die entsprechenden aliphatischen Olefine<sup>56)</sup>.

H. I. Waterman u. J. J. Leendertse, Delft: „Destruktive Hydrierung von Hexadecan.“ (Vorgetr. von Waterman.)

Reines Hexadecan C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, dessen Herstellung und Eigenschaften angegeben sind, wird hohen Temperaturen und Drücken in Gegenwart von Wasserstoff bzw. von Stickstoff ausgesetzt, um a) die chemischen Vorgänge bei der Hochdruckhydrierung bzw. Spaltung, b) das Auftreten von Verzweigungen und c) den Unterschied zwischen Nickel- und Chromoxydkatalysatoren besser kennenzulernen. Zur Analyse dienen 1. die Abhängigkeit des Parachors vom Molekulargewicht<sup>57)</sup>, 2. die Abhängigkeit der spezifischen Refraktion vom Molekulargewicht<sup>58)</sup>, 3. die Destillation der Produkte<sup>59)</sup>.

Unter Wasserstoffdruck tritt sofort Hydrierung der primär gebildeten Spalt- und Dehydrierungsprodukte ein; die Endprodukte haben ein niedrigeres Molekulargewicht als der Ausgangsstoff und sind gesättigt. Unter Stickstoffdruck führen die Primärprodukte zur Cyclisierung, Verzweigung, Polymerisation und Kondensation. Die Endprodukte haben zum Teil höheres Molekulargewicht als das Ausgangsmaterial und sind nicht völlig gesättigt. Zwischen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Ni-Katalysatoren besteht unter den gegebenen Versuchsbedingungen kein wesentlicher Unterschied.

<sup>53)</sup> Thomas, Egloff u. Morrell, Ind. Engng. Chem. **29**, 1260 [1937].  
<sup>54)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **171**, 55 u. 70 [1939].

<sup>55)</sup> Vgl. B. L. Moldawski u. G. D. Kamuscher, C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] **1** (X), 355 [1936].

<sup>56)</sup> Vgl. G. R. Schultz, diese Ztschr. **49**, 270 [1936].

<sup>57)</sup> Waterman u. Leendertse, J. Instn. Petrol. Technologists **24**, 16 [1938].

<sup>58)</sup> Vlugter, Waterman u. van Westen, ebenda **21**, 661 [1935].

<sup>59)</sup> Cal. Nat. Gas. Ass. Bull., T. S. 321.

S. F. Birch u. A. E. Dunstan, Sunbury-on-Thames: „Probleme der Additionsreaktionen zwischen Olefinen und Isoparaffinen.“ (Vorgetr. von Birch).

Die Addition  $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \rightarrow C_{m+n}H_{2(m+n)+2}$ , der zwecks Herstellung von Isoparaffinen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen eine große technische Bedeutung zukommt, kann eingeleitet werden: 1. durch Druck und Wärme, 2. durch aktivierte, halogenhaltige Katalysatoren, 3. durch Einwirkung von Schwefelsäure. Nur der letztgenannte Weg wird hier behandelt. Die Fülle von Einzeltatsachen erscheint dadurch kompliziert, daß a) Sekundärreaktionen undurchsichtiger Natur stattfinden<sup>60)</sup>; b) „Hydropolymerisationen“<sup>61, 62, 63)</sup> auftreten; c) Oxydationen und Sulfonierungen nicht vermieden werden können; d) gewisse Additionsprodukte in dem schwefelsauren Medium so instabil sind, daß sie sofort zerlegt werden.

Zur Deutung des Reaktionsablaufs ist von Whitmore<sup>64)</sup> die Addition eines der Säure entstammenden Protons zum Olefin angenommen worden. Ingold u. Mitarbeiter<sup>65)</sup> nehmen die Bildung eines instabilen Zwischenkomplexes aus Paraffin plus Säure an; doch läßt sich zeigen, daß diese Hypothese nicht ausreicht, um das gesamte experimentelle Material zu deuten. Das Zwischenspiel von Radikalen, die bei hohen Temperaturen angenommen werden können, entfällt hier als Deutungsmöglichkeit. Die hochpolare Natur der  $H_2SO_4$  macht einen Verlauf der Reaktion unter Austausch geladener Teilchen wahrscheinlich.

E. Williams, California: „Dimerisation von Olefinen.“

Die Bedeutung von Dimerisationsprozessen für die Gewinnung hochklopfester Benzine wird in summarischer Form unter Hinweis auf die riesigen Mengen der in USA. zur Verfügung stehenden Spalt- und Erdgasmengen besprochen<sup>66)</sup>.

E. H. Ingold u. A. Wassermann, London: „Schwermetallsulfide als Katalysatoren der Polymerisation von Olefinen.“ (Vorgetr. von A. Wassermann).

Für die technische Polymerisation von Olefinen zur Erzeugung von Kraftstoffen kommen folgende Katalysatoren in Betracht:

1. Metalle<sup>67)</sup>: Diese werden leicht durch Schwefelverbindungen vergiftet;
2. Metallhalide<sup>67)</sup> (z. B.  $AlCl_3$  und  $ZnCl_2$ ): Diese fördern neben der Bildung von Kohlenwasserstoffen des Benzinbereichs auch die Entstehung großer Mengen schwererer Produkte;
3. Schwefelsäure<sup>67)</sup>: Diese wirkt korrodierend und begünstigt unerwünschte Nebenreaktionen<sup>68)</sup>;
4. Phosphorsäure auf Trägersubstanzen<sup>69)</sup> und Phosphate<sup>70)</sup>: Diese sind giftfest gegenüber Schwefelverbindungen, nicht korrodierend und verhindern die Bildung höhersiedender, teerähnlicher Produkte.

Nachdem bei der Dimerisation von Cyclopentadien<sup>71)</sup> die Feststellung gemacht werden konnte, daß die in der Gasphase und in verschiedenen Lösungsmitteln homogene Reaktion bei Gegenwart von Metallsulfidkatalysatoren heterogen verläuft, wurde der Einfluß einer größeren Anzahl von Schwermetallsulfiden auf die Polymerisation verschiedener niedriger Olefine in paraffinischer Lösung untersucht. Im Gegensatz zu den gelblichen oder ungefärbten Sulfiden sind die gefärbten meist aktiv, unter diesen besonders das CuS. Die günstigsten Herstellungsbedingungen für den (gegen  $Na_2S$  und  $Na_2SO_4$  empfindlichen, gegen  $H_2O$  unempfindlichen) Katalysator sowie seine Wirksamkeit werden an einer Reihe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen geprüft.

<sup>60)</sup> Frey u. Hepp, Ind. Engng. Chem. **28**, 1439 [1936].

<sup>61)</sup> Ormandy u. Craven, J. Instn. Petrol. Technologists **18**, 311, 844 [1927].

<sup>62)</sup> Nametkin u. Abakumovskaya, J. Gen. Russ. **6**, 1161 [1936].

<sup>63)</sup> Ipatiev u. Pines, J. Org. Chem. **1**, 477 [1936].

<sup>64)</sup> Ind. Engng. Chem. **26**, 94 [1934].

<sup>65)</sup> J. chem. Soc. London **1936**, 1643. Vgl. Dissertation Raison 1936, Univ. of London.

<sup>66)</sup> Vgl. „Polymerisation“ von Burk, Thompson, Weith u. Williams: New York 1937.

<sup>67)</sup> Vgl. ebenda, Kapitel III.

<sup>68)</sup> Vgl. Vortrag von Birch u. Dunstan, S. 531.

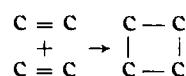
<sup>69)</sup> Ipatieff u. Schaad, Amer. Pat. 2101857, 2102073, 2102074.

<sup>70)</sup> Dunstan, Brit. Pat. 460659.

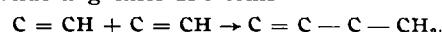
<sup>71)</sup> Wassermann u. Mitarb., J. chem. Soc. London **1939**, S. 362—387.

E. Bergmann, Palästina: „Dimerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.“

Dimerisation unter Bildung von Cyclobutanderivaten nach dem Schema:



findet nur unter dem Einfluß von Licht statt. In allen übrigen Fällen, besonders bei Katalyse, verläuft die Dimerisation, wenigstens primär, über die Bildung eines Olefins unter gleichzeitiger Wanderung eines H-Atoms



Ein umfangreiches Tatsachenmaterial der organischen Chemie (68 Zitate) wird als Beleg für die beiden Thesen herangezogen.

W. J. Sparks, R. Rosen u. K. Frolich: „Dimerisation von Erdölkohlenwasserstoffen.“ (Vorgetr. von R. Rosen.)

An der Hand einiger Beispiele wird der Versuch unternommen, Schemata für die Dimerisation von Kohlenwasserstoffen zu entwickeln. Danach sollen die meisten Dimerisationen von Olefinen mit einer 1,3-Wanderung eines Wasserstoffatoms erklärt werden. Zwecks weiterer Klärung der Vorgänge werden noch umfangreiche Untersuchungen erforderlich sein.

M. G. Hugel, Straßburg: „Theoretische und praktische Forschungen auf dem Gebiete der Schmierölsynthese.“

Die Qualität eines Schmieröls ist abhängig vom Viscositäts-Temperatur-Verhalten, der Flüchtigkeit, dem Schmelzpunkt, der Öligkeit, der thermischen Stabilität und den Alterungseigenschaften. Als wichtigste Fragen der Schmierölforschung sind anzusehen:

1. Die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Viscositäts-Temperatur-Kurven.
2. Die Möglichkeit der Synthese von Schmierölkohlenwasserstoffen mit ausreichender Viscosität.

Die von Dunstan u. Thole<sup>72)</sup> bzw. Andrade<sup>73)</sup> angegebenen Gleichungen werden erweitert zu:

$$\lg \eta = \frac{c \cdot b}{(T - b) \cdot T} = \alpha + \beta M$$

worin  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $b$  und  $c$  Konstanten,  $\eta$  die (absolute) Viscosität,  $T$  die absolute Temperatur,  $M$  das Molekulargewicht der Substanz bedeuten.

Im allgemeinen genügt die Formel von Andrade:

$\eta = A \cdot e^{\frac{v}{T-b}}$ , die in einem Diagramm mit  $v = (T - b)$  als Abscisse und  $u = \lg \eta - a = (\lg \eta_A)$  als Ordinate durch eine rechtwinklige Hyperbel mit  $u$  und  $v$  als Asymptoten wiedergegeben wird, zur Darstellung des Viscositätsverhaltens.  $a = \lg A$  und  $b$  fixieren die Lage der Kurven,  $c$  ihre Krümmung. Der Abstand  $OC'$  des Punktes  $C'$  der stärksten Krümmung vom Nullpunkt  $O$  des Koordinatensystems wird mathematisch wiedergegeben durch die Gleichung:

$$CC' = \sqrt{(Vc + b)^2 + (Vc + a)^2}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung können die Viscositätskurven verschiedener Substanzen mit großer Genauigkeit miteinander verglichen werden<sup>74)</sup>.

Praktisch ergibt sich, daß man versuchen sollte, Substanzen mit möglichst großem Molekulargewicht, aber möglichst geringer Viscosität herzustellen, da diese das günstigste Viscositäts-Temperatur-Verhalten zeigen sollten. Die Synthese solcher (paraffinischer) Schmieröle wird auf dem Weg über die katalytische Hydrierung von Gummi an Na-Katalysatoren versucht. Das Viscositätsverhalten so erhaltenen paraffinischer Öle wird mit dem hydroaromatischen Schmieröle verglichen.

Aussprache: F. C. Frank (Cambridge) bezweifelt, daß die Größe von  $OC'$  eine charakteristische Bedeutung für das Schmierölverhalten habe, und hält die gesonderten Angaben der Größen  $a$ ,  $b$  und  $c$  für geeigneter zur Darstellung der gewünschten Temperaturabhängigkeit.

<sup>72)</sup> J. Instn. Petrol. Technologists **55**, 191 [1918]; Chem. metallurg. Engng. **28**, 299 [1923].

<sup>73)</sup> Philos. Mag. J. Sci. [7] **17**, 497—511 u. 698—732 [1934].

<sup>74)</sup> S. z. B. Waterman, Trans. Faraday Soc. **31**, 251 [1935]; vgl. auch Hugel, Öl u. Kohle **15**, 27 [1939].

