

Kohlenwasserstoffreaktionen an neuen Kontakten.

Mit der Einführung der Kohle als Rohstoffbasis für die Chemie wurde der Grundstein eines neuen ausgiebigen Zweiges der chemischen Industrie gelegt. Die Veredlung der Kohle macht ständig Fortschritte, vor allem nimmt ihre Hydrierung immer größere Ausmaße an. Mit der Steigerung der Hydrierungsverfahren ist zugleich ein mengenmäßig größer werdender Anfall von gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen verbunden, die heute zwar ein willkommenes Treibmittel sind, in normalen Zeiten aber zweifellos ihre Bedeutung als solches verlieren werden. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, diese paraffinischen Kohlenwasserstoffe, die ja bekanntlich sehr reaktionsträge sind, umzuwandeln in die reaktionsfähigeren der Olefine, z.B. das Aethylen, das ja seinerseits Ausgangsstoff für eine Reihe organischer Synthesen ist. Darüber hinaus aber haben wir sie letzter Endes in wertvolle organische Verbindungen umzuwandeln versucht.

Als Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen führten wir einen Grundversuch durch, der die rein thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen zeigen sollte und zu dessen Durchführung wir die in Fig. 1 dargestellte Apparatur wählten. In einem Porzellanrohr von ca. 30 mm \varnothing und 600 mm Länge wurde ein Silitstab heizbar angebracht. Ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestehend aus C_2H_4 , C_3H_8 und C_4H_{10} , also wie es bei der Kohlehydrierung anfällt, wurde über den glühenden Silitstab geleitet, der auf ca. 700 - 800° C erhitzt war.

Schon nach geringer Zeit machte sich unmittelbar an dem Heizstab eine starke C-Abscheidung bemerkbar, die sich mit fortschreitender Reaktionsdauer weiter steigerte. Die Analyse der Reaktionsgase zeigte eine ganz geringe Ausbeute an Olefinen, dagegen eine große Anreicherung an CH_4 und H_2 .

Dieser Versuch zeigte, daß durch rein thermische Spaltung nicht die gewünschten Reaktionsprodukte erhalten werden können, so daß wir im Folgenden dazu übergingen, diese Reaktionen über Kontaktstoffe ablaufen zu lassen und durch sie zu lenken.

Um nun Kontakte in geeigneter Weise zur Wirkung zu bringen, war die in Fig. 1 gezeigte Apparatur ungeeignet. Wir änderten sie entsprechend der in Fig. 2 dargestellten Anordnung ab, d.h. wir brachten das Reaktionsrohr, das mit Tonscherben gefüllt war, die als Kontaktträger dienten, in einen elektr. Ofen, der auf beliebige Temperatur gebracht werden konnte. Wir führten nun zunächst eine Reihe von Untersuchungen durch, um einen geeigneten Kontaktstoff zu finden. Aus den serienmäßig durchgeführten Versuchen sind in der nachfolgenden Tabelle einige Kontaktstoffe, und die Ausbeuten, die sie an Olefinen brachten, aufgezeigt.

Reaktionstemperatur 800°C ,
Strömungsgeschwindigkeit 120/h.

Katalysator	% Olefine
Ni	1,2
Cu	30,8
Cu - Mn	16,5
Cu - Fe	18,75
Cu - Cr	31,40
Cu - K	35,00
Cu - K - Vd	31,00
Cu - K - Hg	30,80

Wir sehen, daß die in der Tabelle aufgeführten Metalle hinsichtlich der Ausbeute an Olefinen sich grundverschieden verhalten. Ni liefert kaum Olefine. Cu dagegen begünstigt die Bildung von Olefinen, so daß wir für unsere weiteren Untersuchungen Cu als Kontaktbasis verwandten.

Die Kombinationen von Cu mit anderen Metallen zeigten wechselnde Tendenz, wobei sich die Zusammenstellung von Cu - K weitaus am besten bewährte. Weiterhin ist zu bemerken, daß bei allen Kontakten, die Cu als Grundsubstanz enthielten, keinerlei C-Abscheidung festgestellt werden konnte.

Wurden diese Untersuchungen bei einer willkürlich gewählten Temperatur von 800° C und einem Durchsatz von 120 ltr/h durchgeführt, so dienten die nun folgenden Versuchsreihen der für den ermittelten Cu - K - Kontakt optimalen Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Es wurde unter Beibehaltung eines Durchsatzes von 120 ltr/h die Temperatur variiert; sodann bei festgelegter Temperatur der Durchsatz geändert. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt folgendes Kurvenbild. Es ist daraus ersichtlich, daß bei einer Temperatur von 875° C und einem Durchsatz von 160 ltr/h, was einer Strömungsgeschwindigkeit von 6,3 cm/sec., bzw. einer Verweilzeit über dem Kontakt von 6,4 sec. entspricht, maximale Ausbeuten an Olefinen erhalten wurden. Es konnten somit als optimale Reaktionsbedingungen für einen Cu - K - Kontakt eine Verweilzeit von 6,4 sec. und eine Temperatur von 875° C festgelegt werden. Unter diesen Bedingungen enthielten die Reaktionsgase 41 - 42 % Olefine.

Nachdem nun Kontaktstoff und Versuchsbedingungen festgelegt waren, liefen die folgenden Untersuchungen darauf hinaus, die entstehenden Reaktionsprodukte qualitativ und quantitativ zu erfassen, wobei gleichzeitig der Versuch gemacht werden soll, eine Deutung für den Reaktionsmechanismus zu geben. Wie schon oben erwähnt, betrug die Ausbeute der Olefine in den Spaltgasen 42 %. Zur Feststellung, welcher Art diese waren, leiteten wir die Spaltgase durch Brom. Die entstehenden Bromide wurden fraktioniert destilliert, dabei siedeten 92 % bei 130 - 131° C, waren also $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$.
 $\text{Br} - \text{Br}$

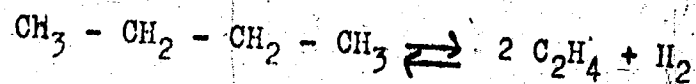
Zur weiteren Identifizierung wurde C und H₂ durch eine Elementaranalyse bestimmt.

C gef.: 12,68 %, C ber.: 12,75 % ; H₂ gef.: 2,07 %, H₂ ber.: 2,12 %
womit der Beweis geführt ist, daß es sich um ein nahezu reines Aethylenbromid handelt.

Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen, unterwarfen wir ein nahezu reines Butan der katalytischen Spaltung.

Die Spaltgase setzten sich wie folgt zusammen: ! 7
 C_2H_4 : 44 % ; H₂ : 22,8 % ; CO : 1,0 % ; N₂ : 5,5 % ; CH₄ : 24 %.

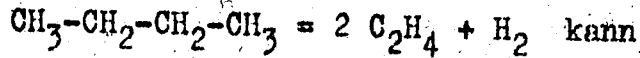
Dabei ist bemerkenswert, daß das Verhältnis von C_2H_4 : H₂ = 2 : 1 war, was auf einen Bruch des Butanmolekels in der Mitte hindeutet, so daß die Spaltung durch die Gleichung:



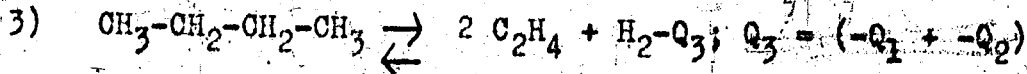
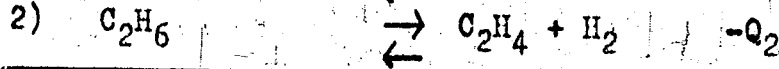
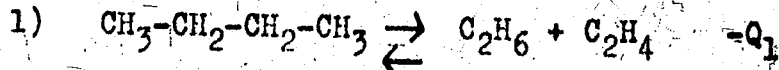
wieder gegeben werden kann.

Dieses rein analytische Ergebnis haben wir durch thermochemische Messungen sowie durch thermodynamische Berechnung weitgehendst belegt.

Die durch folgende Gleichung dargestellte Reaktion:



nach dem Hess'schen Satz in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:



Die Gleichgewichtsbedingungen für obige Reaktionen können wie folgt dargestellt werden:

$$K_{P_1} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}}$$

$$K_{P_2} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

$$K_{P_3} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 \cdot P_{\text{H}_2}}$$

Nach dem Hess'schen Satz muß also $K_{P_3} = K_{P_1} \cdot K_{P_2}$ sein.

$$K_{P_3} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 \cdot P_{\text{H}_2}} = K_{P_3}$$

Für die Reaktionen 1 und 2 sind die Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Temperaturen bekannt: Wir können also mit Hilfe der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \ln K_{P_3} - \ln K_{P_3}^2 = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$$

sofern $\ln K^{\#}_{P_3}$ und $K^{\#}_{P_3}$ für zwei nahe beieinander liegende Temperaturen bekannt, Q , die Spaltungswärme für die Reaktion 3, errechnen. Q_3 wurde zu -51 000 cal gefunden.

Gleichzeitig haben wir nun die Spaltungsenergie bestimmt. Der Reaktionsofen wurde auf genau $800^{\circ} C$ bei gleichzeitigem Durchleiten eines N_2 -Stromes über 1 Stunde konstant gehalten. Nun wurde der N_2 -Strom durch n-Butan ersetzt. Es wurde wie vorher die zugeführte Stromenergie mittels Volt und Ampèremeter (vergl. Fig. 2) genau gemessen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 Ltr./h wurde auch jetzt der Ofen auf $800^{\circ} C$ gehalten, was durch Erhöhung der zugeführten Strommenge erreicht wurde. Die Differenz gegen den 1. Versuch, bei welchem N_2 durch den Ofen geleitet wurde +) gibt mir den Mehrverbrauch an Stromenergie an, die ich in Wärmeenergie umrechnen kann.

$$Q = 0,24 \cdot E \cdot J \cdot t \cdot \text{cal.}$$

Diese Wärmemenge errechnet sich in unserem Experiment zu:

$$Q = \frac{0,24 \cdot 102 (18,60 - 16,10) \cdot 3600 \cdot 22,4}{100} \text{ cal/Mol.}$$

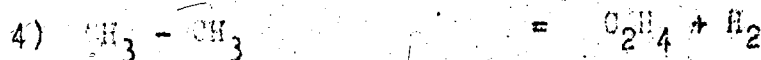
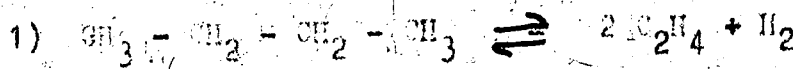
$$Q = -49 500 \text{ cal/Mol.}$$

Gefundener und errechneter Wert liegen also mit hinreichender Genauigkeit zusammen und können somit als Beweis obiger Auslegung angesehen werden, d.h. das Molekül des n-Butans wird in der Mitte gespalten unter Bildung von 2 Molekeln C_2H_4 und einer Molekel H_2 .

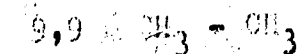
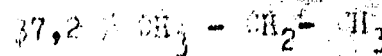
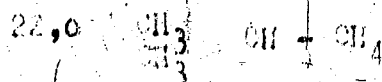
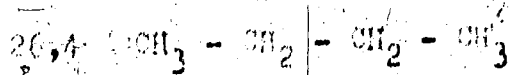
+ und dem folgenden, bei dem n-Butan durch den Ofen geleitet wurde,

Der in Fig. 3 aufgeführte C_2H_4 -Gehalt von 41% bezieht sich auf die entstehenden Spaltgase. Da nun eine Spaltung der Kohlenwasserstoffe stets unter Volumenvermehrung verläuft, so ist die wahre Ausbeute an C_2H_4 bezogen auf das Ausgangsgas erheblich größer.

Wenn man die Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe entsprechend folgender Reaktionen betrachtet:



unter Zugrundelegung eines Solventreibgases mit folgender Analyse als Ausgangsgas:



so wären pro 100 Ltr. Ausgangsgas 217,5 Ltr. Spaltgas zu erwarten bei 100%iger Aufspaltung.

Das Experiment zeigt aber, daß nur 180 Ltr. Spaltgase entstehen; das sind ca. 80% der Theorie. Frühere Experimente zeigten in Übereinstimmung mit letzterem Befund, daß der Gehalt an C_2H_4 stets ca. 80% der theoretischen Ausbeute betrug, sodaß mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden kann, daß durch die Gleichgewichtslage bedingt, eine höhere Aufspaltung nicht möglich ist.

Weiterhin zeigt das Experiment, daß bei einer Aufspaltung von 100 Ltr. Treibgas 180 Ltr. Spaltgase entstehen, die 40%, also 72 Ltr., C_2H_4 enthalten, sodaß die wahre Ausbeute bezogen auf das Ausgangsgas nicht 41%, sondern 72% C_2H_4 beträgt.

Die bisherigen Untersuchungen galten vornehmlich der Spaltung von gesättigten, paraffinischen Kohlenwasserstoffen, in solche ungesättigten Charakters. Im folgenden beschäftigt uns die Frage, inwieweit und unter welchen Bedingungen es möglich ist, in einem einzigen Prozess das intermediär anfallende C_2H_4 zu ringförmigen Verbindungen der Benzolreihe zu polymerisieren. Wir wissen, daß bei dem Verkokungsprozess Benzol anfällt. Dieses Benzol kann nur entstanden sein,

- 1.) aus Kohlenwasserstoffen, die während des Verkokungsprozesses sich als gesättigte oder ungesättigte Paraffine gebildet haben, oder aber
- 2.) aus solchen, die bereits in der Kohle vorhanden sind. Die Aromatisierung als solche wird sicherlich durch die in der Kohle vorhandenen Metalle katalytisch begünstigt und gefördert. Diese Erkenntnis machten wir zur Grundlage unserer weiteren Untersuchungen, zu welchen wir die in Fig. 6 dargestellten Apparatur benutzten. Wir leiteten ein Gemisch von C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen in die Reaktionsgefäße ein. Dabei gingen wir so vor, daß wir die Kohle verkokten und erst dann mit dem Einleiten des Propan-Butangemisches begannen, nachdem der Schwefel restlos aus der Kohle entfernt war. Kontakte wurden vorerst keine zugesetzt. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 cm/sec., was einer Verweilzeit über dem Koks von 20 sec. entsprach, über den glühenden Koks geleitet. Dabei wurde festgestellt, daß wir in dem Koksgas eine Steigerung des Gehaltes an ungesättigter Verbindung, insbesondere C_2H_4 bis zu 20 % erhielten.

Die Analyse des Gases war folgende:

CO_2 : 2,2 %, SKW = 19,6 %, O_2 = 0,8, CO = 2,4 %, H_2 = 27,2,

CH_4 = 43,2, N_2 = 4,0.

Neben der Zunahme des Gehaltes an Olefinen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Benzol- ausbeute um das 15- bis 20-fache gegenüber der normalen Ausbeute gestiegen war.

Um die Ausbeute an Benzol zu steigern, wurden in den folgenden Versuchen die optimalen Bedingungen, d.h. günstige Temperatur und Verweilzeit der gasförmigen Kohlenwasserstoffe über dem Koks, festgelegt. Es wurde gefunden, daß eine Temperatur von 850°C und eine Verweilzeit von 20 sec. max. Ausbeuten an Aromaten brachten. Weiterhin wurde dann die Einwirkung von Katalysatoren, die der nicht verkokten Kohle zugesetzt wurden, untersucht. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß zwei Reaktionen, nämlich

- 1.) die Spaltung der Kohlenwasserstoffe zu C_2H_4 und
- 2.) die Aromatisierung, d.h. die Polymerisation des intermediär entstandenen Aethylens, zu Benzol in einem einzigen Reaktionsgang ablaufen sollten. So zeigten schon die ersten Versuche, daß Kontakte, wie sie im ersten Teil beschrieben wurden, so z.B. Cu - K, wohl eine reiche Olefinausbeute brachten, dagegen aber fiel der Benzolgehalt stark ab. Andere Zusätze wiederum, die sehr oft die Bildung von Aromaten katalysieren, wie z.B. Fe, Co, Mn und Sn, verhinderten die Entstehung ungesättigter Verbindungen und somit auch von vornherein die Bildung von Benzol.

Die Tatsache nun, daß der glühende Koks als solcher eine schon immerhin erhebliche Ausbeute an Aromaten lieferte und gleichzeitig aber auch im Koksgas noch bis zu 28% C_2H_4 gefunden wurden, lenkte das Augenmerk auf die Elemente, die schon in der Kohle vorhanden sind, vor allem auf das Al. Wir setzten also der Kohle Al in Form seines Oxydes Al_2O_3 zu und schon sehr bald zeigte sich, daß wir hier einen Kontakt gefunden hatten, der weitgehendst den oben erwähnten Erfordernissen gerecht wurde.

In Tab. 7 sind einige Versuchsergebnisse zusammengefaßt, bei denen Al_2O_3 in wechselnden Mengen als Kontakt benutzt wurden. Temperatur und Verweilzeit wurden dabei konstant gehalten.

Tabelle 8

Temp. C°	Verweilzeit in sec.	% Al_2O_3 bez. auf Kohle	G. Benzol/ 100 l Gas	% C_2H_4 im Kgs.
850	20,0	1	18,4	16,5
850	20	2	23,2	17,6
850	20	3	33,6	19,1
850	20	4	27,5	18,4
850	20	5	22,1	17,2

Aus obiger Tabelle ersieht man, daß ein Zusatz von 3 % Al_2O_3 , bezogen auf unverkokte Kohle, die maximale Ausbeute an Benzol sowie auch an Olefine liefert. Zusätze über sowie unter 3 % Al_2O_3 lassen jeweils die Ausbeute abfallen.

Die in obigen Versuchen benutzte Kohle hatte einen Al-Gehalt von 1,5 %. Um die katalytische Wirkung des Al_2O_3 nun eindeutig nachzuweisen, wurde die Kohle vor der Verkokung zwecks Entfernung des Al_2O_3 mit Königswasser und Flußsäure behandelt, so daß sie nur noch 0,012 % Al enthielt, sodann verkocht und über den Koks Kohlenwasserstoffe geleitet, die Ausbeute an Benzol betrug nur noch 14,3 g Benzol/100 Ltr. K.W. Nun wurden der Kohle, der das Al entzogen war, wiederum 3 % Al_2O_3 zugesetzt und mit diesem Zusatz verkocht. Die Ausbeute an Benzol stieg nun wieder auf 28,5 g Benzol/100 Ltr. K.W. an.

Damit ist die katalytische Wirkung des Al_2O_3 eindeutig erwiesen. Die weitere Tatsache nun, daß schon der verhältnismäßig geringe Gehalt an Al_2O_3 , wie er ursprünglich in der Kohle vorhanden ist, genügt, eine weitgehende katalytische Wirkung zu erzielen sowie ferner die Beobachtung, daß selbst bei der mit HF und Königswasser behandelten Kohle immer noch eine verhältnismäßig große Ausbeute an Benzol wie auch an Olefinen erhalten wurde, legte die Vermutung nahe, daß der glühende Koks selbst katalysiert, oder aber, daß der Koks mit seiner großen aktiven Oberfläche als nahezu idealer Kontaktträger anzusehen ist. Die Verteilung der Kontaktsubstanz ist durch die Art des Auftragens, nämlich durch die Verkokung, wohl die bestmögliche Form einen Katalysator über einer großen Oberfläche gleichmäßig zu verteilen.

Wir haben in einer Reihe von Versuchen obige Beobachtungen genauer untersucht, um die Bedeutung des Koks eindeutig klar zu legen. Es wurde vorerst nun untersucht, in wie weit der Koks selbst als Kontaktstoff wirkt. Zu diesem Zwecke wurde in der oben beschriebenen Art mittels HF und Königswasser die Kohle so lange behandelt, bis sämtliche Metallsalze und Oxyde aus ihr entfernt waren. Sodann wurde verkocht und über den glühenden Koks Butan geleitet. Die Ausbeute an Benzol betrug 15,2 g/100 Ltr. Butan, die der Olefine 15 %. Weiterhin wurde der in der vorhin beschriebenen Weise behandelten Kohle nun wiederum 3 % Al_2O_3 zugesetzt und verkocht. Über den Koks wurde unter gleichen Versuchsbedingungen Butan geleitet, wobei die Ausbeute an Benzol auf 40 g/100 Ltr. Butan anstieg. Auf Grund dieser Versuche kann geschlossen werden, daß der Koks weniger katalytisch wirkende Substanz ist, als daß seine Wirkung vornehmlich als Kontaktträger auf Grund seiner großen aktiven Oberfläche zu sehen ist. Würde nämlich die gleiche Menge Al_2O_3 nicht auf Koks sondern auf andere

Trägermassen aufgetragen wie z.B. Tonscherben, Glaskugeln, Raschig-
ringe, die ihrerseits ohne Al_2O_3 überhaupt kein Benzol oder nur
ganz geringe Mengen lieferten, dagegen aber den Zerfall in C und H_2
förderten, was sich in einer starken C-Abscheidung bemerkbar machte,
so konnte in diesen Fällen jedesmal ein Absinken der Benzol-Ausbeu-
te bis auf 15 - 18 g festgestellt werden, wenn unter/sonst gleichen
Versuchsbedingungen gearbeitet wurde.

Kohle mit 3% Al_2O_3 Zusatz wurde in der üblichen Weise verkocht
und brachte eine Ausbeute von 42 g Benzol/100 Ltr. Butan. Den Koks
ließ man daraufhin in der Retorte unter Luftabschluß erkalten und
brachte ihn danach wieder auf Reaktionstemperatur, also 870 - 850°C;
die Ausbeute an Benzol war mit 39,8 g/100 Ltr. Butan gleich ge-
blieben. Jetzt ließ man den Koks an der Luft erkalten, ihn darauf
wieder aufheizen, und nun fiel die Ausbeute auf 19,8 g Benzol/100
Ltr. Butan ab. Ein anderer, in üblicher Weise hergestellter Koks
wurde kurze Zeit mit H_2O -Dampf behandelt, was zur Folge hatte, daß
die Benzol-Ausbeute um 63 %, die Ausbeute an Olefinen um 40 % ab-
fiel. Es hat sich also bei diesen Versuchen gezeigt, daß, sobald
der Koks irgendwie und in irgend einer Form mit O_2 in Berührung
kommt, er seine Eigenschaft als ein idealer Kontaktträger wenn auch
nicht ganz verliert, so doch außerordentlich stark herabgesetzt
wird.

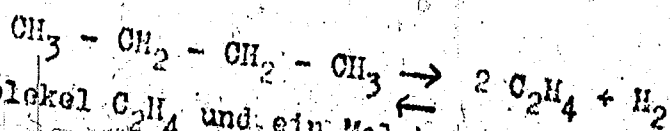
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, wenn Koks in der oben be-
schriebenen Art hergestellt ^{ist} und behandelt wird, er als ein nahezu
idealer Kontaktträger anzusehen ist. Der Grund dafür dürfte einer-
seits seine große aktive Oberfläche sein, zum anderen die überaus
fein und gleichmäßige Kontaktverteilung, die durch die beschriebe-
ne Arbeitsweise über die gesamte Oberfläche erreicht wird.
Dabei ist als Oberfläche des Kokes nicht seine "geometrische Ober-
fläche" anzusetzen, sondern auf Grund seiner starken Porosität,

die selbst bei großen Apparaturen mit verhältnismäßig hohen
Koksschichten fast freien Gasedurchgang gestattet, seine wirksame,
katalytische Oberfläche, die um ca. 3 Zehnerpotenzen höher liegt
als die geometrische.

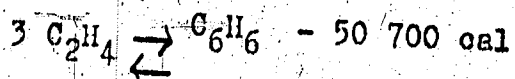
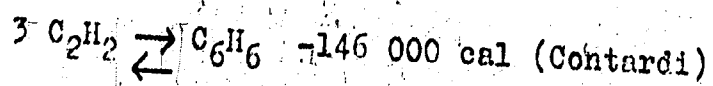
die selbst bei großen Apparaturen mit verhältnismäßig hohen Koks-schichten fast freien Gasdurchgang gestattet, seine wirksame, katalytische Oberfläche, die um ca. 3 Zehnerpotenzen höher liegt als die geometrische.

Wir haben bisher die Wirkungsweise von Kontaktstoffen und Kontakt-trägermassen rein empirisch untersucht und konnten dadurch die optimalen Versuchsbedingungen, die zu maximalen Ausbeuten an Benzol führen, festlegen. Unsere weiteren Untersuchungen hatten den Zweck, die Reaktionsvorgänge sowie die Reaktionsprodukte qualitativ und quantitativ zu analysieren. Dabei gingen wir wiederum, um möglichst eindeutige Versuchsbedingungen zu Grunde zu legen, von nahezu reinem n-Butan aus.

Wie früher schon dargelegt wurde, zerfällt das n-Butan nach der Gleichung

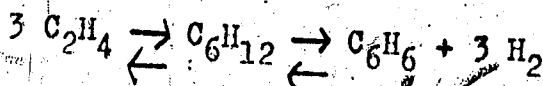


wobei also 2 Molekel C_2H_4 und ein Molekel H_2 entstehen. Wir legten uns nun die Frage vor, ob das C_2H_4 unter den obwaltenden Bedingungen zuerst beispielsweise zu $\text{CH} \equiv \text{CH}$ dehydriert wird und dieses sich dann zu Benzol polymerisiert, oder ob das C_2H_4 direkt unter H_2 -Abspaltung den Ringschluß erleidet, oder 3. oben eventuell die Bildung von Benzol über irgendwelche Zwischenprodukte verläuft. Betrachten wir nun einmal die Reaktionen hinsichtlich ihrer thermochemischen Konstanten, so kann man feststellen, daß sie alle einen stark endothermen Charakter besitzen.



Unsere Messungen dagegen, die in gleicher Weise wie früher durchgeführt wurden, zeigen schwach exotherme Tendenz für die dabei ablaufenden Reaktionen. Dieser Befund schließt von vornherein eine der oben aufgeführten Reaktionsfolgen aus und deutet darauf hin, daß wahrscheinlich Zwischenprodukte entstehen, deren Zerfallreaktionen exotherm verlaufen.

Wir haben deshalb die nachstehende naheliegende Reaktionsfolge



thermochemisch geprüft und fanden die experimentell ermittelten Werte und die aus den thermodynamischen Beziehungen errechneten Größenordnungsmäßig hinreichend genau übereinstimmten und mit großer Wahrscheinlichkeit den Reaktionsverlauf wie er oben dargelegt ist, bestätigen.

Es folgen die thermodynamischen Berechnungen.