

Hydrierwärmern, I

Bestimmung von Hydrierwärmern mit einem isothermen Titrationskalorimeter

Wolfgang R. Roth* und Hans-Werner Lennartz

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 1021 48, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 3. September 1979

Die Methode zur Bestimmung von Hydrierwärmern mit einem isothermen Titrationskalorimeter wird beschrieben. Die Hydrierwärmern von fünf repräsentativen Olefinen werden mit Literaturwerten verglichen. Für 16 Olefine und die dazugehörigen gesättigten Alkane werden erste Lösungsenthalpien in Eisessig, Methanol und Cyclohexan angegeben.

Heats of Hydrogenation, I

Heats of Hydrogenation by Isothermal Titration Calorimetry

The method for the measurement of heats of hydrogenation by an isothermal titration calorimeter is described. The heats of hydrogenation of five typical olefins are compared with published values. For 16 olefins and the corresponding saturated alkanes "first" integral enthalpies of solution in acetic acid, methanol, and cyclohexane are reported.

Für die Interpretation organischer Reaktionen, die Eichung von Kraftfeldrechnungen sowie die Bewertung quantenmechanischer Rechnungen werden in steigendem Maße genaue thermodynamische Daten benötigt. Im Hinblick auf die Genauigkeit, die benötigte geringe Substanzmenge sowie den Aufwand kommt hier der Bestimmung von Hydrierwärmern ein großes Interesse zu. Durch fünf Arbeitsgruppen wurden in den letzten 40 Jahren die Hydrierwärmern von ca. 225 Verbindungen bestimmt, wobei vor allem die Untersuchungen von *Kistiakowsky* sowie von *Turner* hervorzuheben sind¹⁾.

Stimuliert durch neue meßtechnische Möglichkeiten haben wir die Methode erneut aufgegriffen.

1. Kalorimeter

Wir haben für unsere Untersuchungen ein isotherm arbeitendes Titrationskalorimeter benutzt, dessen Reaktionsgefäß durch eine konstante thermoelektrische Kühlung und eine variable elektrische Heizung auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Die Änderungen der Energie dieser elektrischen Heizung werden registriert und sind ein direktes Maß für die im Reaktionsgefäß frei werdende oder verbrauchte Wärme. Die Eichung der Meßgröße erfolgt mit Hilfe einer im Reaktionsgefäß befindlichen Referenzheizung.

Das Kalorimeter gestattet es, einen Energiefluß von 0.1 – 200 mcal s⁻¹ zu registrieren. Unter Routinebedingungen beträgt die Reproduzierbarkeit der Messung $\pm 0.02\%$ (Standardabweichung) (s. Tab. 1).

Tab. 1. Mehrfache Messung einer elektrischen Heizleistung von 5 mcal s⁻¹

Exp. Nr.	1	2	3	4	5	6
Meßwert ^{a)} [counts s ⁻¹]	11433	11428	11435	11436	11431	11435

^{a)} Mittelwert jeweils über 1000 s.

Für die Messung von Hydrierwärmen werden verdünnte Lösungen (ca. 0.2 M) des Substrates definierter Konzentration mit einer Präzisionsbürette zu der im Reaktionsgefäß befindlichen, intensiv gerührten und unter einem Wasserstoffdruck von ca. 780 Torr stehenden Suspension des Katalysators (ca. 100 mg) in 25 ml Lösungsmittel dosiert. Titrations- und Reaktionslösung sind auf die gleiche Temperatur von 25.00°C thermostatisiert ($\Delta T < 0.0002^\circ\text{C}$). Der Wasserstoffdruck im Reaktionsgefäß wird über einen Druckaufnehmer und Regler auf einem konstanten Wert ($\pm 0.01\%$) gehalten und gestattet die kontinuierliche Registrierung des Wasserstoffverbrauchs über den gesamten Reaktionsverlauf.

2. Eichung

Im Hinblick auf die mit der präzisen Messung elektrischer Energie verbundenen Probleme²⁾ haben wir eine chemische Eichung des Kalorimeters vorgenommen. Dabei wurde einmal die Reaktion einer wäßrigen Lösung von „Tris“ [Tris(hydroxymethyl)aminomethan] mit einer wäßrigen HCl-Lösung herangezogen, die als Standard für die Titrationskalorimetrie vorgeschlagen wurde³⁾, und zum anderen die mit hoher Genauigkeit bekannte Ionisationsenthalpie des Wassers. Beide Verfahren haben den Vorteil, daß die Titrationsbürette in die Eichung mit einbezogen wird.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie, die mit der Protonierung von Tris-Lösungen verbunden ist, wurde 1 N HCl bei 25°C mit der Titrationsbürette des Kalorimeters zu 25 ml einer im Reaktionsgefäß vorgelegten 0.1 N Tris-Lösung dosiert. Das

Tab. 2. Reaktionsenthalpie der Protonierung einer wäßrigen Tris-Lösung bei 25°C

Exp. Nr.	Wärmefluß ^{a)} [mcal s ⁻¹]	$-\Delta H^{b)}$ [kcal mol ⁻¹]
1	4.841	11.34
2	4.823	11.30
3	4.852	11.37
4	4.829	11.31
5	4.835	11.33
6	4.815	11.28
Mittelwert		11.32
Standardabweichung		0.03

^{a)} Titrationsgeschwindigkeit 4.167×10^{-7} mol s⁻¹. – ^{b)} Um 274 cal mol⁻¹ für Verdünnungsenthalpie der 1 N HCl auf 0.0961 N korrigiert⁶⁾.

hierbei erhaltene Meßsignal wurde dann mit dem Mittelwert des vor und nach der Titration mit dem elektrischen Referenzheizer erzeugten Meßsignals verglichen. Die in Tab. 2 zusammengefaßten Ergebnisse beziehen sich auf die im Reaktionsgefäß vorliegende Ionenstärke von 0.09–0.1 M, die wegen fehlender Literaturdaten nicht auf unendliche Verdünnung umgerechnet werden kann. Der von uns erhaltene Wert von $-11.32 \text{ kcal mol}^{-1}$ stimmt gut mit den von *Wadsö*⁴⁾ ($-11.35 \text{ kcal mol}^{-1}$, $I = 0.05 \text{ M}$) und von *Hansen*^{3b)} ($-11.32 \text{ kcal mol}^{-1}$, $I = 0.02 - 0.003 \text{ M}$) ermittelten Werten überein.

Die Ionisationsenthalpie des Wassers wurde bei einer Ionenstärke von $I = 0.04$ sowie 0.01 M bestimmt. Hierzu wurde 1 bzw. 0.2 N HCl zu 25 ml 0.04 bzw. 0.01 N NaOH titriert und die resultierende Reaktionswärme mit der des Referenzheizers verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Werte stimmen sehr befriedigend mit den Angaben in der Literatur überein (*Hale*⁵⁾ $-13.335 \text{ kcal mol}^{-1}$, *Swanson*⁶⁾ $-13.336 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tab. 3. Ionisationsenthalpie des Wassers bei 25°C

Exp. Nr. ^{a)}	Wärmefluß [mcal s ⁻¹]	Titrationsschwindigkeit $\times 10^7$ [mol s ⁻¹]	$-\Delta H^{\circ b)$ [kcal mol ⁻¹]
1	5.732	4.167	13.350
2	5.733	4.167	13.353
3	5.727	4.167	13.338
4	1.125	0.833	13.324
5	1.124	0.833	13.305
6	1.127	0.833	13.343
Mittelwert			13.336
Standardabweichung			0.017

a) Exp. Nr. 1–3: 1 N HCl und 0.04 N NaOH, Exp. Nr. 4–6: 0.2 N HCl und 0.01 N NaOH.

b) Korrigiert auf unendliche Verdünnung⁶⁾.

Die Eichungen wurden periodisch wiederholt, ohne daß außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen auftraten.

3. Lösungsenthalpien

Die bei der Hydrierung von Olefinen in Lösung resultierende Reaktionsenthalpie umfaßt außer der interessierenden Differenz der Bildungsenthalpien von Edukt und Produkt einen durch das Lösungsmittel bedingten Beitrag, der sich bei der von uns gewählten Arbeitsweise als die Differenz der Lösungsenthalpien von Edukt und Produkt in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel ergibt. Im Hinblick auf die hohe Verdünnung der im Reaktionsgefäß vorliegenden Lösungen (ca. $5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) kann man hierbei, ohne einen nennenswerten Fehler zu machen, jeweils auf die ersten Lösungsenthalpien zurückgreifen⁷⁾.

*Fuchs*⁸⁾ hatte für eine größere Zahl von Alkenen und die dazugehörigen Alkane erste Lösungsenthalpien in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ermittelt. Für die 16 von ihm angegebenen Substanzpaare beträgt die mittlere Differenz der Lösungsenthalpien in Cyclohexan nur

0.05 kcal mol⁻¹ und läßt erkennen, daß für einfach ungesättigte Systeme in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan die Berücksichtigung der Losungsenthalpiebeitrage sich erübrigt. Die Korrektur liegt in der Fehlerbreite der Methode (s. Abschnitt 5) und weist auch in ihrer Richtung keinen Trend auf. Das ist nicht der Fall, wenn man zu polaren Lösungsmitteln übergeht. Hier hat die gesättigte Verbindung stets die größere Lösungsenthalpie. Die Vernachlässigung der Beiträge der Lösungsenthalpien führt hier zu einem systematischen Fehler, der für die obigen 16 Substanzpaare in Methanol einen mittleren Fehler von 0.39 kcal mol⁻¹ bedingt.

Um zu überprüfen, ob diese Aussage auch für höher ungesättigte Systeme zutrifft, haben wir für einige repräsentative Polyene und die entsprechenden Alkane erste Lösungsenthalpien in Cyclohexan, Methanol und Eisessig ermittelt. Die Einbeziehung von Eisessig in diese Untersuchung war geboten, um die zahlreichen von *Turner*¹⁾ in diesem Lösungsmittel bestimmten Hydrierwärmen mit unseren Ergebnissen vergleichen zu können.

Zur Bestimmung der Lösungsenthalpie wurden 25 ml des reinen Lösungsmittels jeweils im Reaktionsgefäß vorgelegt und das Substrat mit der Prazisionsburette des Kalorimeters zudosiert. Durch Extrapolation der resultierenden integralen Lösungsenthalpie gegen $t = 0$ wurde die erste Lösungsenthalpie ($\Delta H_{L,\infty}^1$) ermittelt. Ein repräsentatives Diagramm ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

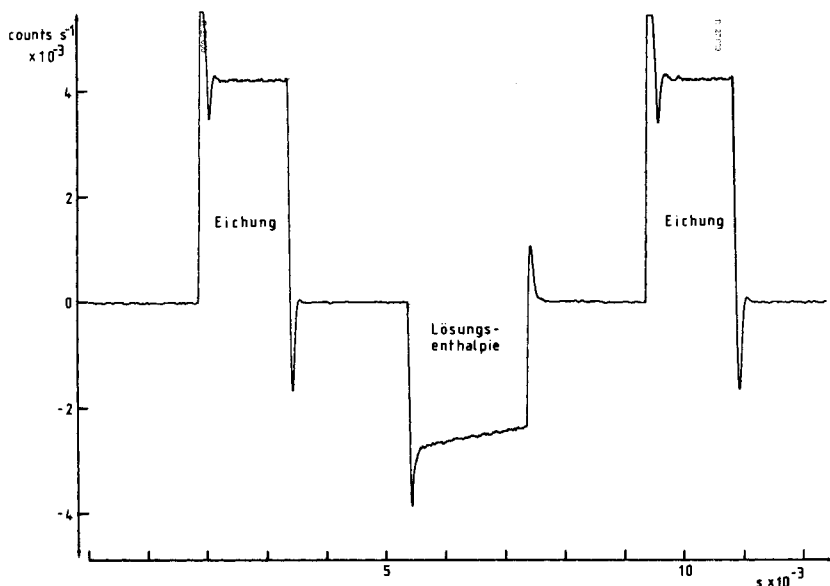


Abb. 1. Integrale Lösungsenthalpie von Isooctan in Cyclohexan bei 25°C, Titrationsgeschwindigkeit 7.57×10^{-6} mol s⁻¹

Die in Tab. 4 aufgelisteten Werte lassen erkennen, daß Polyene in Cyclohexan eine mit steigender Zahl von Doppelbindungen zunehmend größer werdende erste Lösungsenthalpie besitzen, während in polaren Lösungsmitteln ein umgekehrter Trend zu verzeichnen ist. Hieraus ergibt sich, daß bei der Hydrierung hoch ungesättigter Systeme auch in Cyclohexan eine Losungsmittelkorrektur notwendig wird. Da diese Korrektu-

ren für Cyclohexan und Eisessig entgegengesetzte Vorzeichen haben, resultiert, daß die Hydrierwärmen von Cyclooctatetraen z. B. sich in diesen Lösungsmitteln um 1.7 kcal mol⁻¹ unterscheiden müssen.

Tab. 4. Erste Lösungsenthalpien bei 25 °C

Substrat	Eisessig	$\Delta H_{L,\infty}^{\ddagger}$ [kcal mol ⁻¹]	
		Methanol	Cyclohexan
n-Hexan	1.25 ^{a)} d)	1.12 ^{a)} 1.20 ^{b)}	0.15 ^{a)} 0.27 ^{b)}
1-Hexen	0.93	0.78 ^{b)}	0.31 ^{b)}
1,5-Hexadien	0.60	0.45 ^{b)}	0.39 ^{b)}
n-Heptan	1.44 ^{c)}	1.39 ^{b)}	0.39 ^{b)}
1-Hepten	1.10	1.01 ^{b)}	0.35 ^{b)}
2,2,5,5-Tetramethylhexan	1.81	1.61 ^{b)}	0.19 ^{b)}
<i>trans</i> -2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen		1.26 ^{b)}	0.18 ^{b)}
2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin	1.35	0.88	0.30
Cyclopentan	1.17	0.94 ^{b)}	0.03 ^{b)}
Cyclopenten	0.72	0.59 ^{b)}	0.21 ^{b)}
1,3-Cyclopentadien	0.37	0.40	0.47
Cyclohexan	1.45	1.18 ^{b)}	—
Cyclohexen	0.97	0.89 ^{b)}	0.10 ^{b)}
1,4-Cyclohexadien	0.68	0.49	0.34
Benzol	0.47	0.33 ^{b)}	0.91 ^{b)}
Cycloheptan	1.60	1.35	0.00
Cyclohepten	1.20	1.02	0.05
1,3-Cycloheptadien	0.88	0.56	0.25
1,3,5-Cycloheptatrien	0.64	0.28	0.41
Cyclooctan	1.72	1.48; 1.54 ^{b)}	-0.05; -0.03 ^{b)}
<i>cis</i> -Cycloocten	1.30	1.16	0.02
1,5-Cyclooctadien	0.85	0.74	0.21
Cyclooctatetraen	0.64	0.32	0.58

a) Lit. 7). — b) Lit. 8). — c) Lit. 9). — d) Lit. 10).

4. Katalysator und Lösungsmittel

*Williams*⁹⁾, der als erster Hydrierwärmen in Lösung bestimmt hat, berichtet von einer Abhängigkeit der Hydrierwärme von dem verwendeten Katalysator, wobei als Katalysatoren reduziertes PtO₂ sowie PdO und als Lösungsmittel Decahydronaphthalin, Cyclohexanol, Ethanol und Eisessig getestet wurden. Nur in Eisessig hat er eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, wobei allerdings der Wasserstoffverbrauch in der Regel den theoretisch geforderten Wert überstieg.

*Skinner*¹⁰⁾ bestätigt diese Angaben, nach denen der Wasserstoffverbrauch mit Pt um 3–4 und mit Pd um 1–2% zu hoch sein soll. Für die Auswertung beziehen sich diese Autoren sowie auch *Turner*¹¹⁾, der die gleichen Reaktionsbedingungen für seine Messungen benutzt hat, stets auf die verbrauchte Menge an Wasserstoff.

Im Hinblick auf die beobachtete Diskrepanz von Wasserstoffverbrauch und Einwaage und die Tatsache, daß eine Reihe interessanter Olefine gegen Eisessig nicht beständig sind, haben wir nach alternativen Hydrierbedingungen gesucht. Wir haben daher durch Variation der Titrationsgeschwindigkeit vergleichend die Geschwindigkeit der Hydrierung von Cycloocten und Benzol mit verschiedenen Katalysatoren in Cyclohexan,

Ethanol und Eisessig bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Augenscheinlich ist Eisessig keineswegs das optimale Lösungsmittel. Im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint Cyclohexan das Lösungsmittel der Wahl zu sein, wobei als Katalysator für die Hydrierung von Olefinen Pd/C und für die Hydrierung von Aromaten Pt-Mohr sich anbietet.

Tab. 5. Hydriergeschwindigkeit von Cycloocten und Benzol in Cyclohexan, Ethanol und Eisessig bei 25°C

Katalysator ^{a)}	<i>cis</i> -Cycloocten ^{b)}			Benzol ^{b)}		
	Cyclohexan	Ethanol	Eisessig	Cyclohexan	Ethanol	Eisessig
Pd/C	+++	++	+	-	-	-
Pt/C	+++	++		-		-
Pt-Mohr	+			+		-
Pd/BaSO ₄	-		-			
PtO ₂	-	-	+	-		-

^{a)} Jeweils 1×10^{-4} mol Metall. – ^{b)} Stationäre Hydrierbedingungen (Plateau) wurden erreicht bei Titrationsgeschwindigkeiten von: (+++) < 0.5×10^{-6} ; (++) < 0.5×10^{-7} ; (+) < 0.5×10^{-8} mol s⁻¹; (-) es wurde kein stationärer Zustand erreicht.

Tab. 6. Hydrierwärme einiger Olefine bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bei 25°C

Exp. Nr.	Substrat	Titration-Geschwindigkeit $\times 10^4$ [mmol s ⁻¹]	Katalysator Typ ^{a)}	Menge [mg]	Lösungsmittel	H ₂ -Verbr. ^{b)} in Molproz. der Einwaage	$-\Delta H^{b,c)}$ [kcal mol ⁻¹]
1	1-Hepten	0.978	A	506	Eisessig	99.45	30.3
2	1-Hepten	1.964	A	79	Cyclohexan	100.63	30.3
3	1-Hepten	1.010	A	100	n-Heptan	100.09	30.3 ^{d)}
4	Cyclopenten	1.084	A	502	Eisessig	99.72	26.7
5	Cyclopenten	1.899	A	50	Cyclohexan	99.63	26.8
6	Cyclohexen	1.051	A	508	Eisessig	100.31	28.4
7	Cyclohexen	2.175	A	79	Cyclohexan	100.18	28.4
8	Cyclohepten	1.083	A	537	Eisessig	99.38	26.4
9	Cyclohepten	2.335	A	81	Cyclohexan	100.47	26.4
10	Cyclohepten	1.087	A	509	Cycloheptan	99.83	26.4 ^{e)}
11	<i>cis</i> -Cycloocten	1.110	A	501	Eisessig	99.76	24.4
12	<i>cis</i> -Cycloocten	2.500	A	200	Cyclohexan	100.32	24.5
13	<i>cis</i> -Cycloocten	2.378	A	100	Cyclohexan	99.87	24.4
14	<i>cis</i> -Cycloocten	2.280	A	32	Cyclohexan	99.41	24.5
15	<i>cis</i> -Cycloocten	2.378	B	100	Cyclohexan	100.74	24.5
16	<i>cis</i> -Cycloocten	2.378	C	50	Cyclohexan	99.52	24.4
17	<i>cis</i> -Cycloocten	2.378	D	100	Cyclohexan	100.65	24.6

^{a)} A: Pd/C 10%, B: Pd/C 5%, C: Pt-Mohr, D: Pt/C 10%. – ^{b)} Mittelwert aus mindestens zwei Bestimmungen. – ^{c)} Korrigiert jeweils um Lösungsenthalpie gemäß Tab. 4. – ^{d)} Erste Lösungsenthalpie von 1-Hepten in n-Heptan wurde nach der in Abschnitt 3 angegebenen Methode zu 0.05 kcal mol⁻¹ bestimmt. – ^{e)} Lösungsenthalpie von Cyclohepten in Cycloheptan wurde mit 0.1 kcal mol⁻¹ abgeschätzt.

Bei der Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel muß wegen seines relativ hohen Dampfdruckes dafür Sorge getragen werden, daß kein Lösungsmitteldampf in die Wasserstoffburette gelangt, da andernfalls die Hydrierwärmebestimmung durch frei-

werdende Kondensationswärme verfälscht wird. Wir haben das Problem durch Verwendung einer sehr engen Kapillare zwischen Reaktionsgefäß und Wasserstoffbürette gelöst, die wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs während der Reaktion eine Rückdiffusion von Lösungsmitteldämpfen verhindert. Bei dieser Arbeitsweise stimmt dann der Wasserstoffverbrauch sehr genau mit dem berechneten überein (s. Tab. 6, 7).

Tab. 7. Wasserstoffverbrauch bei der Hydrierung von Cyclohexen bei 25°C in Cyclohexan

Exp. Nr.	Einwaage [mmol]	H ₂ -Verbrauch [mmol]	Abweichung [%]	-ΔH [kcal mol ⁻¹]
1	0.62503	0.62540	0.05	28.49
2	0.60345	0.60020	0.54	28.39
3	0.68418	0.68639	0.32	28.34
4	0.71348	0.71422	0.10	28.51
5	0.71348	0.71589	0.34	28.55
6	0.71348	0.71088	0.37	28.42
7	0.71348	0.71880	0.74	28.57
8	0.69689	0.69879	0.27	28.38
9	0.69689	0.69951	0.37	28.40
10	0.49971	0.49950	0.04	28.36
Mittelwert			0.31	28.44
Standardabweichung				0.08

Bei der Hydrierwärmebestimmung wird unterstellt, daß der Katalysator am Ende der Reaktion unverändert vorliegt. Da die verwendeten Katalysatoren bzw. das Trägermaterial gute Adsorptionsmittel sind, kann a priori jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß das bei der Hydrierung entstehende Produkt nicht durch selektive Adsorption den Katalysator verändert und damit den Meßwert verfälscht. Wir haben daher für einige repräsentative Olefine geprüft, ob der Wasserstoffverbrauch sowie die Hydrierwärme von den Reaktionsbedingungen (Typ und Menge des Katalysators sowie Art des Lösungsmittels) abhängen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Innerhalb der Fehlergrenze ist keine Abhängigkeit der Hydrierwärme von den Reduktionsbedingungen zu erkennen.

5. Fehler

Der mit unserer Hydrierwärmebestimmung verbundene methodische Fehler wird bei einer Vertrauensgrenze von 95% zu 0.32% abgeschätzt. Er ergibt sich als Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate der folgenden nicht voneinander abhängigen Größen (in Prozent):

- Fehler der Eichung des Kalorimeters, der mit dem 2.45fachen der Standardabweichung (Tab. 3) angesetzt wurde 0.31
- Fehler in der Konzentration der für die Eichung benutzten HCl-Lösung 0.03
- Fehler, mit dem die Ionisationsenthalpie des Wassers behaftet ist 0.05
- geschätzter Einwaagefehler 0.03

- Fehler bei der Auffüllung des Meßkolbens, der mit dem 2.45fachen der Standardabweichung in einer Serie von Eichungen des Kolbens mit Wasser bei 25°C angesetzt wurde 0.03

Der für die Genauigkeit der Hydrierwärmemessung wichtigste Parameter, der naturgemäß in die Fehlerabschätzung nicht eingeht, ist die Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufes. Diese Größe läßt sich im Idealfall durch gaschromatographische Analyse von Substrat und Produkt abschätzen, wobei mit einem Fehler von ca. 0.2% gerechnet werden muß. Da bei dieser Methode jedoch Polymere nicht erfaßt werden, und eine Reihe von Substraten der Gaschromatographie nicht zugänglich sind, haben wir zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs den Wasserstoffverbrauch herangezogen. Den Fehler bei der Erfassung dieses Wertes schätzen wir auf 0.7% bei einer Vertrauensgrenze von 95%, wobei die Fehlerbeiträge der folgenden Größen berücksichtigt wurden (in Prozent):

- Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffdrucks 0.20
- Fehler in der Volumenbestimmung der Wasserstoff-Bürette, der mit dem 2.45fachen der Standardabweichung in einer Serie von Eichungen der Bürette mit Quecksilber bei 25°C angesetzt wurde 0.10
- Fehler im Wasserstoffverbrauch der in Tab. 7 angegebenen Hydrierungen von Cyclohexen gegenüber dem Erwartungswert der Einwaage, der mit dem 2.23fachen des mittleren Fehlers angesetzt wurde. In diesem System war der einheitliche Reaktionsverlauf durch sorgfältige Reinigung und gaschromatographische Kontrolle sichergestellt worden 0.69

Die relativ große Schwankungsbreite bei der Erfassung des Wasserstoffverbrauchs dürfte seine Ursache einmal in der nicht immer erreichten Sättigung der Substratlösung mit Wasserstoff haben, die naturgemäß immer nur zu einem zu hohen Wasserstoffverbrauch Anlaß gibt. Weiter wird unterstellt, daß die Beladungsdichte des Katalysators mit Wasserstoff am Anfang und Ende der Reaktion gleich bzw. während der Reaktion konstant ist. Dieser Zustand wird oft nur langsam erreicht, und die Wasserstoffmessung erfolgt, bevor der Gleichgewichtszustand sich eingestellt hat.

6. Vergleich mit Literaturwerten

In Tab. 8 sind die Hydrierwärmen einiger repräsentativer Olefine zusammengestellt, die wir zum Vergleich mit literaturbekannten Werten ermittelt haben. Alle Werte wurden in Cyclohexan bei 25°C gemessen und mit Hilfe von Tab. 4 um den Lösungsmittelleffekt korrigiert. Die Angaben beziehen sich jeweils auf den Mittelwert mehrerer Messungen, die Fehlerangabe auf die resultierende Standardabweichung bzw., wenn größer, auf den methodischen Fehler.

Die Literaturwerte wurden, soweit notwendig, auf 25°C korrigiert und ebenfalls mit Tab. 4 um Lösungsmittelleffekte bereinigt.

Die Übereinstimmung ist durchweg gut. Mit Ausnahme des Cyclooctens fallen die ermittelten Hydrierwärmen in die Streubreite der Literaturwerte. Die Tatsache, daß wir unter den verschiedensten Bedingungen (s. Tab. 6) für das Cycloocten übereinstimmende Werte gefunden haben, stellt die Angaben der Literatur in Frage. Allgemein sind die von uns ermittelten Werte etwas höher als die PtO₂/Eisessigwerte der Literatur. Der Unterschied dürfte bedingt sein durch den Umstand, daß diese Werte alle aufgrund des

Wasserstoffverbrauchs berechnet wurden, der bei diesen Reaktionsbedingungen jedoch tendenziell zu groß ist (s. Abschnitt 4).

Tab. 8. Hydrierwärmern einiger Olefine in Cyclohexan bei 25 °C

Substrat	diese Arbeit		$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	Literatur
	$-\Delta H$ [kcal mol ⁻¹]	Zahl der Messungen		Methode ^{a)}
1-Hepten	30.3 ± 0.1	4	29.9 ¹²⁾ 29.7 ⁹⁾ 30.3 ¹²⁾	H (Gasphase) H (AcOH) V
Cyclopenten	26.8 ± 0.2	4	26.7 ¹²⁾ 26.5 ¹³⁾ 26.3 ¹²⁾	H (Gasphase) H (AcOH) V
Cyclohexen	28.4 ± 0.1	10	28.4 ¹²⁾ 27.6 ¹¹⁾ 28.3 ¹²⁾	H (Gasphase) H (AcOH) V
Cyclohepten	26.4 ± 0.1	4	26.3 ¹²⁾ 26.2 ¹¹⁾	H (Gasphase) H (AcOH)
<i>cis</i> -Cyclo- octen	24.5 ± 0.2	10	23.3 ¹²⁾ 23.4 ¹⁴⁾	H (Gasphase) H (AcOH)

^{a)} H: katalytische Hydrierung, V: Verbrennungskalorimetrie.

7. Schlußfolgerung

Die isotherme Titrationskalorimetrie hat gegenüber der konventionellen Methode mehrere Vorteile:

- Es erübrigt sich die Messung von Wärmekapazitäten und die Korrektur für den Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgefäß und seiner Umgebung.
- Der Meßwert wird als Funktion der Titrationsgeschwindigkeit erhalten, und jeder Punkt der Kurve entspricht damit einer Messung bei konventioneller Arbeitsweise.
- Die konzentrations- sowie zeitabhängige Verfolgung der Reaktion liefert mit einer Messung Informationen, die sonst nur durch größere Serien von Messungen zu gewinnen sind, wie z. B. die Bestimmung der ersten Lösungsenthalpien zeigt.

Diesen Vorteilen steht ein höherer apparativer Aufwand gegenüber. Wie gezeigt wurde, können die apparativen Probleme bei einer methodischen Fehlerbreite von 0.3% jedoch als gelöst betrachtet werden. Die kritische Größe für die Hydrierwärmebestimmung besteht nicht mehr in der Präzision der kalorischen Messung, sondern in der Evaluierung der Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufs. Hier aber liefert die Titrationskalorimetrie zusätzliche Informationen.

Wengleich die Empfindlichkeit des Gerätes es erlaubt, Reaktionsenthalpien bis zu einem Wärmefluß von 0.1 mcal s⁻¹ zu messen, ist bei der derzeitigen Arbeitsweise, bedingt durch die Dosiertechnik und den Wasserstoffverbrauch, ein Substanzbedarf von 0.25/*n* mmol (*n* = Zahl der Doppelbindungen) erforderlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

Kalorimeter: Die Messung wurde mit einem modifizierten Titrations-Mikrokalorimeter der Firma Tronac (Modell 1250) durchgeführt, dessen Aufbau und Arbeitsweise ausführlich dokumentiert sind¹⁵⁾. Um zu einem gegen Wasserstoff gasdichten Reaktionsgefäß zu kommen, wurde die Ruhung durch ein über Magnetkupplungen betriebenes System ersetzt, wobei die Magnete über zwei Teflonkugeln gegen ein dünnes Tantalblech laufen. Der Wasserstoffdruck im Reaktionsgefäß wird über einen im Kalorimeterbad angebrachten Druckaufnehmer (National Semiconductors LX 1601 D) gesteuert, dessen Signal über einen elektropneumatischen Signalwandler (Eckardt BI 617) die Quecksilbersäule der Mebrette ansteuert und dafür sorgt, daß auch während der Reaktion der Wasserstoffdruck konstant bleibt (± 0.03 Torr), der über ein Hg-U-Rohr-Manometer abgelesen werden kann. Die Wasserstoffbrette ist von einem auf $25.00 (\pm 0.01)^\circ\text{C}$ thermostatisierten Wassermantel umgeben. Der Quecksilberstand in der Mebrette sowie im Quecksilbermanometer wird mit einem Kathetometer (Spindler u. Hoyer, 1000 R) auf ± 0.01 mm abgelesen. Neben der optischen Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs über den Quecksilberstand in der Mebrette erfolgt über den gesamten Reaktionsverlauf eine elektronische Registrierung. Hierzu dient das zur Steuerung des Luftdruckreglers benutzte elektrische Signal, das direkt proportional der Höhe der Quecksilbersäule ist. Wie aus Tab. 9 ersichtlich, ist die Linearität dieses Signals über die ganze Brettenlange streng erfüllt ($r = 0.99999$).

Tab. 9. Spannung des elektrischen Steuersignals des Mewandlers in Abhängigkeit von der Höhe des Quecksilberstandes in der Mebrette bei 781.32 Torr

Hg-Stand [mm]	764.24	719.48	664.10	618.08	554.64	479.42
Spannung [V]	4.941	4.558	4.080	3.685	3.143	2.499
Hg-Stand [mm]	423.66	362.00	304.02	245.84		
Spannung [V]	2.027	1.503	1.006	0.505		

Der Antrieb der Titrationsbrette des Tronac-Kalorimeters wurde durch ein Präzisionsgetriebe ersetzt, die Nachflleinrichtung der Bürette in der Weise umgebaut, daß die Substratlösung stets unter dem Wasserstoffdruck der Gasbrette steht. Kapillaren und Hähne wurden aus Edelstahl gefertigt.

Das für die Messung der Eichspannung verwendete Millivoltmeter (Data Precision, Modell 3500) wurde in regelmäßigen Abständen mit einem Eichnormal (Weston Standard Cell, Typ 3500/TS) berprft.

Verfahrensweise

In einem geeichten 5-ml-Mekolben, der mit einer Serumkappe verschlossen ist, werden nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff ca. 4 ml wasserstoffgesattigtes Cyclohexan eingefüllt. Die sich anschließende Einwaage der zu hydrierenden Substanz wird so bemessen, daß eine Wasserstoffaufnahme von 1–2 mmol resultiert. Die Substanz wird dabei mit einer Injektionspritze durch die Serumkappe zugegeben, wobei vor und nach der Zugabe für Druckausgleich gesorgt wird. Nach Äquilibrierung des Mekolbens auf 25°C wird mit wasserstoffgesattigtem Cyclohexan bis zur Eichmarke aufgefüllt und durch Schütteln sorgfältig durchmischt.

In das Reaktionsgefäß des Kalorimeters werden ca. 100 mg Katalysator (Pd/C 10%) und 25 ml Cyclohexan eingefüllt und nach Spülen des Gefäßes und aller Dosierleitungen mit Wasserstoff

über Nacht vorhydriert. Dann wird die Hydrierprobe, deren Vorbereitung vorstehend beschrieben ist, an das Dosiersystem angeschlossen und die Titrationsbürette sowie das Zuleitungssystem mit der Substratlösung gefüllt. Nach thermischer Äquilibrierung (ca. 1 h) wird die Messung gestartet. Diese besteht stets aus einer Eichung, einem Hydrierlauf und einer abschließenden Eichung (vgl. Abb. 2).

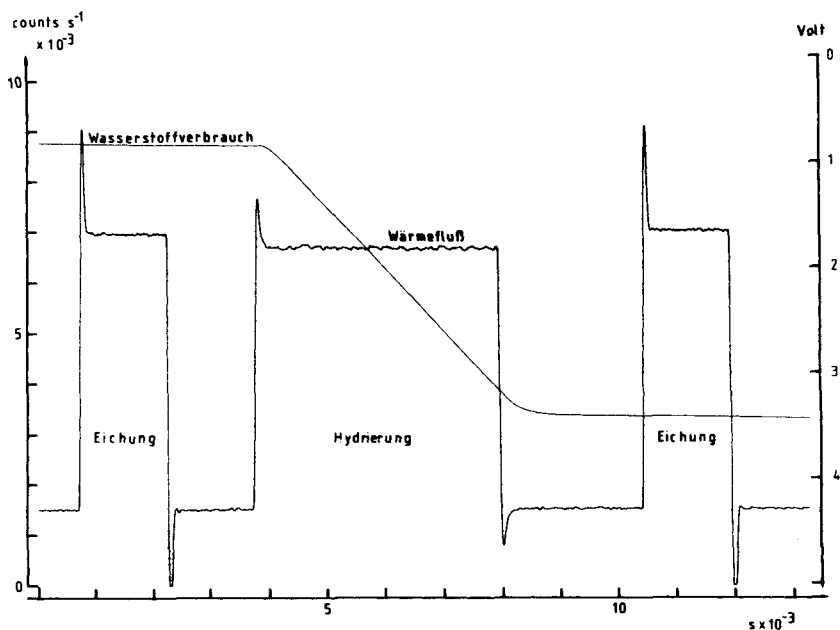


Abb. 2. Hydrierwärme von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en in Cyclohexan bei 25 °C (Titrationsgeschwindigkeit $5.71 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$)

Die Ermittlung des Wasserstoffverbrauchs erfolgt in der Weise, daß während der Eichphase die Leckrate registriert wird, für die ein typischer Wert bei $2 \times 10^{-5} \text{ ml s}^{-1}$ liegt. Unmittelbar vor und ca. 30 min nach der eigentlichen Hydrierphase wird mit dem Kathetometer der Quecksilberstand in der Hydrierbürette abgelesen. Der Wasserstoffdruck ergibt sich aus dem mit der Bürette verbundenen Hg-Manometer und dem während des Hydrierlaufes ermittelten Luftdruck. Während der zweiten Eichphase wird erneut die Leckrate überprüft.

Zur Auswertung werden die über den Tronac-Programmer (Typ 810) anfallenden Daten über ein Interface von einem Tischrechner (Diehl DC 400) übernommen und auf Magnetbandkassetten abgespeichert. Erfasst werden in einem Zeittakt von 100 s die elektrische Heizleistung sowie die am Luftdruckregler anliegende Spannung. In analoger Form werden die beiden Werte zusätzlich von einem Zweikanalschreiber registriert (s. Abb. 2). Die Berechnung der Reaktionsenthalpie erfolgt einmal über die Plateaudifferenz des Heizsignals, wobei die ersten 10–15% der Hydrier- bzw. Eichphase unberücksichtigt bleiben, und zum anderen durch Integration über die gesamte Energie-Zeit-Kurve. Bei schnell und einheitlich verlaufenden Reaktionen stimmen die nach beiden Methoden berechneten Werte gut überein ($\Delta = 0.1\%$).

Für die Auswertung wurde jeweils der Mittelwert aus der vor- und nachgeschalteten Eichung verwendet. Die Eichung ist geringfügig von der Füllhöhe des Reaktionsgefäßes abhängig. Wie Tab. 10 zeigt, besteht zwischen beiden Größen eine nahezu lineare Beziehung ($r = 0.995$) und rechtfertigt die Mittelwertbildung.

Tab. 10. Abhängigkeit der Eichung von der Füllhöhe des Reaktionsgefäßes

Lösungsmittel [ml]	25.00	25.97	26.94	27.91
Energie pro Count $\times 10^4$ [mcal]	4.798	4.783	4.771	4.761

Substanzen: Der verwendete Wasserstoff (Messer-Griesheim) hatte eine spezifizierete Reinheit von 99.99%. Als Katalysatoren wurden verwendet: Pd/C 10% (Merck), Pd/C 5% (Ruhr-Chemie), Pt/C 10% (Merck), Pt-Mohr (Degussa). Die verwendeten Lösungsmittel, Cyclohexan (Merck, Uvasol), Methanol (Baker, abs.), Eisessig (Baker, p. a.), wurden durch katalytische Hydrierung von Olefinen befreit. Die für die Hydrierwärmebestimmung eingesetzten Olefine wurden jeweils gaschromatographisch gereinigt und durch Umkondensieren das eventuell vorhandene Phasenmaterial abgetrennt. Nach gaschromatographischer Analyse waren alle Substanzen > 99.9% einheitlich. Die für die Lösungsenthalpien bestimmten Substanzen hatten eine Reinheit von > 99%.

Literatur

- 1) J. L. Jensen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **12**, 189 (1976).
- 2) R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, Ch.-Ch. Lau, G. H. Meier, H. H. Chan und F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 915 (1977).
- 3) ^{3a)} S. R. Gunn, *J. Phys. Chem.* **69**, 2902 (1965). – ^{3b)} L. D. Hansen und E. A. Lewis, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 35 (1971).
- 4) J. O. Hill, G. Öjelund und I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 111 (1969).
- 5) J. D. Hale, R. M. Izatt und J. J. Christensen, *J. Phys. Chem.* **67**, 2605 (1963).
- 6) C. E. Vanderzee und J. A. Swanson, *J. Phys. Chem.* **67**, 2608 (1963).
- 7) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, neue Serie, Gruppe IV, Bd. 2, Herausgeber K. Schäfer, Springer Verlag, Berlin 1976.
- 8) P. P. S. Saluja, T. M. Yong, R. F. Rodewald, F. H. Fuchs, D. Kohli und R. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2949 (1977).
- 9) R. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1395 (1942).
- 10) T. Flitcroft, H. A. Skinner und M. C. Whiting, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 784 (1957).
- 11) R. B. Turner, W. R. Meador und R. E. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4116 (1957).
- 12) J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
- 13) R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel und B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 790 (1973).
- 14) R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth und G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8605 (1973).
- 15) J. J. Christensen, J. W. Gardner, D. J. Eatough, R. M. Izatt, P. J. Watts und R. M. Hart, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 481 (1973).