

UNTERSUCHUNG DER HYDRIERUNG IN FLÜSSIGER PHASE XXIV.* EINFLUSS DER LÖSUNGSMITTEL AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG

L. ČERVENÝ, J. ČERVENÁ und V. RŮŽIČKA

*Institut für organische Technologie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 3. September 1971

In der Arbeit wird der Versuch unternommen, den Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung auf Grund der linearen Beziehungen der freien Enthalpien zu erfassen. Es wurde die Hydrierung von 1-Hexen und Cyclohexen unter Normalbedingungen an 5% Pt auf Silicagel in 19 Lösungsmitteln und in Substanz untersucht. Nach erfolgloser Applikation des Parameters τ aus der Drougard-Decrooq-Gleichung, die für homogene Reaktionen gilt, wurden auf Grund der kinetischen Daten der Cyclohexen-Hydrierung die analogen Parameter τ' definiert, die den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung charakterisieren, und ihre Gültigkeit wurde bei der Hydrierung von 1-Hexen überprüft. Die Autoren äußern ihre Ansicht über die Möglichkeit der Verallgemeinerung der erhaltenen Befunde.

Die komplizierte Wirkung der Lösungsmittel auf den Reaktionsverlauf in homogenen Systemen wird bei den katalytischen Hydrierungen durch die Anwesenheit einer festen Phase — des Katalysators — im Reaktionsgemisch noch weiter kompliziert. In den bisherigen Untersuchungen werden die gemessenen kinetischen Daten meist zu irgendeiner gewählten Eigenschaft der angewandten Lösungsmittel korreliert. So wurde z. B. bei der Hydrierung von 1-Hepten und Nitrobenzol an Raney-Nickel W 4 in den primären Alkoholen C_1-C_9 sowie in sekundären und tertiären Alkoholen, Äthern und Heptan festgestellt¹, daß sich praktisch keine Beziehung zwischen der Hydriergeschwindigkeit und den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels auffinden läßt. Ähnlich war auch der Einfluß der chemischen Natur des Lösungsmittels zusammen mit den Eigenschaften des Katalysators problematisch¹, und ebenso war auch die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der gebundenen Wasserstoffmenge sowie der Einfluß der Wasserstoffpotentials nicht eindeutig. In Mitteilung¹ werden weitere Arbeiten zitiert, die sich mit der Suche von Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel befassen. In einer begrenzten Zahl von Lösungsmitteln verschiedener chemischer Natur bzw. binären Gemischen wurde eine Korrelation zwischen der Hydriergeschwindigkeit und der Wasserstofflöslichkeit im gegebenen Lösungsmittel gefunden². Die Verallgemeinerung solcher Daten ist praktisch nicht möglich, und der Übergang auf ein anderes System führt zu einem Fehlschlag. Die Wirkung des Lösungsmittels ist wohl durch den ganzen Komplex seiner Eigenschaften gegeben. Die Gültigkeit der Korrelation obiger Art kann man bloß bei homologen Lösungsmittelreihen erwarten. Für eine Reihe Reaktionen in homogenen Systeme-

* XXIII. Mitteilung: Chem. průmysl 22, 1 (1972).

men wurden empirische bzw. semiempirische Beziehungen gefunden, die den Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion gut wiedergeben. Diese Beziehungen wurden dann oftmals mit Erfolg auf weitere Reaktionen appliziert³. Wong und Eckert⁴ werteten eine Reihe semiempirischer Gleichungen aus, die den Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit homogener Reaktionen erfassen. Wir wählten unter dem Gesichtspunkt der Auswahl geeigneter Lösungsmittel für katalytische Hydrierungen die Drougard-Decrooq-Gleichung³ (I):

$$\log(k_n/k_0) = \lambda r. \quad (I)$$

Die Autoren dieser Gleichung benutzten die kinetischen Daten⁵, die für die homogene Menschutkin-Modelladdition von Methyljodid und tertiärem Propylamin in 78 Lösungsmitteln und einer Reihe binärer Gemische erhalten wurden⁶. Die zahlenmäßige Bestimmung der Konstanten τ erfolgte unter der Voraussetzung, daß für die gewählte Modellreaktion $\lambda = 1$ gilt, wobei für Benzol der Wert $\tau = 0$ definiert wurde. Die Gleichung wurde mit Erfolg auf eine Reihe homogener Reaktionen für die aus der Literatur entnommenen Daten appliziert, wobei der Parameter τ für diese Reaktionen bestimmt wurde⁴. Die Drougard-Decrooq-Gleichung gehört zu den linearen Beziehungen der freien Enthalpien und ist also eine Analogie der Hammettschen⁷ und Taftschen⁸ Gleichung über den Substituenteneffekt auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Diese Gleichungen wurden ursprünglich ebenfalls für homogene Reaktionen erhalten, aber später auch erfolgreich für heterogene Systeme angewendet⁹.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Korrelation der gemessenen Hydriergeschwindigkeiten von Cyclohexen zu den von Drougard und Decrooq¹ für homogene Reaktionen vorgeschlagenen Lösungsmittelkonstanten bzw. in der Definition der bei der Hydrierung von Cyclohexen experimentell ermittelten ähnlichen Konstanten und in der Überprüfung ihrer Gültigkeit bei der Hydrierung eines anderen, vorerst chemisch ähnlichen Substrats (1-Hexen) am gleichen Katalysator.

EXPERIMENTELLER TEIL

Angewandte Stoffe. Als Lösungsmittel gelangten zur Anwendung: Analysenreines Hexan, reines Cyclohexan, reiner Dibutyläther, Diäthyläther, 1-Propanol, Toluol, Methanol, Benzol und Äthylacetat, alle von analytischer Reinheit, reines 1,1,2,2-Tetrachloräthan und Äthylbenzoat (Lachema, Brno); reines Dioxan und Benzylalkohol (Spolana, Neratovice); Cumol (Aroma, Prag), Äthylbenzol (Chemische Werke ČSSP, Záluží), 96%iges Äthanol (Spojené lihovary, P.ag), Tetrahydrofuran (Laborchemie) und Diäthylmalonat (Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice). Vor der Anwendung wurden alle Lösungsmittel durch Destillation gereinigt. *Katalysator:* Der Katalysator — 5% Pt auf Silicagel — wurde durch Auftragen einer methanolischen Lösung von analysenreiner Chloroplatin(IV)-säure (Kovohutě, Vestec) auf Silicagel (5/30, Lachema, Brno) bereitet¹⁰. Nach Abdunsten des Methanols wurde die Chloroplatin(IV)-säure durch zwei Stunden langes Erhitzen auf 530–560°C zu metallischem Platin zersetzt. Für die Messung wurde die Katalysatorfraktion kleinerer Körnung als 0,04 mm verwendet. Cyclohexen wurde durch Dehydratisierung von Cyclohexanol (Spolana, Neratovice) an γ -Aluminiumoxid¹¹ (Katalysator Nr. 3301, Chemische Werke ČSSP, Záluží) in der Gasphase bei 330°C im Stickstoffstrom bereitet und durch Rektifizierung das chromatographisch reine Produkt vom Sdp. 82–83°C erhalten. Vor jeder Anwendung wurde es redestilliert, um eventuelle Spuren des als Katalysatorgift¹³ wirksamen Cyclohexenhydroperoxids¹² zu entfernen. 1-Hexen

war das Handelspräparat der Fa. Koch-Light, Großbritannien, Reinheit >99%, und wurde vor jeder Anwendung destilliert. Zur Anwendung gelangte bei 160°C an Nickelkatalysator auf Kieselgur¹⁴ und Kupfer auf Kieselgur¹⁵ katalytisch gereinigter technischer Wasserstoff der Qualität B, tschechoslowakische Norm 65 435 (Technoplyn, Pardubice).

Apparatur und Arbeitsmethodik. Die Messungen wurden in einer bereits früher beschriebenen Apparatur¹⁶ ausgeführt. Für die Messung der Adsorptionskoeffizienten wurde der Reaktor dermaßen modifiziert, daß man bei kurzzeitigem Abstellen des Schüttelgeräts mittels Injektions-spritze Proben aus ihm entnehmen konnte. Die Hydrierungen wurden bei 20°C unter Wasserstoff-Atmosphärendruck bei einer Schüttelfrequenz von 900 min⁻¹ vorgenommen. Die Katalysator-einwaage bewegte sich in den Grenzen von 0,05–0,25 g. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus der Wasserstoffaufnahme ermittelt, die bei gleicher Volumkonzentration des Substrats im Lösungsmittel (1 ml Substrat/25 ml Lösungsmittel) in Gasbüretten gemessen wurde. Das freie Reaktorvolumen betrug 100 ml. Bei der Bestimmung der Hydriergeschwindigkeit von Cyclohexen und 1-Hexen in Abwesenheit eines Lösungsmittels wurden unter den gleichen Bedingungen 15 ml Substrat hydriert. Vor Zugabe des Substrats in den Reaktor wurde der Katalysator durch Schütteln im betreffenden Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre 15 Minuten aktiviert. Die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf das angewandte Reaktionsvolumen und den Wasserstoffdruck 760 Torr, wurde in ml Wasserstoff/min g_{Kat} ausgedrückt. Sie wurde aus der Zeitabhängigkeit der momentanen Reaktionsgeschwindigkeit auf zweierlei Art bestimmt. Für Reaktionen pseudonullter Ordnung in bezug auf die Substratkonzentration wurden die Werte konstanter Reaktionsgeschwindigkeit im stabilisierten Zustand abgelesen und für andere Reaktionsordnungen die Werte der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten. Die angeführten Reaktionsgeschwindigkeiten sind Mittelwerte aus wenigstens drei Messungen. Die mittlere relative Abweichung bewegte sich in den Grenzen von 5 bis 10%.

Die Messung der relativen Adsorptionskoeffizienten erfolgte durch Hydrierung eines Gemisches aus 5 ml Cyclohexen, 5 ml 1-Hexen und 3 ml Heptan, das als innerer Standard für die chromatographische Bestimmung diente. Die entnommenen Proben wurden sofort gaschromatographisch analysiert. Alle Messungen wurden im kinetischen Bereich hinsichtlich der äußeren Diffusion ausgeführt, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Rührintensität des Reaktionsgemisches beeinflußt wird¹⁷. Dieser Bereich wird für alle Lösungsmittel bei der Schüttelfrequenz 900 min⁻¹ gewährleistet. Zur Einschränkung des Einflusses der inneren Diffusion wurden die kinetischen Messungen unter Anwendung eines Katalysators von kleinerer Körnung als 0,04 mm vorgenommen, d. i. bei der kleinsten definierten Körnung, deren Erreichung durch Sieben noch möglich war. Um die etwaige Beeinflussung der Hydriergeschwindigkeit durch die innere Diffusion zu ermitteln, wurde der Katalysator zerrieben, und für Lösungsmittel mit dem kleinsten bekannten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten (Propanol) bzw. mit größerer gemessener Hydriergeschwindigkeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit am zerriebenen Katalysatorstaub gemessen. In keinem Fall kam es zu einer Erhöhung der Hydriergeschwindigkeit, weshalb man voraussetzen konnte, daß die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht durch den Stofftransport im Inneren des Katalysatorkorns beeinflußt werden.

Die Analysen der Proben aus der Konkurrenzhydrierung von Cyclohexen und 1-Hexen wurden im Gaschromatographen Chrom-2 mit Flammenionisationsdetektion und mit Stickstoff als Trägergas bei 68°C bewerkstelligt. Die chromatographische Säule (Länge 350 cm, lichte Weite 2,5 mm) wurde mit 15%igem Polyäthylenglykol 6000 auf Chromatom N AW gefüllt. Die Chromatogramme wurden nach der Methode des inneren Standards ausgewertet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für alle Lösungsmittel wurde eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf die Wasserstoffkonzentration vorausgesetzt. In dieser Weise wurden die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf den gleichen Wasserstoffpartialdruck (760 Torr) im Hinblick auf den Lösungsmittelpartialdruck korrigiert. Für die Berechnung der Wasserstoffkonzentration ist die Kenntnis des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten für alle Lösungsmittel erforderlich. Da in der Literatur^{18,19} nur eine beschränkte Zahl dieser Koeffizienten gefunden wurde (Tab. I), wurden zur Korrelation mit den Konstanten τ aus der Drougard-Decrooq-Gleichung (1) direkt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten benutzt. Die Wasserstoffkonzentration wurde also in die Konstante k' einbezogen durch Reduktion der kinetischen Exponentialgleichung in die Form (2):

$$r_n = k'_n c^n. \quad (2)$$

TABELLE I

Für die Korrelation benutzte Daten

Nr.	Lösungsmittel	$\alpha \cdot 10^2$ (25°C)	τ	n		r^0		τ'
				C	H	C	H	
1	Hexan	11,2	-3,254	0,9	0	25,1	22,1	-0,697
2	Cyclohexan	10,0	-2,410	0,9	0	86,8	93,2	-0,158
3	Dibutyläther	8,5	-1,673	10,7	0	42,5	105,3	-0,468
4	Diäthyläther	11,5 ^a	-1,175	0,0	0	121,6	115,5	-0,012
5	Cumol	7,18	-0,600	0,4	0	105,3	142,3	-0,074
6	Butanol	6,3	-0,594	0,5	0	106,7	116,0	-0,069
7	Äthylbenzol	—	-0,463	0,7	0	73,3	117,1	-0,232
8	Propanol	6,85	-0,387	0,6	0	131,5	177,0	+0,021
9	Äthanol	7,3	-0,278	0,4	0	87,5	119,0	-0,155
10	Toluol	8,01	-0,278	5,0	1,1	31,7	71,3	-0,596
11	Methanol	8,66	-0,141	0,4	0	125,0	202,5	0,000
12	Benzol	6,93	0,000	0,6	1,3	21,1	59,7	-0,772
13	Äthylacetat	7,81	0,085	0,5	0	134,0	168,5	+0,030
14	Tetrahydrofuran	—	0,205	3,5	0,5	64,1	179,5	-0,291
15	Dioxan	5,08	0,311	3,7	0	57,4	99,5	-0,338
16	Benzylalkohol	—	0,510	0,7	0	40,9	52,1	-0,485
17	Diäthylmalonat	—	0,545	26,3	0	2,2	2,4	-1,760
18	Äthylbenzoat	—	0,664	0,6	0	10,6	21,9	-1,072
19	1,1,2,2-Tetrachlor- äthan	—	1,685	0,1	0	73,2	94,5	-0,232
20	Cyclohexen	—	-1,954	0	—	202,2	—	—
21	1-Hexen	—	—	—	0	—	137,5	—

^a Gilt für 10°C.

Auf Grund dieser Gleichung wurden die Reaktionsordnungen in bezug auf die gerade bestehende Substratkonzentration bestimmt. Die so bestimmte Reaktionsordnung muß nicht mit der Reaktionsordnung bezüglich der Anfangskonzentration identisch sein und besitzt eher einen formalen Charakter. Die für die Korrelation von uns angewandten Anfangshydrierungsgeschwindigkeiten des Cyclohexens wurden bei gleicher Volumenkonzentration des Substrats bestimmt. Die Korrelation dieser Reaktionsgeschwindigkeiten zu den Konstanten τ aus der Drougard-DeCrooq-Gleichung war nicht von Erfolg begleitet. Aus Tabelle I geht hervor, daß nicht einmal die Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten, die die Konzentration des gelösten Wasserstoffes nicht einbeziehen, erfolgreich wäre. Deshalb wurden andere Konstanten τ' in ähnlicher Weise wie in obiger Gleichung nach Beziehung (3) definiert:

$$\tau' = \log(r_{C_n}^0/r_{C_0}^0). \quad (3)$$

Für die Korrelation wurde als Lösungsmittel Methanol, das oft für die Hydrierung in flüssiger Phase benutzt wird, zugrunde gelegt. Dadurch wurde gleichzeitig der Wert $\lambda' = 1$ für die Hydrierung von Cyclohexen unter den gegebenen Bedingungen definiert. Zu den so definierten Konstanten τ' wurden dann die gemessenen Anfangshydrierungsgeschwindigkeiten von 1-Hexen in den gleichen Lösungsmitteln und am gleichen

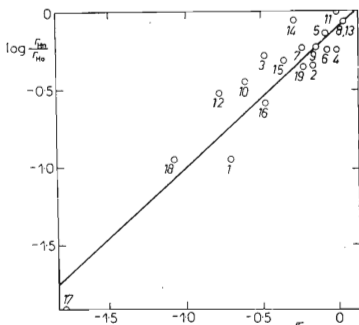


ABB. 1

Korrelation der Anfangshydrierungsgeschwindigkeit von 1-Hexen zu den τ' -Konstanten

Die Punktnummern für die einzelnen Lösungsmittel stimmen mit den Nummern in Tabelle I überein.

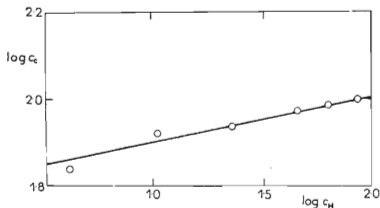


ABB. 2

Beziehung zwischen dem Logarithmus der momentanen Konzentration von 1-Hexen und Cyclohexen im Verlauf ihrer Konkurrenzhydrierung

Katalysator korreliert (Abb. 1). Für 1-Hexen wurde der Parameter $\lambda' = 0,96$ bestimmt. Der Korrelationskoeffizient der ermittelten Abhängigkeit betrug 0,983. Der Bereich, in dem sich die τ' -Werte änderten, war hinreichend groß, da die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Cyclohexenhydrierung in den verschiedenen Lösungsmitteln innerhalb der Grenzen von zwei Zehnerpotenzen variierten. Die Hydriergeschwindigkeit von 1-Hexen war in der Regel etwas größer als die des Cyclohexens (Tab. I).

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß man eine lineare Abhängigkeit mit etwas unterschiedlicher Richtungskonstanten als die der Geraden, die die Abhängigkeit für alle Lösungsmittel korreliert, für einige Reihen verwandter Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Cumol und Äthylbenzol, in welcher Reihe auch Dioxan liegt, finden kann. Von der linearen Abhängigkeit für Alkohole (Äthanol, Propanol, Benzylalkohol) weichen die Punkte für Methanol und Butanol ab. Auch die Punkte für Äther (Diäthyläther, Dibutyläther und Dioxan) erfüllen die lineare Abhängigkeit. In der Reihe Benzol, Toluol, Äthylbenzol und Cumol wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Dielektrizitätskonstanten. Bei den übrigen Lösungsmitteln wurde kein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstanten oder dem Dipolmoment gefunden.

Obwohl die Erklärung des spezifischen Einflusses der einzelnen Lösungsmittel schwierig ist, wurde eine bestimmte Beziehung in ihrer Wirkung bei der Hydrierung ähnlicher Substrate am gleichen Katalysator gefunden. Die Hydrierung von 1-Hexen war im Meßbereich in den meisten Fällen von nullter Ordnung in bezug auf die Substratkonzentration, demgegenüber änderte sich bei der Hydrierung von Cyclohexen die Reaktionsordnung erheblich mit Änderung des Lösungsmittels. Dies wird offenbar durch die unterschiedliche Adsorption der beiden Substrate bewirkt. Das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten der gegebenen Substrate wurde mittels der Methode der Konkurrenzreaktionen bestimmt (Abb. 2). Aus der Richtungskonstanten der Geraden, die die Beziehung in Abb. 2 veranschaulicht, läßt sich bei Kenntnis der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten der alleinigen Substrate das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten bestimmen, wie dies auch Gleichung (4) hervor geht, die man aus der Langmuir-Hinshelwoodschen Kinetik ableiten kann²⁰.

$$\log c_C = (k_C K_{CH} \log c_H) / k_H + \log c_C^0 - (k_C K_{CH} \log c_H^0) / k_H. \quad (4)$$

Die Werte k_C und k_H kann man direkt durch die Werte der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ersetzen, die unter den gleichen Bedingungen im Gebiet pseudonullter Ordnung ermittelt wurden. Das gefundene Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten von Cyclohexen und 1-Hexen betrug 0,0682, woraus folgt, daß 1-Hexen am gegebenen Katalysator etwa 16mal stärker adsorbiert wird als Cyclohexen. Im Fall von 1-Hexen wurden die kinetischen Messungen in den meisten Lösungsmitteln im Gebiet nullter bzw. pseudonullter Ordnung in bezug auf die Substratkonzentration durchgeführt, während die Erreichung dieses Gebiets bei Cyclohexen die Anwendung höherer Substratkonzentrationen erfordern würde, wo man bereits

nicht voraussetzen kann, daß die Eigenschaften des Gemisches mit den Eigenschaften des reinen Lösungsmittels identisch sind. Deml²¹ führt z. B. an, daß bei der Hydrierung von Cyclohexen in Methanol und Hexan die Erreichung des Gebiets pseudo-nullter Ordnung bezüglich des Substrats bei Konzentrationen unter 10 mol-% nicht gelang.

Von der linearen Abhängigkeit in Abb. 1 weichen am meisten die Punkte für die Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Benzol, Dibutyläther, Toluol, Hexan, Diäthyläther und Diäthylmalonat ab. Es sind dies Lösungsmittel, in denen eine extreme oder nullte Reaktionsordnung in bezug auf die Cyclohexenkonzentration bzw. keine nullte Reaktionsordnung in bezug auf die 1-Hexenkonzentration gefunden wurde. Diese Tatsache signalisiert, daß man sich im weiteren, detaillierteren Studium mit der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration des Substrats, mit der Beeinflussung des Verhältnisses der Adsorptionskoeffizienten durch die angewandten Lösungsmittel bzw. mit der Beschreibung der experimentellen Kurven durch Gleichungen vom Hougén-Watsonschen Typ befassen sollte.

Diese Arbeit zeigt einen neuen Weg zur Charakterisierung des Einflusses der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen, der bisher bloß in homogenen Systemen üblich ist. Zweckdienlich wäre die Ausweitung des Studiums auf mehrere Substrate, wobei man von Substraten ähnlicher Struktur zu strukturell verschiedenen Typen übergehen sollte. Dabei sollte man den Reaktionsmechanismus und dessen etwaige Änderungen mit Änderung des Lösungsmittels detaillierter untersuchen. Es ist notwendig, die maximale Menge konsistenter Daten zu erhalten und im weiteren Studium auf andere Katalysatortypen überzugehen. Die Möglichkeit des Übergangs auf andere Substrate bzw. andere Katalysatoren läßt sich nicht voraussagen und muß experimentell ermittelt werden. Dieser Arbeitsgang könnte zur Ausarbeitung einer allgemeineren Theorie über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen führen.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

-	Substanzkonzentration (ml Substanz/ml Reaktionsgemisch; % der Ausgangskonzentration)
K_{CH}	relativer Adsorptionskoeffizient von Cyclohexen und 1-Hexen
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Dimension je nach der Form der kinetischen Gleichung)
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die die Wasserstoffkonzentration einschließt (Gl. (2))
n	Reaktionsordnung in bezug auf die Substratkonzentration (Gl. (2))
r	Hydriergeschwindigkeit (ml H_2 /min g_{Kat})
α	Bunsenscher Absorptionskoeffizient (ml H_2 /ml Lösungsmittel)
τ	Parameter, der das Lösungsmittel charakterisiert (Gl. (1))
τ'	Parameter, der das Lösungsmittel charakterisiert (Gl. (3))
λ	Parameter, der die Reaktion charakterisiert (Gl. (1))
λ'	Parameter, der die Reaktion charakterisiert (Gl. (3))

Untere Indexe

- C Cyclohexen
H; H₂ 1-Hexen; Wasserstoff
n n-tes Lösungsmittel
o als Grundlage für die Korrelation gesetztes Lösungsmittel

Oberer Index

- o Anfangs

LITERATUR

1. Zapletal V., Soukup J., Koppová A., Růžička V.: diese Zeitschrift, im Druck.
2. Růžička V., Kopal J., Hanika J.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Prag, C 15, 5 (1970).
3. Drougard Y., Decrooq D.: Bull. Soc. Chim. France 9, 2972 (1969).
4. Wong K. F., Eckert C. A.: Ind. Eng. Chem. 62 (9), 16 (1970).
5. Lassau C., Jungers J. C.: Bull. Soc. Chim. France 7, 2678 (1968).
6. Menschutkin N.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 6, 41 (1890).
7. Hammett L. P.: Chem. Rev. 17, 125 (1935).
8. Taft R. W.: J. Am. Chem. Soc. 74, 2729 (1952).
9. Kraus M.: Advan. Catalysis 17, 75 (1967).
10. Pines H., Obberg R. C., Ipatieff V. N.: J. Am. Chem. Soc. 70, 533 (1948).
11. Pines H., Haag W. O.: J. Am. Chem. Soc. 83, 2847 (1961).
12. Criegel R., Pilz H., Flygare H.: Ber. 72, 1799 (1939).
13. Price R. H., Schiewetz D. B.: Ind. Eng. Chem. 49, 807 (1957).
14. Zapletal V., Soukup J., Růžička V., Mistrík E. J.: Tschechoslow. Pat. 111 791 (1964).
15. Růžička V., Zapletal V., Soukup J.: Tschechoslow. Pat. 91 868 (1959).
16. Růžička V., Červený L.: J. Prakt. Chem. 311 (1), 135 (1969).
17. Červený L., Hanika J., Růžička V.: Chem. průmysl 20, 9 (1970).
18. Gjaldbaek J. Ch.: Acta Chem. Scand. 6, 623 (1952).
19. Sporka K., Hanika J., Růžička V., Halousek M.: diese Zeitschrift 36, 2130 (1971).
20. Rader C. P., Smith H. A.: J. Am. Chem. Soc. 84, 1443 (1962).
21. Deml J.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1970.

Übersetzt von M. Wichsová.