

Gaschromatographische Bestimmung von Reaktionsgleichgewichten am Beispiel des Isomerisierungsgleichgewichtes der Hexadiene-(2,4)¹⁾

Von CLAUS-EBERHARD DÖRING und HERMANN G. HAUTHAL

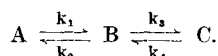
Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Unter Verwendung von gaschromatographisch gewonnenen Daten werden Thermodynamik und Kinetik der Isomerisierung der drei stereoisomeren Hexadiene-(2,4) betrachtet.

Die Isomerisierung wurde in n-Heptan bei Gegenwart von Jod als Katalysator in einer mit einem Wassermantel umgebenen Injektionsspritze als Reaktionsgefäß durchgeführt. Die Isomerisierungsgleichgewichte wurden bei 20, 35, 50 und 70° bestimmt. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ermittelten Isomerisierungsenthalpien sind für trans-trans-Hexadien-(2,4) (A) \rightleftharpoons cis-trans-Hexadien-(2,4) (B) $\Delta H_1^0 = 860$ cal/Mol und für cis-cis-Hexadien-(2,4) (C) \rightleftharpoons B $\Delta H_2^0 = -1700$ cal/Mol; es folgen für $\Delta S_1^0 = 1,4$ cal/Mol \cdot grd und $\Delta S_2^0 = -1,7$ cal/Mol \cdot grd, sowie $\Delta G_1^0 = 430$ cal/Mol und $\Delta G_2^0 = -1200$ cal/Mol.

Die beschriebene Isomerisierung ist eine Reaktion des Typs



Bei Wahl von A oder C als Ausgangsprodukt liegt eine reversible Folgereaktion, bei Wahl von B eine reversible Parallelreaktion vor. Der kinetische Verlauf der Isomerisierung wird nach VRIENS in Parameterdarstellung gegeben. Hierzu wurden die Gleichgewichtskonstanten und das Verhältnis der Geschwindigkeiten der „Vorwärtsreaktionen“ k_3/k_2 beim Umsatz 0 herangezogen. Für 50° wurden die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen und — nach Bestimmung des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit — auch die Absolutwerte ermittelt.

¹⁾ Als Originalmitteilung vorgetragen zum IV. Symposium über Gas-Chromatographie in der Deutschen Demokratischen Republik, das von dem VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ und der Unterkommission für Gas-Chromatographie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 28.—31. 5. 1963 in Leuna, Krs. Merseburg, veranstaltet wurde.

Einführung

Die Chemie höherer α -Olefine ist in neuester Zeit von besonderem Interesse²⁾. Soweit diese α -Olefine durch thermische Spaltung von geeignetem paraffinischem Ausgangsmaterial hergestellt werden, enthalten sie bestimmte Anteile von Alkadienen³⁾, deren Kenntnis für die weitere Verwendung dieser Olefine von Bedeutung ist. In Crackolefinen wurden auch Hexadiene-(2, 4) nachgewiesen³⁾.

Die drei möglichen stereoisomeren Hexadiene-(2, 4) sind bisher nicht in reiner Form dargestellt und charakterisiert. ALDER und VOGT⁴⁾ erhielten das Maleinsäureanhydrid-Addukt des trans-trans-Isomeren und wandelten das cis-trans-Isomere durch Behandeln mit Jod in das trans-trans-Isomere um, ohne Existenz und Verhalten des cis-cis-Isomeren zu diskutieren. Nach der Angabe eines für alle drei Isomeren gemeinsamen Siedepunktes von 80° in dem Tabellenwerk von ROSSINI⁵⁾ folgte eine Arbeit von SMITH und OHLSON⁶⁾, die für trans-trans- (A), cis-trans- (B) und cis-cis-Hexadien-(2, 4) (C) als Siedepunkte 79, 81 bzw. 83° verzeichnet, ohne jedoch auf die Darstellung dieser Isomeren näher einzugehen. Von MASLOV und MASLOV⁷⁾ wurde unlängst auf Grund von Näherungsformeln eine große Zahl von Verbrennungs- und Bildungswärmen gasförmiger Alkadiene berechnet. Aus den für die Hexadiene-(2, 4) angegebenen Werten folgt für die Isomerisierungsenthalpien

$$\Delta H_{A \rightleftharpoons B}^0 = \Delta H_{C \rightleftharpoons B}^0 = 930 \text{ cal/Mol.}$$

Untersuchungsmethode

Ein Isomerengemisch der Hexadiene-(2, 4) wurde durch Pyrolyse von Hexen-(2)-yl-(4)-acetat⁸⁾ gewonnen. Durch Rektifikation in einer hochwirksamen Füllkörperkolonne wurden das trans-trans-Isomere in mindestens 99,9proz. Reinheit und das cis-trans-Isomere in 99,5proz. Reinheit erhalten. Das cis-cis-Isomere konnte infolge seiner geringen Konzentration nur auf 88% angereichert werden.

Die Isomerisierung wurde in n-Heptan als Lösungsmittel und in Gegenwart von Jod als Katalysator durchgeführt. Da die Retentionsvolumina der drei Isomeren an polaren Trennflüssigkeiten wie Cyanessigsäuremethylester und Bis-(propionitril)-thioäther sehr verschieden sind⁹⁾ (vgl. auch⁶⁾¹⁰⁾), war die quantitative Verfolgung der Reaktion auf gaschromatographischem Wege

²⁾ Chem. Engng. News **41**, (7) 33, (8) 116 (1963).

³⁾ K. SMEYKAL, G. ZIMMERMANN u. H. G. HAUTHAL, Chem. Techn. **13**, 431 (1961).

⁴⁾ K. ALDER u. W. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **571**, 137 (1951).

⁵⁾ F. D. ROSSINI et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, S. 63, Pittsburgh 1953.

⁶⁾ B. SMITH u. R. OHLSON, Acta chem. scand. **16**, 351 (1962).

⁷⁾ P. G. MASLOV u. JU. P. MASLOV, J. angew. Chem. (UdSSR) **33**, 134 (1960).

⁸⁾ A. J. VAN PELT u. J. R. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 61 (1941); F. L. GREENWOOD, J. org. Chemistry **27**, 2308 (1962).

⁹⁾ C. E. DÖRING u. H. G. HAUTHAL, J. prakt. Chem. **19**, 17 (1963).

¹⁰⁾ B. SMITH, R. OHLSON u. G. LARSON, Acta chem. scand. **17**, 436 (1963).

gut möglich. Als Reaktionsgefäß diente eine durch einen Wassermantel auf konstanter Temperatur gehaltene Injektionsspritze, aus der zu bestimmten Zeiten Proben des Reaktionsgemisches in die Säule dosiert wurden. Hierbei trat eine augenblickliche Trennung von Reaktanten und Katalysator ein.

Parallelversuche, bei denen die Gleichgewichtseinstellung durch Zusatz von Thiosulfat auf chemischem Wege unterbrochen wurde, lieferten gleiche Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

a) Thermodynamik der Isomerisierung

Die Isomerisierungsgleichgewichte wurden bei 20, 35, 50 und 70° ermittelt, wobei von Gemischen sehr verschiedener Zusammensetzung ausgegangen wurde. Die Konzentrationen in den Gleichgewichtsgemischen und die Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = \frac{[\text{cis-trans-Hexadien-(2,4)}]}{[\text{trans-trans-Hexadien-(2,4)}]} = \frac{[B]}{[A]} \quad (1)$$

und

$$K_2 = \frac{[\text{cis-trans-Hexadien-(2,4)}]}{[\text{cis-cis-Hexadien-(2,4)}]} = \frac{[B]}{[C]} \quad (2)$$

sind in Tab. 1 angegeben. Dabei wird angenommen, daß das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten γ_B/γ_A und γ_B/γ_C unter den Versuchsbedingungen gleich eins ist.

Tabelle 1
Isomerisierungsgleichgewichte der Hexadiene-(2,4) bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur °C	Gleichgewichtszusammensetzung			K ₁	K ₂
	% A	% B	% C		
20,2	65,5	30,7	3,8	0,47	8,1
35,1	63,3	32,1	4,6	0,51	7,0
49,5	61,2	33,4	5,4	0,55	6,2
70,0	59,3	34,4	6,3	0,58	5,4

Tab. 2 zeigt die bei 35,1° aus 14 Einzelmessungen erhaltenen Ergebnisse, woraus sich für die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K₁ und K₂ relative Fehler von ± 2,7 bzw. ± 5,3% errechnen.

In Tab. 3 sind die aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ermittelten Isomerisierungsenthalpien ΔH^0 und die damit gewonnenen Größen ΔS^0 und ΔG^0 enthalten.

Die Zahlenwerte der Tab. 3 kommen in ihrer Größenordnung denen anderer cis-trans-Isomerisierungen nahe¹¹⁾. Aus den ΔG^0 -Werten für die Isomerisierung der Hexadiene-(2,4) folgt, daß das trans-trans-Isomere das thermodynamisch stabilste, das cis-cis-Isomere das instabilste ist.

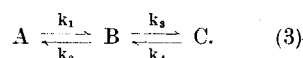
Tabelle 2
Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung bei 35,1°

Versuch	% A	% B	% C
1	64,2	31,0	4,8
2	63,3	32,0	4,7
3	63,3	32,4	4,2
4	63,3	31,6	4,7
5	63,8	31,8	4,5
6	64,2	31,1	4,7
7	63,5	31,9	4,5
8	62,7	32,6	4,7
9	63,2	32,4	4,4
10	62,7	32,8	4,5
11	62,8	32,4	4,8
12	62,6	32,9	4,5
13	62,9	32,5	4,6
14	63,4	31,9	4,7
	(63,3 ± 0,5)	(32,1 ± 0,6)	(4,6 ± 0,2)
rel. Fehler	± 0,8%	± 1,8%	± 3,5%

Die Stabilität wird hierbei im wesentlichen durch Größe und Vorzeichen von ΔH^0 bestimmt, wogegen der Einfluß der Entropieänderung gering ist.

b) Kinetische Betrachtung der Isomerisierung

Die hier behandelte Isomerisierung ist eine Reaktion des Typs



Bei Wahl von A bzw. C als Ausgangsprodukt liegt eine reversible Folgereaktion, bei Wahl von B eine reversible

Parallelreaktion vor. Das System der kinetischen Differentialgleichungen, das diese Reaktionsfolge beschreibt, wurde erstmals von RAKOWSKI¹²⁾ integriert und auch in der

Folgezeit von verschiedenen Autoren behandelt¹³⁾. Die von VRIENS¹⁴⁾ gegebene Lösung schien für die praktische Auswertung der Versuchsdaten am besten geeignet

Tabelle 3
Thermodynamische Größen der Isomerisierungs-gleichgewichts der Hexadiene-(2,4)

	ΔH^0 cal/Mol	ΔS^0 cal/Mol · grd	ΔG^0 cal/Mol
A \rightleftharpoons B	860	1,4	430
C \rightleftharpoons B	-1700	-1,7	-1200

¹¹⁾ J. CHATT u. R. G. WILKINS, J. chem. Soc. [London] 1952, 274; R. M. GASCOIGNE, ibid. 1958, 878.

¹²⁾ A. RAKOWSKI, Z. physik. Chem. 57, 321 (1906).

¹³⁾ R. ZAHRADNIK, Fortschr. Chem. (UdSSR) 30, 1272 (1961).

¹⁴⁾ G. N. VRIENS, Ind. Engng. Chem. 46, 669 (1954).

zu sein. Die neuerdings von WEI und PRATER¹⁵⁾ mit Hilfe der linearen Algebra entwickelten Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten komplexer Reaktionssysteme wurden zunächst noch nicht herangezogen.

Der Vorteil der Methode von VRIENS liegt in der Einführung dimensionsloser Parameter, die eine relativ leichte Beschreibung der Versuchsdaten und bei Wahl entsprechender Randbedingungen eine Behandlung des Reaktionssystems als reversible Folgereaktion oder als reversible Parallelreaktion ermöglichen.

Der vorliegende Fall der Isomerisierung der drei stereoisomeren Hexadiene-(2,4) bietet die Möglichkeit, dieselbe Reaktion nach Wahl des Ausgangsproduktes als reversible Folgereaktion oder als reversible Parallelreaktion ablaufen zu lassen. Zur Vermeidung der Licht-Sensibilisierung des als Katalysator verwendeten Jods mußte die Isomerisierung als Dunkelreaktion gemessen werden.

Für den Fall der reversiblen Folgereaktion ergeben sich nach VRIENS¹⁴⁾ folgende Lösungen:

$$x = C_1 e^{D_1 \Theta_1} + C_2 e^{D_2 \Theta_1} + \frac{\alpha}{K_1 K_2^* E_2} \quad (4)$$

$$z = C_3 e^{D_1 \Theta_1} + C_4 e^{D_2 \Theta_1} + \frac{\alpha}{E_2}. \quad (5)$$

Hierin bedeuten

$x, z =$ Molanteil der Komponente A bzw. C im Reaktionsgemisch zur Zeit t . Der Molanteil y der Komponente B berechnet sich dann aus $y = 1 - x - z$.

$K_1 = \frac{k_1}{k_2} =$ Gleichgewichtskonstante für die Bildung von B aus A.

$K_2^* = \frac{k_3}{k_4} =$ Gleichgewichtskonstante für die Bildung von C aus B.

$\alpha = \frac{k_3}{k_1} =$ Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der „Vorwärts“-Reaktionen.

$\Theta_1 = k_1' t$.

$C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, E_2 =$ Konstanten, deren Zahlenwerte bei Kenntnis von K_1, K_2^* und α ermittelt werden können (vgl. VRIENS¹⁴⁾).

In k_1' ist noch der Einfluß der Katalysatorkonzentration enthalten.

Für den Fall der reversiblen Parallelreaktion gelten

$$x = C_5 e^{D_3 \Theta_2} + C_6 e^{D_4 \Theta_2} + \frac{\beta}{K_2^* E_4} \quad (6)$$

$$z = C_7 e^{D_3 \Theta_2} + C_8 e^{D_4 \Theta_2} + \frac{\beta}{K_2^* E_4} \quad (7)$$

¹⁵⁾ J. WEI u. C. D. PRATER in *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 13 (D. D. ELEY et al., ed.), Academic Press, New York u. London 1962, (p. 203).

mit

$K_1^* = \frac{k_2}{k_1}$ = Gleichgewichtskonstante für die Bildung von A aus B.

$\beta = \frac{k_3}{k_2}$ = Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der „Vorwärts“-Reaktionen.

$\Theta_2 = k_2' t$.

$C_5, C_6, C_7, C_8, D_3, D_4, E_4$ = Konstanten, deren Zahlenwerte bei Kenntnis von K_1^*, K_2^* und β ermittelt werden können (vgl. VRIENS¹⁴).

In k_2' ist noch der Einfluß der Katalysatorkonzentration enthalten.

Man kann somit bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeitsverhältnisse der jeweiligen „Vorwärts“-Reaktionen x, y und z als Funktion von Θ darstellen.

Da die Gleichgewichtskonstanten wie oben beschrieben ermittelt wurden, ist zum Studium des kinetischen Verlaufs der Isomerisierung die Kenntnis von α bzw. β notwendig. Hierbei ist zu beachten, daß im vorliegenden Fall zwischen α und β die Beziehung

$$\beta = \alpha K_1 \quad (8)$$

besteht und somit die Bestimmung nur einer der beiden Größen ausreichend ist.

VRIENS¹⁴) empfiehlt zur Bestimmung von α für den Fall, daß y ein Maximum besitzt, in erster Näherung die Beziehung

$$y_{\max} = e^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}, \quad (9)$$

die jedoch exakt nur für irreversible Folgereaktionen gilt. Die Ermittlung von β erfolgt zweckmäßig durch Bestimmung des Mengenverhältnisses der gebildeten Reaktionsprodukte A und C zu verschiedenen Zeiten unter Extrapolation auf den Umsatz Null. Von beiden Möglichkeiten schien die letztgenannte die geeignetere zu sein.

Die in dieser Weise bei 50° durchgeführte Bestimmung ergab einen Wert $k_3/k_2 = \beta = 0,57$. Infolge der großen Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen erwies sich eine zuverlässige Ermittlung von k_3/k_2 bei Umsätzen unter 15% als nur schwer durchführbar. Bis 30% Umsatz ergab sich annähernd Linearität.

Damit folgen für die Darstellung von $x = f(\Theta)$ und $z = f(\Theta)$ bei 50° die Gleichungen für die reversible Folgereaktion mit

a) trans-trans-Hexadien-(2, 4) als Ausgangsprodukt:

$$x = 0,375 e^{-2,47\Theta_1} + 0,00917 e^{-7,92\Theta_1} + 0,615 \quad (10)$$

$$z = -0,078 e^{-2,47\Theta_1} + 0,024 e^{-7,92\Theta_1} + 0,054, \quad (11)$$

b) cis-cis-Hexadien-(2, 4) als Ausgangsprodukt:

$$x = -0,890 e^{-0,377\theta_1} + 0,276 e^{-1,22\theta_1} + 0,616 \quad (12)$$

$$z = 0,180 e^{-0,377\theta_1} + 0,765 e^{-1,22\theta_1} + 0,054 \quad (13)$$

für die reversible Parallelreaktion:

$$x = -0,556 e^{-1,33\theta_2} - 0,0607 e^{-4,31\theta_2} + 0,616 \quad (14)$$

$$z = 0,114 e^{-1,33\theta_2} - 0,168 e^{-4,31\theta_2} + 0,0536 \quad (15)$$

Abb. 1 zeigt die entsprechenden graphischen Darstellungen. Das von VRIENS angegebene Unterscheidungsmerkmal reversibler Parallelreaktionen von reversiblen Folgereaktionen läßt sich deutlich erkennen. Während im

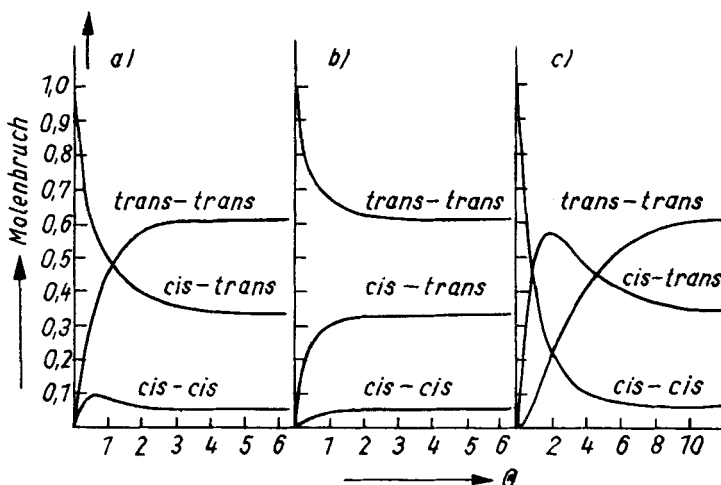


Abb. 1. Isomerisierung der Hexadiene-(2,4) in Parameterdarstellung, ausgehend von a) cis-trans-Hexadien-(2,4) (reversible Parallelreaktion), b) trans-trans-Hexadien-(2,4), c) cis-cis-Hexadien-(2,4) (jeweils reversible Folgereaktion)

ersteren Fall im Anfangsstadium der Reaktion das Verhältnis der gebildeten Reaktionsprodukte nahezu konstant ist, variiert es im letzteren sehr stark.

Die Kenntnis von K_1 , K_2 und α bzw. β ermöglicht bereits die Ermittlung der relativen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen. So sind bei 50° für $k_1 = 1$, $k_2 = 2$, $k_3 = 1$, $k_4 = 6$. Die schnellste Teilreaktion ist hier also die Umwandlung des thermodynamisch instabilsten Isomeren.

Vor Festlegung der Absolutwerte der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten muß der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Hierzu wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Isomerisierung von trans-trans-Hexadien-(2,4) in Abhängigkeit von der Jodkonzentration gemessen (Tab. 4).

Auftragen der Reaktionsgeschwindigkeit gegen $[J_2]^{1/2}$ ergibt Linearität, d. h. sie ist proportional $[J_2]^{1/2}$. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet¹⁶⁾.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Isomerisierung von trans-trans-Hexadien-(2,4) von der Jodkonzentration bei 50°

$[J_2] \cdot 10^4$ Mol · l ⁻¹	v_0 Mol · l ⁻¹ min ⁻¹	$\frac{v_0}{[J_2]^{1/2}}$
0,74	0,106	12,3
2,8	0,192	11,5
5,2	0,264	11,6
9,4	0,338	11,0

Somit gelten für die Θ -Werte in den Gl. (4) bis (7) und (10) bis (15) die Beziehungen

$$\Theta_1 = k'_1 \cdot t = k_1 \cdot [J_2]^{1/2} \cdot t \quad (16)$$

bzw.

$$\Theta_2 = k'_2 \cdot t = k_2 \cdot [J_2]^{1/2} \cdot t \quad (17)$$

Bezüglich des Mechanismus der Jod-katalysierten cis-trans-Isomerisierung sei auf die Darstellung von ZECHMEISTER¹⁷⁾ verwiesen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird aus der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches der zugehörige Θ -Wert graphisch ermittelt (Abb. 1). Division durch die Reaktionszeit und Wurzel aus der Katalysatorkonzentration ergibt dann die gewünschte Geschwindigkeitskonstante. Tab. 5 zeigt ein Beispiel für die Berechnung von k_1 aus dem Verlauf der reversiblen Folgereaktion mit dem trans-trans-Isomeren als Ausgangsprodukt.

Tabelle 5

Berechnung von k_1 (50°) aus der reversiblen Folgereaktion

% A	t min	Θ	k'_1 min ⁻¹	$[J_2]^{1/2}$ Mol ^{1/2} l ^{-1/2}	k_1 l ^{1/2} Mol ^{-1/2} min ⁻¹
92,1	1	0,10	0,1	0,0306	3,3
85,5	2	0,19	0,095		3,1
80,0	3	0,29	0,097		3,2
75,7	4	0,40	0,10		3,3
72,0	5	0,53	0,106		3,5
69,0	6	0,67	0,111		3,6
62,7	10	1,3	0,13		(4,2)
					3,3

Für den Fall der reversiblen Folgereaktion besteht zudem noch die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstanten nach den für das Reaktionssystem $A \rightleftharpoons B$ geltenden Beziehungen zu berechnen, wenn in dem Stadium gemessen wird, wo noch keine bzw. keine merkliche Bildung von C festzustellen ist. Die Gaschromatographie als Analysenmethode ist zur Festlegung

¹⁶⁾ Vgl. z. B. SH. YAMASHITA, Bull. chem. Soc. Japan 34, 487 (1961).

¹⁷⁾ L. ZECHMEISTER, Cis Trans Isomeric Carotenoids Vitamins A and Arylpolyenes, Springer, Wien 1962.

dieses Bereiches sehr gut geeignet. Für die Kinetik des Reaktionssystems $A \rightleftharpoons B$ gilt die Gl. ¹³⁾

$$k'_1 + k'_2 = \frac{2,303}{t} \log \frac{Q}{Q-x} \quad (18)$$

mit

$$Q = \frac{k_1 A_0 - k'_2 B_0}{k'_1 + k'_2} \quad (19)$$

Hierin bedeuten

x = Umsatzvariable,

A_0, B_0 = Konzentrationen zur Zeit $t = 0$.

Geht man bei der Isomerisierung von reinem A aus, so ist $B_0 = 0$, und man erhält aus (18) und (19)

$$\log \left(1 - \frac{x}{Q} \right) = - \frac{k'_1 + k'_2}{2,303} t. \quad (20)$$

Tabelle 6
Ermittlung von k_2 aus den für das Reaktionssystem $A \rightleftharpoons B$ geltenden Beziehungen (Reaktionstemperatur 50°, $K_1 = 0,55$)

t min	x	k'_2 min ⁻¹	$[J_2]^{1/2}$ Mol ^{1/2} l ^{-1/2}	k_2 l ^{1/2} Mol ^{-1/2} min ⁻¹
0,5	0,045	0,176	0,0306	5,8
1	0,080	0,165		5,4
2	0,145	0,164		5,4
3	0,20	0,186		6,1
				5,7

Hieraus läßt sich $(k'_1 + k'_2)$ berechnen oder graphisch bestimmen, wenn man die linke Seite von Gl. (20) gegen t aufträgt. Division durch $[J_2]^{1/2}$ und Berücksichtigung von $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$ ergeben dann die Einzelwerte der Geschwindigkeitskonstanten. In Tab. 6 sind einige numerisch berechnete Werte für k_2 aufgeführt.

Die Übereinstimmung mit dem zuvor mit Hilfe der Parameterdarstellung (Abb. 1) ermittelten k_2 -Wert ($k_2 = 60 \text{ l}^{1/2} \text{ Mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$) ist zufriedenstellend.

Unter Verwendung von $k_1 = 3,3$ erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten der anderen Teilreaktionen die in Tab. 7 angegebenen Absolutwerte.

Tabelle 7
Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen bei der Isomerisierung der Hexadiene-(2,4) (Reaktionstemperatur 50°)

Teilreaktion	Geschwindigkeitskonstante l ^{1/2} Mol ^{-1/2} min ⁻¹	
A → B	k_1	3,3
B → A	k_2	6,0
B → C	k_3	3,4
C → B	k_4	21

Experimentelles

Hexadiene-(2,4). Zur Darstellung siehe⁹⁾. Das aus der Pyrolyse von Hexen-(2)-yl-(4)-acetat erhaltene Gemisch der Hexadiene-(2,4)⁹⁾ wurde in einer Füllkörperkolonne von 2000 mm Länge und 25 mm Durchmesser (Füllung: Maschendrahtwickel 2×2 mm) bei einer Belastung von 5 ml/min und einem Rücklaufverhältnis von 80 : 1 der Feinfraktionierung unterworfen. Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde gaschromatographisch bestimmt.

trans-trans-Hexadien-(2,4): 99,9proz., cis-trans-Hexadien-(2,4) 99,5proz.
cis-cis-Hexadien-(2,4) 88proz.

Gaschromatographische Analyse. Hierzu siehe⁹⁾. Infolge der Verdünnung durch das Lösungsmittel wurden Probevolumina von 10–20 μ l in die Trennsäule eidosiert. Hierdurch bedingt mußten Säulen von 10 m Länge eingesetzt werden. Die Polarität der verwendeten Flüssigphasen Cyanessigsäuremethylester und Bis-(propionitril)-thioäther ermöglichte die einwandfreie Abtrennung der Hexadiene-(2,4) vom Lösungsmittel n-Heptan. Zur quantitativen Auswertung wurde das Verhältnis der Peakflächen der drei Isomeren planimetrisch bestimmt.

Durchführung der Isomerisierung. Hierzu wurde eine Injektionspritze von 0,5 ml Inhalt des VEB Injecta, Steinach/Thür., eingesetzt, die mit einem Wassermantel umgeben wurde. Die Temperaturmessung erfolgte unmittelbar vor und nach der Spritze. Beide Temperaturwerte zeigten eine Differenz von max. 0,1°. Vorversuche ergaben, daß bei Zutritt von Luft-sauerstoff zum Reaktionsgemisch in kurzer Zeit Verbrauch von Jod unter Abbruch der Reaktion eintrat¹⁸⁾. Das Arbeiten mit der Injektionspritze gewährleistete in einfacher Weise die Durchführung der Isomerisierung unter hinreichendem Luftausschluß.

Beispiel für Gleichgewichtsmessungen. 0,2000 g trans-trans-Hexadien-(2,4) in 0,2572 g n-Heptan und 0,1 mg Jod in 0,0615 g n-Heptan wurden getrennt auf die Reaktionstemperatur von 20° gebracht und sodann vereinigt. Mit diesem Gemisch wurde die Injektionspritze unverzüglich gefüllt ($t = 0$). Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch Dosieren eines Probevolumens aus der Injektionspritze in die gaschromatographische Säule in Abständen von 20, später 60 Minuten verfolgt. Die Gleichgewichtseinstellung wurde als vollständig angesehen, als die Zusammensetzung der Hexadiene über 5 Stunden hinweg unverändert blieb. Bei der verwendeten Katalysatorkonzentration wurde das Gleichgewicht im allgemeinen nach 1–2 Stunden erreicht.

¹⁸⁾ Vgl. R. M. NOYES, R. G. DICKINSON u. V. SCHOMAKER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1319 (1945).

Die gefundene Gleichgewichtszusammensetzung wurde auch durch Einsatz von Hexadien-Gemischen sehr verschiedener Zusammensetzung gesichert.

Nebenreaktionen. Bildung von Hexadien-(1,3) konnte im angegebenen Temperaturbereich nur in der Größenordnung von $10^{-2}\%$ gefunden werden¹⁹⁾. Nach halbstündigem Erhitzen eines Gemisches aus trans-trans- und cis-trans-Hexadien-(2,4) auf 300° im geschlossenen Rohr zwecks Anreicherung des cis-cis-Isomeren wurden im abgeschreckten Reaktionsgemisch $0,7\%$ Hexadien-(1,3) bestimmt.

Versuche zur Isomerisierung im System p-Toluolsulfonsäure/Eisessig²⁰⁾ oder K-tert. Butylat/Dimethylformamid²¹⁾ schlugen fehl, da bei Zusatz des Katalysators unter Dunkelfärbung augenblicklich Polymerisation eintrat.

Kinetische Messungen. Um die Isomerisierung als Dunkelreaktion verfolgen zu können, wurden sorgfältig geschwärzte Reaktionsgefäße verwendet und die Herstellung der Lösungen in der Dunkelkammer durchgeführt. Die Dauer der gaschromatographischen Analyse ermöglichte im vorliegenden Fall nur Punktversuche.

Wir danken Herrn W. PEHLE für ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit.

¹⁹⁾ In diesem Zusammenhang sei auf die nach Abschluß unserer Arbeit erschienenen Veröffentlichungen von S. W. BENSON et al., *ibid.* **85**, 1385, 1388 (1963), verwiesen. Die Autoren untersuchten u. a. die Jod-katalysierte Stellungsisomerisierung der Doppelbindung bei den n-Butenen in der Gasphase.

²⁰⁾ A. C. COPE, P. T. MOORE u. W. R. MOORE, *ibid.* **82**, 1744 (1960).

²¹⁾ Vgl. hierzu A. SCHRIESHEIM u. C. A. ROWE jr., *ibid.* **84**, 3160 (1962).

Leuna (Krs. Merseburg), VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“. Analytisches Laboratorium und Zentrales Versuchslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1963.