

## ZUM EINFLUSS DER LÖSUNGSMITTEL AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER HETEROGENEN HYDRIERUNG

V. ZAPLETAL, J. SOUKUP, A. KOPPOVÁ, V. RŮŽIČKA und K. KOLOMAZNIK

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

Eingegangen am 3. Juni 1971

Bei den an Raney-Nickel W-4 in flüssiger Phase unter Atmosphärendruck bei 30°C ausgeführten Hydrierungen von 1-Hepten und Nitrobenzol wurde im Fall einer Reihe von Lösungsmitteln (primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Äther und n-Heptan) nachgewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abhängig ist von den physikalischen Größen (Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment und Oberflächenspannung) und dem Bunsenschen Wasserstoff-Absorptionskoeffizienten des Lösungsmittels  $\alpha$ , in dem die Hydrierung verläuft. Entscheidend erwies sich die chemische Natur des Lösungsmittels, die die Bindungsenergie und die vom Katalysator sorbierte Wasserstoffmenge beeinflusst. Die größte Hydriergeschwindigkeit wurde bei Anwendung von niedrigen primären Alkoholen, 2-Propanol, 2-Methyl-2-butanol und Dibutyläther erzielt. Es zeigte sich, daß man auch die Eigenschaften des Katalysators, die bei ein und demselben Katalysatortyp durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst werden, in Betracht ziehen muß.

Die Hydrierung einiger Verbindungen wird in der Regel in Gegenwart von Lösungsmitteln bewerkstelligt. In manchen Fällen wird das Lösungsmittel durch das Hydrierungsprodukt ersetzt. Das gewählte Lösungsmittel kann in erheblichem Maß die Geschwindigkeit und gegebenenfalls auch die Selektivität der Hydrierung beeinflussen<sup>1</sup>. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit und den Mechanismus der heterogenen katalytischen Reaktion ist kompliziert, und trotz zahlreichen Arbeiten wurde diese Frage bisher nicht umfassend geklärt<sup>2</sup>. Bei der Suche von Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels wurde u.a. (ähnlich wie bei homogenen Reaktionen) die Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den physikalischen Größen der organischen Lösungsmittel verfolgt. So wurde z.B. gefunden<sup>3</sup>, daß die Hydriergeschwindigkeit von Allylalkohol in verschiedenen Lösungsmitteln der Dielektrizitätskonstanten proportional ist. Umgekehrt wird angegeben<sup>4-6</sup>, daß zwischen der Hydriergeschwindigkeit und den physikalischen Größen der Lösungsmittel, wie Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment oder Viskosität, keine Beziehung existiert. In einer anderen Arbeit unseres Instituts<sup>6</sup> wird dann auf die Korrelation zwischen der Hydriergeschwindigkeit und der Wasserstofflöslichkeit im gegebenen Lösungsmittel hingewiesen. Diese Korrelation wurde aber bloß bei einer beschränkten Anzahl von Lösungsmitteln verschiedener chemischer Natur oder bei binären Gemischen festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit verfolgen wir die Beziehung zwischen der Hydriergeschwindigkeit von 1-Hepten und Nitrobenzol und den physikalischen Größen der Reihe der primären Alkohole C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>. Außerdem wurden in dieser Hinsicht noch einige sekundäre und tertiäre Alkohole, einige Äther und n-Heptan unter-

sucht. Für alle Lösungsmittel wurde der Bunsensche Absorptionskoeffizient  $\alpha$  der Wasserstofflöslichkeit gemessen. Die Hydrierung der Substrate wurde an Raney-Nickel W-4 bei 30°C und Atmosphärendruck im kinetischen Bereich ausgeführt. Nach Waschen mit den einzelnen Lösungsmitteln wurden auch die Änderungen in der Menge und den „Formen“ des vom Raney-Nickel sorbierten Wasserstoffes bestimmt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Benutzte Stoffe.* Alle bei den analytischen Bestimmungen angewandten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Nitrobenzol wurde durch Nitrierung von Benzol bereitet (Schwefelgehalt unter 10 p.p.m.), und 1-Hepten war das Handelsprodukt der Firma Koch-Light Laboratories Ltd., England. Die Substrate wurden vor der Anwendung destilliert. Die Lösungsmittel, mit Ausnahme von 96%igem Äthanol, wurden mit Natrium oder Calciumchlorid getrocknet und destilliert bzw. rektifiziert. Ihre Reinheit wurde gaschromatographisch kontrolliert. Wasserstoff wurde Druckflaschen entnommen und nach katalytischer Entfernung der Sauerstoff-Spurenmengen mit dem Molekularsieb Calsit 5 getrocknet.

*Katalysatoren und deren Eigenschaften.* Zur Bereitung von Raney-Nickel W-4 wurde die gleiche Legierung und das gleiche Ätzverfahren wie in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> angewendet (Katalysatoren I und II). Ferner wurde Raney-Nickel W-4 auch aus einer 50% Ni und 50% Al enthaltenden Legierung (Johnson-Mathey, London) bereitet (Katalysator III). In allen Fällen wurden die Katalysatoren nach dem Waschen in Mengen von 0,4–0,6 g in Ampullen übertragen, die im reinen Argonstrom zugeschmolzen wurden. Vor Anwendung wurden die Katalysatoren 14–30 Tage bei Raumtemperatur gelagert, wobei es zur Stabilisierung der Aktivität kam<sup>7</sup>. In dieser Weise wurden drei verschiedene Katalysatorproben der Bezeichnung Katalysator I (Aufbewahrung unter Wasser), Katalysator II (Aufbewahrung unter Methanol) und Katalysator III (Aufbewahrung unter Methanol) erhalten. An den einzelnen Katalysatoren wurde nach ihrem Waschen mit dem betreffenden Lösungsmittel die Menge des sorbierten Wasserstoffes und die Veränderung seiner Bindungsart mittels der Methode der thermischen Desorption im Argonstrom bestimmt<sup>8</sup>. Verfahren und Auswertung der Thermogramme waren identisch mit denen in Arbeit<sup>9</sup>.

*Bunsenscher Absorptionskoeffizient.* Da die Werte des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  für die meisten der benutzten Lösungsmittel im Schrifttum nicht aufzufinden waren, wurde ihre Bestimmung im van Slyke-Gerät vorgenommen<sup>10</sup>. Die Lösungsmittel wurden unmittelbar vor der Bestimmung der Löslichkeit 10 bis 15 Minuten lang bei 25°C mit Wasserstoff gesättigt und bei dieser Temperatur auch die eigentliche Bestimmung ausgeführt. Bei wiederholter Messung unterschieden sich die Werte des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten maximal um 5%.

*Apparatur und Arbeitsverfahren.* Die Bestimmung der Hydriergeschwindigkeit der gewählten Substrate bei 30°C und Atmosphärendruck wurde nach dem gleichen Verfahren und unter Anwendung der gleichen Apparatur wie in einer vorangegangenen Arbeit<sup>11</sup> ausgeführt. Nach Öffnung einiger Ampullen unmittelbar vor der Messung wurde das ursprüngliche Lösungsmittel abgegossen und der Katalysator fünfmal mit 30–35 ml des betreffenden Lösungsmittels ausgewaschen. Der Katalysator I, den man unter Wasser aufbewahrt hatte, wurde zuerst mit Methanol gewaschen, in dem die übrigen Lösungsmittel löslich sind. Aus den so gewaschenen Proben wurde die benötigte Menge sowohl für die Bestimmung des sorbierten Wasserstoffes als auch 0,1–0,25 g für die Bestimmung der Hydriergeschwindigkeit entnommen. Diese Katalysatorproben wurden jeweils mit 30 ml Lösungsmittel in das Hydriergefäß gespült. Nach Verschuß des Hydriergefäßes wurde die Apparatur 20–40 Minuten mit Wasserstoff durchspült, bis sich das reversible Wasser-

stoffpotential des Katalysators (bezogen auf eine gesättigte Kalomelektrode) eingestellt hatte. Während der Messung wurden 0,2 mol Substrat mit konstanter Geschwindigkeit während 5 Minuten zugetropft. Die Hydrierung von 1-Hepten und Nitrobenzol war von nullter Ordnung bezüglich des Substrats. Bei wiederholter Messung betrug der Aktivitätsunterschied (Angabe der Aktivität als die Wasserstoffaufnahme in ml  $H_2$ /min g Ni) maximal 10%. Nach Beendigung des Versuches wurde die Nickelmenge im angewandten Katalysator elektroanalytisch bestimmt<sup>11</sup>.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die ermittelten Hydriergeschwindigkeiten der beiden Substrate in den einzelnen Lösungsmitteln sind in Tabelle I aufgeführt. Die versuchte Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den physikalisch-chemischen Größen unter Anwendung der Beziehungen für homogene Reaktionen (die z.B. in der Monographie<sup>12</sup> angeführt sind) blieb erfolglos. Die Resultate bestätigen deshalb bloß die Ansicht der Autoren der Arbeiten<sup>4-6</sup>, daß eine allgemeine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der heterogenen katalytischen Hydrierung und den Werten beispielsweise der Dielektrizitätskonstanten oder des Dipolmoments nicht aufzufinden ist. Zum Unterschied von der Feststellung in Mitteilung<sup>6</sup>, wurde auch keine Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit von der Löslichkeit des Wasserstoffes im betreffenden Lösungsmittel gefunden. Wie aus Tabelle I zu ersehen ist, hat bei Anwendung des

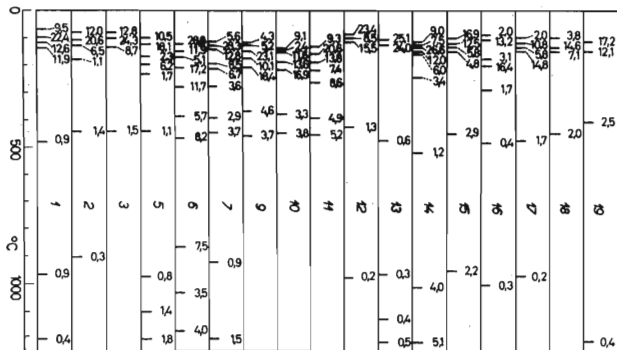


ABB. 1

Änderungen der gebundenen Wasserstoffmenge (ml  $H_2$ /g Katalysator) an dem mit den einzelnen Lösungsmitteln gewaschenen Katalysator II

Die numerische Bezeichnung stimmt mit der in Tabelle I überein.

TABELLE I  
Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit (ml H<sub>2</sub>/min g Ni) von der Art und den Eigenschaften des angewandten Lösungsmittels

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante <sup>a</sup> (20°C) $\epsilon$	Dipolmoment <sup>b</sup> (22–25°C) $\mu$	Bunscher Absorptionskoeffizient (25°C) $\alpha \cdot 10^2$	Katalysator I		Katalysator II		Katalysator III	
				1-Hep-ten	Nitrobenzol	1-Hep-ten	Nitrobenzol	1-Hep-ten	Nitrobenzol
1 Methanol	31,2	1,66	8,66	288	9,1	308	15,1	205	8,4
2 Äthanol 100%ig	25,8	1,70	8,19	264	10,8	322	8,2	240	8,6
3 Äthanol 96%ig	—	—	—	285	83,2	390	42,0	382	24,9
4 Äthanol 50%ig	—	—	—	—	—	73	10,2	61	9,5
5 1-Propanol	22,2	1,65	6,85	252	6,5	268	5,9	187	5,3
6 1-Butanol	19,2	1,62	6,30	76	2,6	150	2,3	86	1,7
7 1-Pentanol	16,0	1,65 <sup>d</sup>	6,17	15	5,0	318	5,3	67	2,9
8 1-Hexanol	12,5 <sup>c</sup>	1,64	5,54	111	7,6	—	—	90	3,8
9 1-Heptanol	6,7	1,71	5,37	142	7,9	300	7,8	74	3,0
10 1-Octanol	3,4	1,64	5,14	—	—	312	44,1	—	—
11 1-Nonanol	—	1,60	5,01	—	—	236	2,2	67	2,7
12 2-Propanol	~26	1,69	7,37	280	7,6	597	97,1	202	4,7
13 2-Butanol	15,5	1,65 <sup>d</sup>	6,40	—	—	356	2,4	182	5,8
14 2-Hexanol	—	—	6,01	—	—	388	8,4	126	2,9
15 2-Methyl-2-butanol	5,7 <sup>c</sup>	1,83	6,81	—	—	518	6,7	155	2,1
16 Äthylbutyläther	—	1,24	10,21	—	—	213	1,7	14	2,8
17 Dibutyläther	—	1,22	8,50	—	—	400	14,4	182	5,2
18 1,4-Dioxan	3,0	0,45	5,08	—	—	21	10,6	118	0
19 n-Heptan	1,9 <sup>d</sup>	0	10,52	—	—	233	6,7	125	6,8

<sup>a</sup>Literatur<sup>15–17</sup>; <sup>b</sup>Literatur<sup>14</sup>; <sup>c</sup>gemessen bei 25°C; <sup>d</sup>gemessen bei 30°C.

gleichen Katalysators die chemische Natur des Lösungsmittels einen wesentlichen Einfluß auf die Hydriergeschwindigkeit.

Als eine gewisse Charakteristik der metallischen Hydrierkatalysatoren kann man die Wasserstoffmenge ansehen, welche diese Katalysatoren als Folge ihrer Herstellungsweise jeweils sorbieren. Deshalb hält man sie für ein Metall-Wasserstoff-System<sup>13</sup>, und es wird angegeben, daß die Entfernung des gebundenen Wasserstoffes zum Verlust der Katalysatoraktivität führt. In einer vorangegangenen Arbeit<sup>7</sup> wurde mittels der Methode der thermischen Desorption<sup>8</sup> festgestellt, daß die Art des Lösungsmittels die Bindungsenergie (die „Formen“) des vom Raney-Nickel sorbierten Wasserstoffes und dadurch auch die Aktivität des Katalysators beeinflußt. Zum gleichen Schluß gelangt man auch auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung. In Tabelle II sind die aus den Desorptionskurven<sup>7,8</sup> ermittelten gebundenen Wasserstoffmengen aufgeführt. Für den Katalysator II sind in Abb. 1 die Temperaturmaxima mit Angabe der desorbierten Wasserstoffmenge (ml H<sub>2</sub>/g Katalysator) verzeichnet. Die beiden übrigen Katalysatoren zeigen ähnliche Ände-

TABELLE II

Nach Waschen mit den einzelnen Lösungsmitteln vom Raney-Nickel gebundene Wasserstoffmenge (ml H<sub>2</sub>/g Katalysator) und Mittelwert des reversiblen Wasserstoffpotentials *E* (mV)

Lösungsmittel	Katalysator I		Katalysator II		Katalysator III	
	H <sub>2</sub> -Menge	<i>E</i>	H <sub>2</sub> -Menge	<i>E</i>	H <sub>2</sub> -Menge	<i>E</i>
Methanol	41,3	825	57,6	895	70,3	810
Äthanol 100%ig	30,3	880	41,9	855	58,6	880
Äthanol 96%ig	47,3	870	47,2	855	46,6	890
Äthanol 50%ig	—	—	40,7	845	44,6	800
1-Propanol	47,3	795	43,9	775	51,1	720
1-Butanol	62,4	685	103,6	685	81,1	690
1-Pentanol	60,9	550	74,5	765	96,1	565
1-Hexanol	68,4	840	—	—	54,2	705
1-Heptanol	75,9	790	69,4	810	33,5	675
1-Octanol	—	—	65,7	745	—	—
1-Nonanol	—	—	69,8	560	34,4	610
2-Propanol	52,4	775	48,9	760	44,6	740
2-Butanol	—	—	50,9	805	44,4	815
2-Hexanol	—	—	70,8	800	49,9	645
2-Methyl-2-butanol	—	—	45,1	880	32,9	860
Äthylbutyläther	—	—	37,1	715	30,3	665
Dibutyläther	—	—	35,3	820	34,9	795
1,4-Dioxan	—	—	27,5	790	38,2	840
n-Heptan	—	—	32,2	830	51,6	850

rungen in der Lage der Temperaturmaxima (nach Waschen des Katalysators mit dem entsprechenden Lösungsmittel). Zum Unterschied von den Katalysatoren I und II wurde beim Katalysator III praktisch bei allen Bestimmungen in den Thermogrammen eine explosive Freisetzung von Wasserstoff (5–12 ml  $H_2/g$  Katalysator) im Temperaturgebiet 120–170°C registriert. Diese „Form“ des gebundenen Wasserstoffes wurde bereits in der früheren Arbeit<sup>8</sup> beobachtet und ihre Existenz dem Einfluß eines unpolaren Lösungsmittels zugeschrieben. Die angeführten Resultate deuten darauf hin, daß die Existenz dieser Wasserstoff-„Form“ eher von der Zusammensetzung der angewandten Legierung abhängt und eventuell auch von den Bedingungen ihrer Laugung. Die Auffindung einer direkten Beziehung zwischen der Hydriergeschwindigkeit und der Menge einer der „Formen“ des gebundenen Wasserstoffes (die durch die Temperatur des Desorptionsmaximums charakterisiert sind) gelang aber auch nicht in diesem Fall. Es erwies sich, daß bloß eine größere Menge an sorbiertem Wasserstoff nicht die höchste Aktivität des Raney-Nickels garantiert. Aus dem Vergleich der Daten in den Tabellen I und II geht hervor, daß umgekehrt z.B. bei einer Reihe primärer Alkohole die Aktivität des Raney-Nickels höher ist, wenn der Katalysator eine kleinere Wasserstoffmenge bindet. Dabei sind die Aktivitätsunterschiede wieder nicht den gefundenen Mengen an gebundenem Wasserstoff proportional. Dies gilt aber nicht für Lösungsmittel anderer chemischer Natur (Äther und n-Heptan), für die immer eine kleinere gebundene Wasserstoffmenge festgestellt wurde als bei Anwendung von Alkoholen.

Die Hydrierung in flüssiger Phase stellt ein Dreiphasensystem dar, in welchem die flüssige Phase (Lösungsmittel, Substrat, Produkt) in unmittelbarem Kontakt mit der festen Phase (Katalysator) ist. Dadurch, daß das Lösungsmittel sorbiert wird, kann es die Oberflächeneigenschaften des angewandten Katalysators wesentlich beeinflussen. Deshalb sind in diesem Zusammenhang auch die Werte des reversiblen Ausgangswasserstoffpotentials  $E$  des Raney-Nickels interessant, die in den einzelnen Lösungsmitteln gemessen wurden (die Angaben in Tabelle II sind Mittelwerte aus jeweils drei Messungen). Bei allen Katalysatoren wurden übereinstimmend in jenen Fällen niedrigere Ausgangspotentiale  $E$  festgestellt, bei denen auch die Hydrierung im gegebenen Lösungsmittel mit kleinerer Geschwindigkeit verläuft. Aber auch nicht einmal hier existiert eine eindeutige und direkte Abhängigkeit. In Übereinstimmung mit den bisherigen Vorstellungen<sup>1</sup> zeigen diese Befunde, daß das Lösungsmittel die Elektronendichte in den Oberflächenschichten der Kristallite des Raney-Nickels (die Struktur der elektrischen Doppelschicht) beeinflusst und sich so durch seine chemische Natur an der Ausbildung der aktiven Zentren beteiligt, die für die Aktivierung des molekularen Wasserstoffes und des Substrats unbedingt erforderlich sind.

Aus obigen Ausführungen geht hervor, daß es nicht möglich sein wird, das Studium des Einflusses des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der heterogenen katalytischen Hydrierung vom Studium des eigentlichen Hydrierungsmechanismus eines bestimmten Substrats zu trennen. Dabei wird es nötig sein auch die Oberflächen-

eigenschaften des Katalysators (die „Formen“ des gebundenen Wasserstoffes) zu berücksichtigen, die sich beim gleichen Katalysortyp in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen verändern können. Solang es nicht gelingt den eigentlichen Mechanismus der heterogenen katalytischen Hydrierung aufzuklären, wird es bloß möglich sein, die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels auf Grund qualitativer Gesichtspunkte vorzunehmen.

## LITERATUR

1. Sokolskij D. V.: *Gidrirovanie v Rastvorach*. Izd. Akad. Nauk KazSSR, Alma-Ata 1962.
2. Sokolskij D. V.: *Trudy Inst. Chim. Nauk Akad. KazSSR 17*, 138. Izd. Nauka, Alma-Ata 1967.
3. Antropov L. P., Počekajeva T. P.: *Ž. Fiz. Chim.* 27, 1710 (1953).
4. Volkova L. D., Sokolskij D. V.: *Trudy Inst. Chim. Nauk Akad. Nauk KazSSR 26*, 78. Izd. Nauka, Alma-Ata 1969.
5. Badenov E. B., Pak A. M., Sokolskij D. V.: *Izv. Akad. Nauk KazSSR, Ser. Chim.* 1970, 62.
6. Růžička V., Kopal J., Hanika J.: *Sborník vysoké školy chemicko-technologické, Prag C 15*, 5 (1970).
7. Zapletal V., Soukup J., Růžička V., Kolomazník K.: diese Zeitschrift 33, 2436 (1968).
8. Zapletal V., Kolomazník K., Soukup J., Růžička V.: *Chem. listy* 62, 210 (1968).
9. Zapletal V., Soukup J., Růžička V., Kolomazník K.: diese Zeitschrift 35, 598 (1970).
10. Kleinzeller A.: *Manometrické metody a jejich použití v biologii a biochemii*. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1964.
11. Soukup J., Zapletal V.: *Chem. listy* 62, 991 (1968).
12. Amis E. S.: *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms*. Academic Press, New York 1966.
13. Frejdlín L. Ch., Ziminova N. I.: *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1955, 649.
14. Osipov O. A., Minkin V. I., Kletenik J. B.: *Spravočnik po Dipolnym Momentam*. Izd. Rostov. Univ., Rostov 1961.
15. Landolt H., Börnstein R.: *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Teil II, S. 1038. Berlin 1926.
16. *International Critical Tables*, Teil VI, S. 73. London 1929.
17. *Spravočnik Chimika*, Teil I, S. 950. Izd. Chimija, Moskau 1966.

Übersetzt von M. Wichsová.