

DISPROPORTIONIERUNG VON DIÄTHYLAMIN IN GEGENWART VON KOBALT UND KUPFER

J. VOLF, J. PAŠEK und M. DURAJ

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

Eingegangen am 30. Dezember 1971

Es wurde die Kinetik der Diäthylamin-disproportionierung in Gegenwart eines Wasserstoff-Stickstoffgemisches im Temperaturbereich von 80–160°C in Gegenwart von metallischem Kobalt untersucht. In den gemessenen Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Diäthylamins wurde im Partialdruckbereich bis 10 Torr und Temperaturen um 140°C ein Reaktionsverlauf festgestellt, der auf eine über eins liegende Reaktionsordnung hindeutet. Bei der Untersuchung des Einflusses des Wasserstoffpartialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, das sich unabhängig vom Diäthylaminpartialdruck in Grenzen von 100–200 Torr bewegte. Des Weiteren wurde festgestellt, daß sich in Gegenwart von Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung erhöht. Die beobachteten Experimentalerscheinungen werden dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus gegenübergestellt und sie entsprechen gut der Erklärung, daß der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt entweder durch die Addition des Amins an Imin oder durch Zersetzung des Diaminoderivats gegeben ist. Bei der Untersuchung der Disproportionierung in Gegenwart von Kupfer, bei der keine Hydrogenolyse erfolgte, wurde eine analoge Abhängigkeit wie in der Gegenwart von Kobalt festgestellt.

Die industrielle Herstellung einer Reihe einfacherer aliphatischer und alicyclischer Amine beruht auf der Hydrierungsaminierung von Alkoholen und Carbonylverbindungen, ggf. auf der Nitrilhydrierung. Die entstandenen primären Amine können weiter in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren Disproportionierungsreaktionen unterliegen, die summarisch durch die Gleichungen (A)–(C) beschrieben werden können.



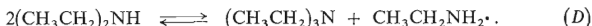
Der Detailverlauf dieser Reaktionen wurde bisher mit dem von Braun¹ vorgeschlagenen Iminmechanismus beschrieben.

Die direkte Untersuchung der Kinetik der Disproportionierung von Butylamin in Gegenwart eines Nickelkatalysators² und von Methylamin in Gegenwart von aufgedampftem Nickel³ führte die Autoren zur Schlußfolgerung, daß die den Verfahrensschritt bestimmende Geschwindigkeit durch eine bimolekulare Oberflächenreaktion gegeben ist. Aus der den Aziditätseinfluß des Katalysatorträgers auf das Entstehen sekundärer und tertiärer Amine behandelnden Experimental-

untersuchung kann der Schluß gezogen werden, daß der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt azidobasischen Charakter aufweist^{4,5}.

Die Disproportionierungsreaktionen sind reversibel und aus der Experimentaluntersuchung des komplexen chemischen Gleichgewichts der Hydrierungsaminierung von Alkoholen und Carbonylverbindungen wurden die thermodynamischen Daten der niedrigeren aliphatischen Amine berechnet⁶: Zur Erklärung des Verlaufs der Reaktion (C), bei der es sich um eine reversible Reaktion zum Entstehen tertiärer Amine bei der Nitrilhydrierung handelt und die experimentell beobachtet wurde⁷, kann der Braunsche Mechanismus nicht mit befriedigendem Ergebnis herangezogen werden.

Die vorliegende Arbeit, die an die vorangegangene Untersuchung der Aminadsorption in Gegenwart von Kobalt anknüpft⁸, beschäftigt sich mit der Kinetik und dem Mechanismus der Modellreaktion einer Diäthylamin-disproportionierung (D) in Gegenwart von Kobalt und Kupfer und mit der Messung der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit in dem Differential-Reaktor in einem Durchgang mit dem Ziel, zur Erklärung des Reaktionsverlaufs beizutragen:



EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Substanzen und Chemikalien. Diäthylamin wurde auf die Weise rektifiziert, daß der Triäthylamingehalt 0,05% nicht überstieg, Wasserstoff war elektrolytisch (Bitterfeld, DDR) und Stickstoff glühlampenrein (MCHZ, Ostrava). Das reine metallische Kobalt wurde nach einem früher⁸ angeführten Verfahren hergestellt. Der Kupferkatalysator wurde durch Kupfer(II)-oxidreduktion mittels Wasserstoffs bei 250°C gewonnen. Das erforderliche Kupfer(II)-oxid wurde durch Fällen von Kupfer(II)-nitrat in 10%igem NaOH in der Siedehitze hergestellt, wobei der gewonnene Niederschlag nach Waschen bei 250–300°C kalzinert wurde. Die spezifische Oberfläche des auf diese Weise hergestellten Katalysators betrug 8 m²/g. Des weiteren gelangte als Katalysator Kupfer auf Kieselgur (Fa. Usines des Melle) mit einem Kupfergehalt von 41,9% (spezifische Oberfläche 12 m²/g Cu, gemessen durch Chemosorption mit N₂O, siehe⁹) zur Anwendung.

Apparatur. Die laufend verwendete Apparatur für die Untersuchung der Kinetik mittels der Differential-Reaktormethode bei nur einem Durchgang wurde beim Reaktorausgang mittels eines Sechswegdosierhahns mit einem Gaschromatographen eigener Konstruktion mit Flammenionisationsdetektor verbunden. Als stationäre Phase diente Triäthanolamin, in den Reaktionsprodukten wurde lediglich Triäthylamin und Äthan bestimmt. Die Eichung des Chromatographen wurde durch Einspritzen einer Standardsubstanz von bekannter Zusammensetzung in den Reaktor zu Beginn und am Ende einer jeden Meßserie vorgenommen. Die Reaktion wurde in der Atmosphäre von Wasserstoff und Stickstoff durchgeführt. Diäthylamin wurde mit Hilfe eines Lineardosierapparats in Teilmengen zugegeben, wobei infolge der sehr niedrigen Partialdrücke des Diäthylamins die Tensionstechnik herangezogen wurde. Die Katalysatoraktivität wurde während der Messung durch Messen der Reaktionsgeschwindigkeit beim Diäthylaminpartialdruck von 69 Torr durchlaufend kontrolliert.

ERGEBNISSE

Durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung bei verschiedener Katalysatorkörnung wurde kein Einfluß der Innendiffusion festgestellt und durch Änderung der linearen Strömungsgeschwindigkeit wurde bestätigt, daß der Reaktor differential arbeitet. Sämtliche Messungen wurden dann bei einer Katalysatorkörnung von 0,4–0,6 mm und bei einem Gesamtgasdurchgang durch den Reaktor von 20 l h^{-1} durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung ist in mmol Triäthylamin $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, für die Hydrogenolyse in mmol Äthan $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ angegeben.

Disproportionierung von Diäthylamin in Gegenwart von Kobalt. Die den Einfluß des Diäthylaminpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit verfolgende Messung wurde bei einem konstanten Wasserstoffpartialdruck von 200 Torr durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und 2 angeführt. Im Bereich höherer Partialdrücke wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, im Bereich der Partialdrücke bis 10 Torr erfolgt bei Temperaturanstieg Änderung des Charakters der Abhängigkeit und des Absinkens der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur (Abb. 2). Bei Temperaturen, höher als 120°C , war die Disproportionierung von einer Hydrogenolyse unter Äthanbildung begleitet. Diese Reaktion war bei den untersuchten Bedingungen vom Diäthylaminpartialdruck unabhängig (Abb. 3). Das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung mit steigender

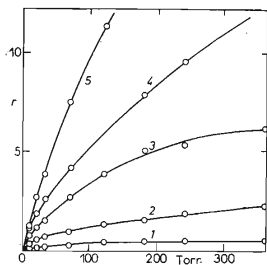


ABB. 1

Abhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck
1 80°C , 2 100°C , 3 120°C , 4 140°C , 5 150°C .

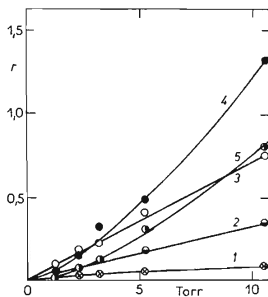


ABB. 2

Abhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck
1 80°C , 2 100°C , 3 120°C , 4 150°C , 5 160°C .

Temperatur bei sehr niedrigen Diäthylaminpartialdrücken erwies sich als eine für uns interessante Feststellung, weshalb die Messung des Temperatureinflusses bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 10,5 Torr durchgeführt wurde (Abb. 4). Wie festgestellt wurde, durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit bei 140–150°C ein Maximum, bei Temperaturerhöhung auf 160°C erfolgte Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit, die nach wiederholtem Temperaturabsinken stieg, jedoch die ursprünglich gemessenen Werte nicht mehr erreichte. Das Maximum wird offensichtlich direkt durch die Eigenschaften der katalytischen Reaktion verursacht, im gewissen Maß nimmt am Maximum auch die Desaktivierung des Katalysators teil.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 5, 7, 10, 29, 174 und 280 Torr wurde das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, das sich bei allen verwendeten Diäthylaminpartialdrücken in Grenzen des Wasserstoffpartialdrucks von 100–200 Torr bewegte (Abb. 5). Mit Temperaturanstieg verschob sich dieses Maximum zu den höheren Werten des Wasserstoffpartialdrucks hin (Abb. 6). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung wurde auch in Gegenwart von Wasser beeinflusst, wobei eine beträchtliche Erhöhung der Disproportionierung erfolgte (Abb. 7, Tab. I). Bei der Analyse der Reaktionsprodukte wurde im Rahmen der Untersuchung des Wassereinflusses im Reaktionsgemisch kein Äthanol festgestellt.

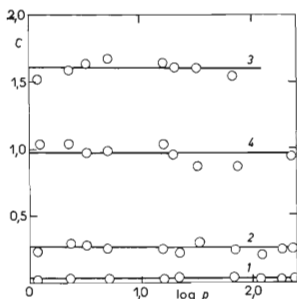


ABB. 3

Abhängigkeit der Hydrogenolysegeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck bei konstantem Wasserstoffpartialdruck von 200 Torr
1 120°C, 2 140°C, 3 160°C, 4 150°C.

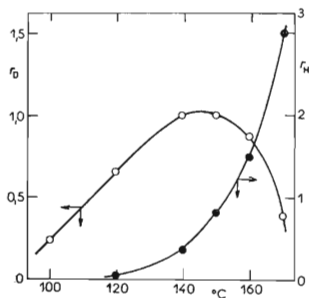


ABB. 4

Abhängigkeit der bei der Disproportionierung (r_D) und Hydrogenolyse (r_H) des Diäthylamins herrschenden Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 10 Torr; Wasserstoffpartialdruck 200 Torr

Disproportionierung des Diäthylamins in Gegenwart von Kupfer. Zweck der Disproportionierungsmessungen in Gegenwart von Kupfer war die Bestätigung einiger, in Gegenwart von Kobalt beobachteten Experimentalerscheinungen unter Bedingungen, bei denen Diäthylaminhydrogenolyse nicht erfolgt, wobei der Verlauf der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck auf eine über eins liegende Reaktionsordnung und ein Maximum der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur hindeutet. Die von der Reaktion in Gegenwart von Kupferkatalysatoren stammenden Meßergebnisse wiesen im Gegensatz zu den mit Kobalt katalysierten nur eine geringe Reproduzierbarkeit auf. Zu Beginn einer jeden Messung erfolgte ein rapides Absinken der Aktivität, die nach 4–5 Stunden ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Wertes erreichte. Die Messungen wurden erst nach diesem rapiden Absinken durchgeführt, wo bereits eine lineare Aktivitätsänderung mit der Zeit und damit die Korrekionsmöglichkeit der gewonnenen Ergebnisse vorausgesetzt werden konnte. Das Verhalten des Kupferkatalysators bei der Diäthylaminisproportionierung war qualitativ analog dem bei Verwendung eines Kobaltkatalysators. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck weist im gesamten Bereich der untersuchten Partialdrücke eine höhere Ordnung als eins auf (Abb. 8). Bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Diäthylaminpartialdruck wurde das Maximum bei 240°C festgestellt. Ebenso wie beim Kobalt war das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht vollkommen reversibel. Bei der

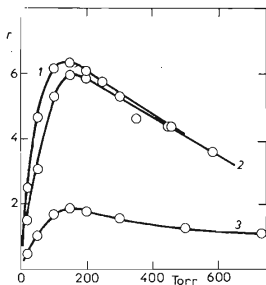


ABB. 5

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck für verschiedene Werte des Diäthylaminpartialdrucks bei 120°C

1 280 Torr, 2 174 Torr, 3 29 Torr.

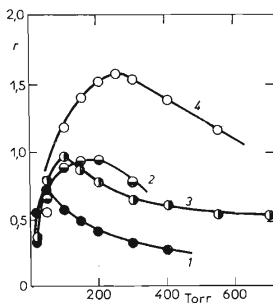


ABB. 6

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 10 Torr

● 100°C, ● 120°C, ● 120°C, ○ 140°C.

bei einer Temperatur von 180°C und einem Diäthylaminpartialdruck von 12 Torr durchgeführten Messung des Einflusses des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Sinken des Wasserstoffpartialdrucks festgestellt. Bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 107 Torr wurde das Maximum beim Wasserstoffpartialdruck von 100 Torr festgestellt. In Gegenwart von Wasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst und bei der Analyse wurde festgestellt, daß bei allen Messungen in Gegenwart des Kupferkatalysators keine Diäthylaminhydrogenolyse erfolgte.

Durch den bei 160°C, einem Diäthylaminpartialdruck von 67 Torr und einem Wasserstoffpartialdruck von 200 Torr durchgeführten Vergleich der Reaktions-

TABELLE I

Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 107 Torr und bei der Temperatur von 140°C

Wasserpartialdruck	0	25	0	25
Wasserstoffpartialdruck	100	100	50	50
Reaktionsgeschwindigkeit	6,25	9,42	1,93	2,95

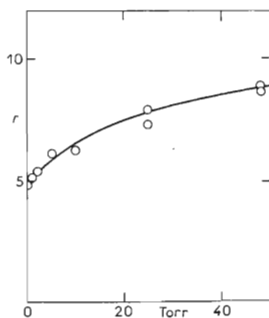


ABB. 7

Einfluß des Wasserpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung bei konstantem Diäthylaminpartialdruck von 111 Torr, Wasserstoffpartialdruck 200 Torr, Temperatur 120°C

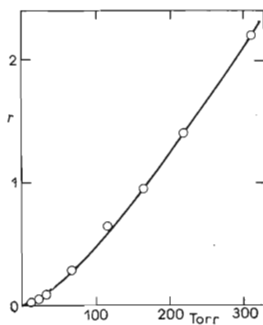


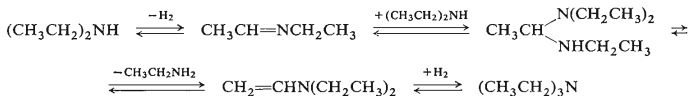
ABB. 8

Abhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck bei 240°C und Wasserstoffpartialdruck von 200 Torr in Gegenwart von Kupfer

geschwindigkeit der Disproportionierung in Gegenwart von reinem Kupfer und von Kupfer auf Kieselgur wurde festgestellt, daß die auf die Oberflächeneinheit von reinem metallischen Kupfer bezogene Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart des Kupfer-Kieselgurkatalysators 128mal höher ist als in Gegenwart von reinem Kupfer.

DISKUSSION

Brauns Imin-Mechanismus kann im Prinzip auch bei der Diäthylaminidisproportionierung zur Anwendung gelangen. Die in diesem Mechanismus in Betracht gezogene einstufige hydrogenolytische Zersetzung des monotopischen Diaminoderivats zu Trialkylamin und Ammoniak ist, insbesondere in Richtung der reversiblen Reaktion, jedoch kaum wahrscheinlich. In Übereinstimmung mit den Angaben hinsichtlich des Verhaltens monotopischer Diaminoderivate kann mit großer Wahrscheinlichkeit behauptet werden, daß zuerst Zersetzung des Diaminoderivats zu Ammoniak und Enamin erfolgt, das in einer weiteren Stufe zu Trialkylamin hydriert wird. Verläuft die Disproportionierung nach Schema 1, so wird sie aus folgenden Oberflächenfolgen gebildet:



SCHEMA 1

I Diäthylaminadsorption, II Diäthylaminhydrierung zu Imin, III Diäthylaminaddition zu Imin, IV Zersetzung des Diaminoderivats zu Enamin, V Enaminhydrierung, VI Desorption der Reaktionsprodukte. Bei der Überlegung hinsichtlich der Geschwindigkeit der einzelnen Stufen kann auf Grund der Sorptionsmessungen⁸ die Adsorption des Diäthylamins und die Desorption der Reaktionsprodukte als die die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgänge ausgeschlossen werden.

Zur Beurteilung, welche der vier verbleibenden Oberflächenreaktionen bezüglich der endgültigen Disproportionierungsgeschwindigkeit entscheiden werden, sind im weiteren einige unsere Versuchsergebnisse, bzw. Literaturangaben zusammengefaßt. a) Verwendung des Kobaltkatalysators an irgendeinem sauren Träger verursacht Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Entstehen sekundärer und tertiärer Amine. b) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Diäthylaminidisproportionierung vom Aminpartialdruck ist im Bereich niedrigerer Partialdrücke und Temperaturen bis 140°C geradlinig, bei höheren Temperaturen nimmt sie einen parabolischen Verlauf mit einem Wendepunkt an. c) Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck durchläuft ein Maximum. Bei 120°C entspricht die Lage dieses Maximums dem Wasserstoffpartialdruck von

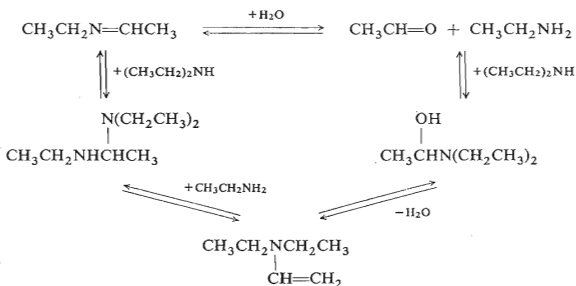
100–120 Torr und seine Abhängigkeit vom Diäthylaminpartialdruck wurde nicht festgestellt. Mit Temperaturanstieg erfolgt Verschiebung des Maximums zu den höheren Werten des Wasserstoffpartialdrucks hin. *d*) Die Gegenwart von Wasser im Reaktionsgemisch verursacht Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die oben angeführten Erkenntnisse können folgendermaßen erläutert werden. *a*) Von der Reihe der angeführten Folgevorgänge hat am ehesten die Addition desamins an Imin und die Zersetzung des Diaminderivats azidobasischen Charakter. Weniger wahrscheinlich ist, daß die Diäthylamindehydrierung oder die Enaminhydrierung von der Azidität des Katalysators beeinflusst wird. *b*) Der parabolische Verlauf der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck deutet darauf hin, daß im die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt Interaktion zweier Moleküle erfolgt oder, daß der die Geschwindigkeit bestimmende Vorgang von dieser Interaktion beeinflusst wird. Dem entspricht die Addition desamins zum Imin, bei der es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt, aber auch die Zersetzung des Additionsproduktes und die Enaminhydrierung, da die Oberflächenkonzentration des Diaminderivats und des Enamins durch das Gleichgewicht vom Quadrat des Diäthylaminpartialdrucks abhängig ist. *c*) Der Einfluß des Wasserstoffs und das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit deuten auch auf die Interaktion zweier Moleküle in dem die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgang hin. Wenn es sich bei diesem Vorgang um die Addition desamins zum Imin handelt und sowohl das Amin als auch das Imin an der Oberfläche absorbiert werden, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem bestimmten Optimalverhältnis der Aminoberflächen- und Iminoberflächenkonzentration maximal. Da sich der Wasserstoffpartialdruck im Gleichgewicht der Dehydrierung des Diäthylamins zu Imin geltend macht, beeinflusst er das Verhältnis der Oberflächenkonzentration dieser Substanzen und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Dem Wasserstoffpartialdruck, bei dem das Verhältnis der Amin- und Iminoberflächenkonzentrationen optimal ist, entspricht dann das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck. Die Verschiebung des Maximums mit der Temperatur zu den höheren Werten des Wasserstoffpartialdrucks hin steht in Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Dehydrierung. Der gleiche Fall tritt ein, wenn der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt in der Zersetzung des Diaminoderivats zu suchen ist, dessen Konzentration gleichfalls durch das Gleichgewicht vom Wasserstoffpartialdruck abhängig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim optimalen Verhältnis der Amin- und Iminoberflächenkonzentration dann wiederum maximal. *d*) Die durch die Gegenwart von Wasser im Reaktionsgemisch verursachte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann mit der Möglichkeit einer Nebenreaktion erklärt werden, welche den die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgang umgeht, wobei diese Nebenreaktion schneller verläuft. Durch die Reaktion des Wassers mit Imin kann bekanntlich Aldehyd und primäres Amin entstehen. In diesem Reaktionschritt ist das Gegenteil der Bildung der Schiffischen

Base zu erblicken. Der Aldehyd muß weiter mit Diäthylamin unter Entstehen einer Aminohydroxyverbindung reagieren, durch deren Dehydratisierung gleichfalls Enamin entstehen kann. Unter der Voraussetzung, daß der Einfluß des Wassers mit diesem Mechanismus erklärt werden kann, ist dann offensichtlich, daß es sich bei dem die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgang nicht um die Diäthylamindehydrierung und die Enaminhydrierung handeln kann.

Der Einfluß der Azidität des Katalysators, das Maximum der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck, der Einfluß des Wassers und der parabolische Verlauf der Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck entsprechen gut der Annahme, daß es sich bei dem die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt um die Addition des Amins zum Imin oder um den Zerfall des Diaminoderivats handeln kann.

Die vorangehende Erklärung ist nicht die einzige und die Experimentalerscheinung kann auch auf andere Weise erklärt werden. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck kann auch durch die Änderung des die Geschwindigkeit bestimmenden Schritts gegeben sein. Im Bereich der niedrigen Wasserstoffpartialdrücke könnte als langsamster Vorgang die Enaminhydrierung aufgefaßt werden, deren Geschwindigkeit mit wachsendem Wasserstoffdruck wächst. Bei höheren Wasserstoffdrücken könnte dann die Geschwindigkeit der Enaminhydrierung so hoch sein, daß zum langsamsten Vorgang ein anderer Schritt eintreten würde, dessen Geschwindigkeit mit wachsendem Wasserstoffdruck sänke. Einer solchen sinkenden Abhängigkeit entspräche die Amindehydrierung zu Imin, ggf. die Addition des Amins zum Imin oder die Zersetzung des Diaminoderivats, die mittels des Gleichgewichts vom Wasserstoff beeinflußt werden könnten. Unter Voraussetzung der Änderung des die Geschwindigkeit bestimmenden Schrittes sollte sich im Bereich des Geschwindigkeitsanwachsens mit wachsendem Wasserstoffpartialdruck der Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Ena-



SCHEMA 2

minhydrierung) nicht geltend machen, insofern zur Erklärung des Wassereinflusses das Schema 2 herangezogen wird. Die durchgeführten Experimente (Tab. I) schließen diese Möglichkeit, das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck zu erklären, aus.

Die Existenz der Diäthylaminhydrogenolyse in Gegenwart von Kobalt, die parallel mit der Hauptreaktion erfolgte und deren Geschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck unabhängig war, deutet darauf hin, daß die Kobaltoberfläche mit Rücksicht auf die Aminadsorption ziemlich nichthomogen ist. Interessant ist das Auftreten des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich niedriger Diäthylaminpartialdrücke, die bei der Gegenüberstellung mit den Untersuchungsergebnissen der Aminadsorption in Gegenwart von Kobalt mit dem hohen Wert der Adsorptionswärme erklärt werden können. Ist die Aktivierungsenergie des die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgangs niedriger als die Summe der Adsorptionswärmen der reagierenden Moleküle, ist die scheinbare resultierende Aktivierungsenergie der Reaktion bei niedrigem Oberflächenbelag negativ. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist analog dem beobachteten Maximum bei der Wärmedesorption, wo auf die Desorptionsgeschwindigkeit die Vorgänge mit entgegengesetzter Temperaturabhängigkeit ebenso Einfluß hatten. Wie aus der kinetischen Untersuchung gleichfalls hervorgeht, ist ein Teil des Diäthylamins zufolge der Dehydrierung in Form des Imins an der Kobaltoberfläche sorbiert und es bietet sich hier die Erklärung an, daß der beobachtete stärkere Adsorptionstyp⁸ mit dieser Tatsache in Zusammenhang stehen könnte.

Die bei den Messungen in Gegenwart des Kupferkatalysators gewonnenen Versuchsergebnisse haben mit denen in Gegenwart von Kobalt vieles gemeinsam. Der Verlauf der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Diäthylaminpartialdruck deutet in diesem Fall gleichfalls darauf hin, daß sich die Interaktion zweier Moleküle an dem die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt beteiligt. Um die Existenz des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck festzustellen, kann die gleiche Erklärung wie beim Kobalt herangezogen werden. Die Tatsache, daß das Maximum nicht bei allen Experimenten festgestellt wurde, kann mit anderen Verhältnissen zwischen den Adsorptionskoeffizienten der beteiligten Substanzen erklärt werden. An dem die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt dürfte sich aller Voraussicht nach die Interaktion zweier Moleküle beteiligen, eine Voraussetzung, die ebenfalls durch Addition desamins zum Imin oder durch Zersetzung des Diaminoderivats verursacht werden kann und der auch der Einfluß des Kieselgurs als saurer Träger auf die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht.

LITERATUR

1. Braun J. von, Blessing G., Zobel F.: Ber. 56, 1988 (1923).
2. Saunders L. M.: *Dissertation*. University of Pittsburgh, Dis. Abstr. 25, 6464 (1965).
3. Anderson J. R., Clark N. J.: J. Catalysis 5, 250 (1966).
4. Lazaris A. J., Zilberman E. N.: Ž. Příkl. Chim. 38, 1097 (1965).
5. Pašek J., Dvořák B., Pexidr V.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Praha, organická chemie a technologie C 8, 33 (1966).
6. Pašek J., Richter P., Volf J., Matouš M., Kondelík P.: Chem. průmysl 21, 491 (1971).
7. Aonuma T., Daigaku T. K.: Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1924 (1962).
8. Volf J., Pašek J.: diese Zeitschrift 45, 3519 (1970).
9. Dvořák B., Pašek J.: J. Catalysis 18, 108 (1970).

Übersetzt von K. Grundfest.