

Mechanismus der Äthylenhydrierung an Metallkontakten

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

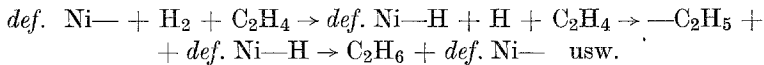
(Eingegangen am 4. November 1964)

Wiewohl die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen besonders in praktischer Hinsicht von Bedeutung ist, hat die theoretische Behandlung dieses Vorganges nicht minder großes Interesse. Für diese Arbeiten bildet die katalytische Hydrierung des Äthylens sozusagen die Grundlage, da es sich solchenfalls um die einfachste Olefin-Hydrierungsreaktion handelt. Dennoch bietet die nähere Bearbeitung dieser scheinbar unkomplizierten Umsetzung, die gemäß der Bruttogleichung $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ erfolgt, nicht geringe Schwierigkeiten, falls man auf den Mechanismus der genannten Modellreaktion zu sprechen kommt. Wenn die verschiedenen hierzu geäußerten Ansichten auseinander gehen¹, so hat das seinen Grund darin, daß der metallische Kontakt inhomogen ist, was auch zu einer inhomogenen katalytischen Reaktion Anlaß gibt. Nach einer vom Verf. angegebenen Theorie² ist die Metalloberfläche stets dualistisch, indem sie über donatorelektronische (*don.*) und defekt-elektronische (*def.*)-Zentren verfügt, deren Quantität bei den unedlen Metallen weit nach *don.*, bei den edlen Metallen hingegen weit nach *def.* verschoben ist. Wichtig ist vor allem, daß man die Substratmolekeln hinsichtlich ihrer latent kationischen oder anionischen Eigenschaften beurteilt. Dann ergeben sich sofort Möglichkeiten für die Deutung ihrer

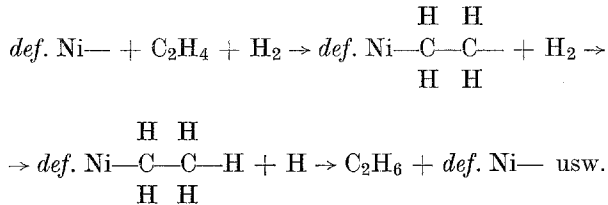
¹ *I. Horiuti* und *M. Polanyi*, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1164 (1934); *S. I. Jelowitsch*, *J. fisitsch. Chim.* [USSR] **14**, 1176 (1940); *G. H. Twigg*, *Disc. Faraday Soc.* **8**, 152 (1950); *O. Beek*, *ibid.* **8**, 118 (1950); *K. J. Leidler*, *ibid.* **8**, 47 (1950).

² *A. Krause*, *Österr. Chemiker-Ztg.* **64**, 142 (1963); *Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* **37**, 1051 (1963).

Chemisorption, die entweder an den latent kationischen *don.*-Stellen oder an den latent anionischen *def.*-Stellen der Katalysatoroberfläche erfolgen muß. Für die Chemisorption des Wasserstoffes sind demnach die *def.*-Zentren zuständig, und gleiches gilt auch für das Äthylen, da letzteres latent kationisch ist. So könnten also beide Substratpartner an benachbarten *def.*-Bezirken zugleich chemisorbiert werden und anschließend miteinander reagieren. Wenn aber der Primärschritt beim Wasserstoff liegt, der demzufolge sämtliche *def.*-Zentren in Anspruch nehmen würde, so wäre kein Platz mehr für die Chemisorption des Äthylens vorhanden. Dessen ungeachtet kann aber der zuvor aktivierte Wasserstoff die aufprallenden C_2H_4 -Molekeln reduzieren, wobei zunächst C_2H_5 -Radikale auftreten dürften, die den an der Metalloberfläche verbliebenen atomaren Wasserstoff aufnehmen. Man vergleiche hierzu die folgenden Gleichungen, die den betr. Vorgang unter Zuhilfenahme eines Nickelkatalysators schildern:



Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Ni-Oberfläche vollständig mit C_2H_4 im Primärschritt belegt wird, da dann sämtliche *def.*-Zentren besetzt sind und die Aktivierung des Wasserstoffes verhindert wird. Unter diesen Umständen geht der Hydrierungsvorgang langsamer vor sich, obschon auch hier die für die Umsetzung notwendigen Voraussetzungen nicht fehlen. Das ist so zu verstehen, daß das chemisorbierte Äthylen aktiviert (radikalisch) wird, wonach es für den Wasserstoff aufnahmefähig ist. Folgende Gleichung gibt darüber Auskunft:



Dieser Vorgang könnte eventuell zu einer Kette führen.

Unter den letztgenannten Versuchsbedingungen wäre ferner noch eine Polymerisation des C_2H_4 an den *def.*-Ni-Zentren nicht ausgeschlossen. Die Länge der betr. C-Kette wird aber dadurch begrenzt, daß mit dem Wachstum derselben ihre latent kationischen Eigenschaften im Vergleich mit dem ursprünglichen Äthylen mehr und mehr abnehmen, so daß sie schließlich vom anionischen *def.*-Ni-Radikal desorbiert wird, wonach möglicherweise eine hydrierende Crackung unter Äthanbildung einsetzt.

Das hier entworfene Bild der Äthylenhydrierung ist zwar im einzelnen recht kompliziert, doch stimmt es mit den von anderer Seite auf Grund umfangreicher experimenteller Ergebnisse geäußerten Vermutungen³ prinzipiell überein. Hinzu kommt, daß der Mechanismus katalytischer Reaktionen in Gestalt normaler Gleichungen entwickelt wurde, was für den Chemiker immerhin ein beachtlicher Vorteil ist.

Weitere Mechanismen katalytischer Reaktionen werden bearbeitet.

³ Vgl. *G. M. Schwab*, Handb. Katalyse V. 2, 246 ff., Wien 1957.