

## Mechanismus der katalytischen Dehydrierung und Dehydratisierung der Ameisensäure an Oxid- und Metallkatalysatoren

(Kurze Mitteilung)

Von

**Alfons Krause**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 7. Februar 1968)

Die genannten Reaktionen, die man oft als Testreaktionen in der Katalyse verwendet, werden sowohl an oxidischen als auch an metallischen Katalysatoren ausgelöst<sup>1</sup>. Metallkatalysatoren fördern besonders die Dehydrierung der Ameisensäure, worüber umfangreiche Untersuchungen von *Rienäcker* und Mitarbeitern<sup>2</sup> vorliegen. An Oxidkatalysatoren erkennt man deutlicher beide Reaktionen (s. oben), wobei offenbar die jeweilige Versuchstemperatur der einen oder der anderen den Vorrang geben dürfte.

Unter den oxidischen Katalysatoren wurden u. a. SiO<sub>2</sub>-haltige Stoffe, wie Glas oder Silikagel verwendet. Die Vorgänge sind hier recht kompliziert. So können nach *Schwab* und *Schwab—Agallidis*<sup>3</sup> anfangs beide Reaktionen stattfinden, doch fällt die Dehydratation bald auf kleine Geschwindigkeiten ab. An Silikagel macht sich die Dehydrierung erst oberhalb 300° bemerkbar<sup>4</sup>.

Zunächst könnten die aktiven Zentren des SiO<sub>2</sub>-haltigen Katalysators durch die Ameisensäure blockiert werden, was durch jede Säure bzw.

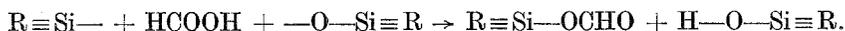
<sup>1</sup> Vgl. *G. M. Schwabs* Handb. Katalyse V, 328 ff., Wien: Springer-Verlag 1957.

<sup>2</sup> Vgl. *G. Rienäcker, H. Bremer* und *S. Unger*, Naturwiss. **39**, 259 (1952) und frühere Arbeiten.

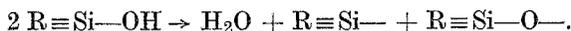
<sup>3</sup> *G. M. Schwab* und *E. Schwab-Agallidis*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1228 (1943).

<sup>4</sup> *L. Ch. Freidlin* und *A. M. Lewit*, J. allgem. Chem. U.S.S.R. **21**, (83), 1255 (1951).

ihre  $H^+$ -Ionen und die betr. Anionen geschehen kann<sup>5</sup>. Da die aktiven Zentren dieser Katalysatoren aus Donorradikalen  $R\equiv Si-$  und defekt-elektronischen Akzeptorradikalen  $R\equiv Si-O-$  bestehen<sup>6</sup>; läßt sich, da erstere latent kationisch und letztere latent anionisch sind, die erwähnte Blockierung durch folgende Gleichung wiedergeben ( $R$  ist das am Gitter hängende Radikal):



Die letztgenannte Verbindung hat eine OH-Gruppe, deren katalytische Bedeutung hier aber nicht recht zu erkennen ist, womit zugleich die gegenteilige *Euckensche* Auffassung<sup>7</sup>, die inzwischen durch die Radikaltheorie abgelöst wurde<sup>6</sup>, nicht mehr diskutiert zu werden braucht<sup>1</sup>. Tatsächlich entstehen auch diesmal wieder Radikale, da die Versuchstemperatur ausreicht, um  $R\equiv Si-O-H$  zu entwässern, wobei die  $H_2O$ -Molekel unter Beteiligung des Oxid-( $SiO_2$ -)Sauerstoffes entsteht:



Es erfolgt wohl die Rückbildung der letztgenannten Radikale, jedoch in verminderter Anzahl, da gleichzeitig auch neue  $R\equiv Si-$ Donatorradikale auftreten, so daß der  $SiO_2$ -Katalysator O-ärmer wird. Dieser ist naturgemäß bestrebt, sein früheres Gleichgewicht wiederherzustellen und sich demgemäß oxydativ aufzuwerten, wofür der benötigte Sauerstoff vom  $R\equiv Si-OCHO$  (s. oben) nach Zurücklassung von  $R\equiv Si-O-H$  und  $CO$  abgezweigt wird. Man hat es also, da  $CO$  entsteht, letzten Endes mit der Dehydratation der Ameisensäure zu tun, die natürlich auch viel einfacher und direkt an den Radikalpaaren des Katalysators erfolgen kann. Da  $R\equiv Si-$  für eine OH-Gruppe und  $R\equiv Si-O-$  für ein H-Atom (von der  $HCOOH$ ) aufnahmefähig sind, so wird OH mit H zusammen als  $H_2O$ -Molekel bei der vorliegenden Versuchstemperatur freigemacht, wobei der Oxidsauerstoff der Katalysatoroberfläche gegebenenfalls beteiligt sein kann. Man vergleiche hierzu ähnliche, bereits früher angegebene Mechanismen mit den entsprechenden Gleichungen<sup>6</sup>.

Die Dehydratation gerät etwas ins Hintertreffen, wenn von den zu ihrer Auslösung erforderlichen Radikalpaaren die  $R\equiv Si-O$ -Akzeptorradikale infolge Dehydrierung der Ameisensäure in Anspruch genommen werden:



Daraus, daß anschließend das  $R\equiv Si-OH$  unter Radikalbildung Wasser abspaltet (s. oben), folgt, daß an Oxidkatalysatoren auch die Dehy-

<sup>5</sup> A. Krause und T. Weimann, Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 163 (1967).

<sup>6</sup> A. Krause, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

<sup>7</sup> A. Eucken, Naturwiss. **36**, 48, 74 (1949).

drierung mit einer Wasserbildung Hand in Hand gehen kann, ohne daß eine typische Dehydratation der Ameisensäure vorliegt.

An metallischen Katalysatoren kann die Ameisensäure ebenfalls dehydriert und dehydratisiert werden. Nur muß man hier zwischen edlen und unedlen Metallen unterscheiden. Da z. B. Platin, ein ausgesprochenes Edelmetall, überwiegend defektelektronische (latent anionische) (*def.*)- und nur wenige donatorelektronische (latent kationische) (*don.*)-Zentren besitzt<sup>8</sup>, läßt sich eine größere Zahl von *don.*- und *def.*-Radikalpaaren für die Dehydratation eben nicht aufbringen, so daß solchenfalls die Dehydrierung in den Vordergrund rückt. Anders ist die Sachlage beim Nickel, das zwar mehr *don.*- als *def.*-Zentren, beide jedoch in genügender Anzahl hat. Unter diesen Umständen ist eine Dehydratation der Ameisensäure nicht von der Hand zu weisen. Was ihre Dehydrierung anbetrifft, so ist im Prinzip eine donator- und eine akzeptorkatalytische Reaktion möglich<sup>9</sup>, wobei die letztere, da mehr *don.*- als *def.*-Zentren vorhanden sind, den Vorrang hat. Man erkennt hier das für katalytische Vorgänge charakteristische mesomere Elektronenspiel<sup>10</sup>:  $2don \cdot Ni- + 2HCOOH \rightarrow CO_2 + 2don \cdot Ni+2H^- + HCOOH \rightarrow 2H_2 + 2CO_2 + 2don \cdot Ni-$  usw. Über die donator-katalytische Reaktion geben folgende Gleichungen Auskunft:  $2def \cdot Ni- + HCOOH \rightarrow CO_2 + 2def \cdot Ni-H \rightarrow H_2 + CO_2 + 2def \cdot Ni-$  usw.

<sup>8</sup> A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 142 (1963); Mh. Chem. **96**, 1134 (1965).

<sup>9</sup> Vgl. G. Rienäcker und N. Hansen, Z. anorg. allgem. Chem. **285**, 283 (1956); A. Krause, ibid. **299**, 151 (1959); G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc. **42**, 689 (1946); D. A. Dowden und P. W. Reynolds, Discuss. Faraday Soc. **8**, 166 (1950).

<sup>10</sup> A. Krause, Med. Mschr. **22**, 104 (1968); Chemiker-Ztg., im Druck.