

Katalytischer Wasserstoffaustausch des Äthans am Nickelkatalysator

Von

L. Guenzi, K. M. Sharan** und P. Tétényi*

Aus dem Isotopeninstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Budapest, Ungarn

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1970)

Der Wasserstoffaustausch zwischen Äthan und Deuterium bzw. Tritium wird an Nickelpulver als Katalysator untersucht. Die auf Wasserstoff bezogene Reaktionsordnung nimmt im Temperaturgebiet 147—323° C zu, während die in bezug auf Äthan sich konträr verändert. Auch die Aktivierungsenergie nimmt ein wenig ab. Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Deuterium zeigen, daß die Hauptprodukte des Austausches Äthan-d₂ und Äthan-d₆ sind. Das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten der Bildung beider Produkte hängt von der Katalysatoraktivität und der Temperatur ab. Auf Grund des Vergleichs dieser Ergebnisse mit denen des Methanaustausches kann der große Unterschied im Verhalten beider Stoffe durch die Verschiedenheit der Adsorptionsmechanismen erklärt werden.

Catalytic Hydrogen Exchange Reaction of Ethane over a Ni Catalyst

The hydrogen exchange between ethane and deuterium as well as tritium has been investigated over nickel powder catalyst. In the temperature range from 147 to 323° C the order of reaction with respect to hydrogen increases whereas for ethane the reverse is observed. The activation energy also decreases slightly. The study with deuterium showed that the main products of exchange were ethane-d₂ and ethane-d₆. The ratio of the initial rater of formation of these products depended on the catalyst activity and the temperature. By comparing these results with those of methane exchange the large difference in behaviour between methane and ethane can be ascribed to the difference in adsorption mechanism.

Einleitung

Die katalytische Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffen und einem Metallkatalysator ist eines der wichtigsten Probleme auf dem

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Beurlaubt vom Indian Institute of Petroleum, Dehra Duh, Indien.

Gebiet der katalytischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen. Durch die Verwendung von stabilen und radioaktiven Isotopen des Wasserstoffs kann man wertvolle Aufschlüsse über diese Vorgänge erhalten. In Fortsetzung jahrelanger Arbeit in unserem Labor befaßt sich die vorliegende Abhandlung mit dem Austausch der Wasserstoffatome im Äthanmolekül.

Bisher ist dieser Kohlenwasserstoff noch nicht oft untersucht worden. *Thompson, Turkevich* und *Irsa*¹ untersuchten die katalytische Austauschreaktion des Äthans mit Deuterium an einem Cobalt-Thoriumoxidkatalysator und fanden als Hauptprodukte Äthan-d₂ und Äthan-d₆. Später untersuchte *Kemball*² diese Reaktion an einer Reihe von Übergangsmetallfilmen. Das Verhalten dieser Filme unterschied sich von dem des Cobalt-Thoriumkatalysators in der Verteilung der deuterierten Species. Das Maximum lag nicht bei Äthan-d₂, sondern bei Äthan-d₁ und in einigen Fällen bei Äthan-d₂. *Kemball* meinte, zwei verschiedene Vorgänge seien für dieses Verhalten verantwortlich, und zwar einfacher Austausch und multipler Austausch. *Kemball* versuchte diese experimentelle Verteilung zu erklären, indem er einen Wahrscheinlichkeitsfaktor *P* einführte, wobei er voraussetzte, daß sich auf der Oberfläche nur Äthyl- und Äthylradikale befinden. In einigen Fällen ergab ein einziger Wert von *P* brauchbare theoretische Verteilungen, bei anderen Metallen jedoch ergab erst eine Kombination verschiedener *P*-Werte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

An Oxidkatalysatoren wie Aluminiumoxid³ und Chromoxid⁴ scheint der Mechanismus ein einfacher Austausch zu sein. Während jedes Adsorptionsschrittes kann nur ein Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffmoleküls ausgetauscht werden und hochdeuterierte Species entstehen also durch Readsorptionsprozesse. Dies ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten von Metallkatalysatoren und Oxidkatalysatoren und er dürfte vielleicht durch eine verschiedenartige Adsorption des Äthans an den beiden Katalysortypen verursacht sein.

Im Hochvakuum hergestellte Metallfilme zeigen jedenfalls je nach ihrer Struktur verschiedene Eigenschaften beim Austausch des Äthans. *Anderson* und *Macdonald*⁵ fanden, daß an einem bei 0° C abgeschiedenen statistisch polykristallinen Nickelfilm ausschließlich Äthan-d₁ gebildet

¹ *S. O. Thompson, J. Turkevich* und *A. P. Irsa*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5213 (1951).

² *J. R. Anderson* und *C. Kemball*, *Proc. Roy. Soc. A* **223**, 361 (1954).

³ *A. J. Trochimcz* und *S. V. Markevich*, *J. fiz. Khim. USSR* **39**, 1989 (1965).

⁴ *R. L. Burwell, A. B. Littlewood, M. Cardew, G. Pass* und *C. T. H. Stoddart*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6272 (1960).

⁵ *J. R. Anderson* und *R. J. Macdonald*, *J. Catalysis* **13**, 345 (1969).

wird, und daß der gleiche, aber bei höheren Temperaturen abgeschiedene Film hauptsächlich Äthan-d₆ gibt. An einem bei 400° C abgeschiedenen, statistisch polykristallinen Nickelfilm und an einem orientierten Nickel-film [(111), (100)] ergibt der Austausch je nach Temperatur Äthan-d₂ oder Äthan-d₆ als Hauptprodukte. Fast das gleiche Verhalten läßt sich an Propan feststellen, Methan hingegen gibt stets Methan-d₁ und Methan-d₄ als Hauptprodukte.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß nicht nur die Katalysator-type, sondern auch seine Struktur die Anfangsverteilung beeinflußt.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir über die Austauschreaktion von Äthan an dem Nickelpulverkatalysator berichten, der für die Untersuchung der Austauschreaktionen von Methan⁶ und Äthylen⁷ mit tritiummarkiertem Wasserstoff verwendet wurde. Überdies könnte es möglich sein, durch einen Vergleich unserer Ergebnisse mit früheren Werten eine Erklärung für die widersprüchlichen Literaturangaben zu finden.

Experimenteller Teil

Äthan aus einer Stahlflasche wurde durch Mangan(II)-oxid geleitet, um es von Sauerstoff zu befreien. Die weitere Reinigung erfolgte durch Diffusion durch eine erhitzte Silber-Palladiumhülse. Die Herstellung von gasförmigem Tritium wurde schon früher beschrieben⁶. Der Nickelkatalysator wurde durch Reduktion von Nickelhydroxid mit Wasserstoff bei 360° C erhalten.

Für die Versuche verwendeten wir ein ganz aus Glas verfertigtes Umlaufsystem, ähnlich dem schon früher verwendeten⁶. Zur Messung der Menge und der Aktivität aller Komponenten der Kohlenwasserstoff—Tritium-umsetzung verwendeten wir ein gaschromatographisches System. Aus den Meßergebnissen war es möglich, die Anzahl der den Austauschprozeß charakterisierenden markierten Äthanmoleküle zu berechnen.

Zur Bestimmung des Deuteriumgehalts der Äthanmoleküle beim Wasserstoff—Deuterium-Austausch verwendeten wir ein AEI MS 10 Massenspektrometer. Das Reaktionssystem war durch eine feine Kapillare direkt mit dem Massenspektrometer verbunden, so daß die Reaktionsmischung kontinuierlich in das Massenspektrometer eintrat. Um die Fragmentierung der Kohlenwasserstoffe möglichst gering zu halten, wurde bei niedriger Elektronenenergie (nominell 12 eV) gemessen.

Der natürliche Deuterium- und ¹³C-Gehalt wurde durch eine Korrektur berücksichtigt. Die Zeitkorrektur für die aufgenommenen Massenspektren erfolgte durch eine Interpolation der kleinsten Fehlerquadrate (Näherung mit einem Polynom vierten Grades) und zu jedem einzelnen Zeitpunkt wurde ein Satz von Peaks aufgenommen. Die Korrektur für die Fragmentierung erfolgte auf statistischer Basis. Alle Reihenentwicklungen waren für einen ICT 1900-Computer programmiert.

⁶ L. Guzzi und P. Tétényi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **51**, 275 (1967).

⁷ L. Guzzi und P. Tétényi, Z. Phys. Chimie **237**, 356 (1968).

Ergebnisse

Der katalytische Wasserstoffaustausch von Kohlenwasserstoffen wurde bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Mischungsverhältnissen Deuterium: Äthan und Tritium: Äthan durchgeführt. Die Anfangs-austauschgeschwindigkeit wurde im Falle des Tritiums aus dem Anfangsanstieg der Kurven bestimmt, die man durch Auftragen der Anzahl „ausgetauschter“ Äthanmoleküle gegen die Zeit erhält. Im Falle

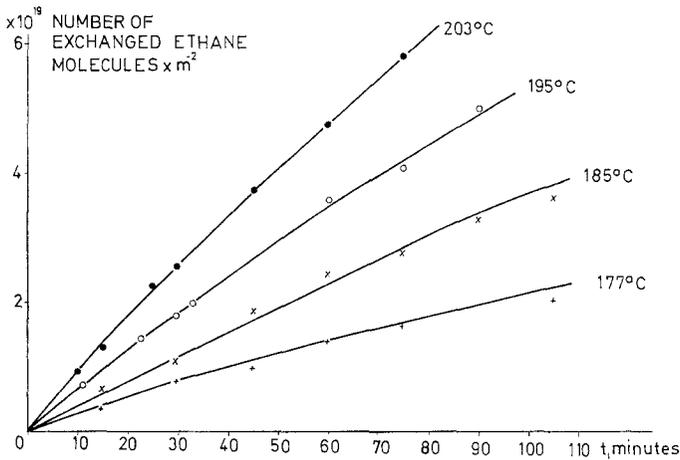


Abb. 1. Tritiierte Moleküle von Äthan als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Gesamtanzahl der Äthanmoleküle im Reaktionsgefäß ist $2,04 \cdot 10^{20}$

des Deuteriums wurde die Anfangsverteilung der einzelnen deuterierten Species ermittelt und die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe der von *Anderson* und *Kemball*² beschriebenen Geschwindigkeitsgleichung berechnet. Aus k_{Φ} berechneten wir die Austauschgeschwindigkeit nach der von *Markevich*³ angewandten Methode. Die wirkliche Geschwindigkeitsgleichung der Austauschreaktion wurde bestimmt als

$$R = k' \cdot p_{C_2H_6}^a \cdot p_{D_2}^b \quad (1)$$

wobei R die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bedeutet, die zum Austausch führt; auf diese Weise war es möglich, die Ordnungen in bezug auf Äthan und Deuterium zu berechnen.

Abb. 1 zeigt typische Ergebnisse für den Tritium—Äthan-Austausch bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperatur, bei der der Austausch beginnt, liegt etwa $50^\circ C$ tiefer als beim Austausch mit Methan, was mit früheren Ergebnissen übereinstimmt⁶. Ein Unterschied besteht aber nicht nur am unteren Ende des Temperaturbereichs, sondern auch in der

Austauschgeschwindigkeit. Bei 212° C tauscht Äthan 17,2mal schneller aus als Methan.

Abb. 2 zeigt die Änderung der Anfangs-austauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die auftretende Aktivierungsenergie beträgt 20 kcal/Mol, etwa 14 kcal/Mol weniger als im Falle des Methans.

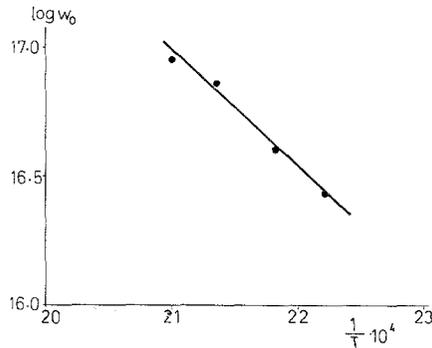


Abb. 2. Arrheniusdiagramm der Anfangsgeschwindigkeit des Tritiumaustausches

Zur Untersuchung des Auftretens von verschiedenen deuterierten Species während der Austauschreaktion wandten wir Deuterium an. Als Standard führten wir zwei Versuchsreihen mit Ni-Katalysatoren verschiedener Aktivität durch. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Prozentuelle Verteilung im ausgetauschten Äthan

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	P_{D_2}	$\frac{P_{\text{D}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}$	d_1	Prozentuelle Verteilung				
					d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Versuch a									
205	6,8	61,2	9	0	78,0	1,0	2,5	7,0	10,5
224	6,8	61,2	9	0	61,0	1,0	5,0	11,0	21,0
247	6,8	61,2	9	3,0	39,0	1,0	1,5	12,5	42,5
265	3,0	27,0	9	0	0	8,0	1,5	18,5	72,5
Versuch b									
147,5	5,12	46,52	9,08	0	96,0	3,5	0	0	0
165	5,12	46,52	9,08	5,0	51,0	2,5	2,5	10,0	24,5
185	5,12	46,52	9,08	0	46,0	2,0	2,5	11,5	36,0
200	5,12	46,52	9,08	0	35,5	0	2,0	26,0	40,0
217,5	5,12	46,52	9,08	0	17,0	2,5	2,0	5,0	62,5

Die Aktivität des Ni-Katalysators war im Versuch a 100mal geringer als die des anderen Ni-Typs im Versuch b.

Die Ergebnisse in dieser Tabelle zeigen deutlich, daß hauptsächlich Äthan-d₂ und Äthan-d₆ sowie in kleineren Mengen Äthan-d₅ auftreten. Äthan-d₁ tritt innerhalb der Meßgenauigkeit nicht auf. Das relative Mengenverhältnis der beiden Hauptprodukte hängt von der Temperatur ab. Auf Grund der Gesamtaustauschgeschwindigkeit beträgt die auftretende Aktivierungsenergie 21 kcal/Mol, das ist fast der gleiche Wert wie beim Tritiumaustausch. Die Aktivierungsenergie nimmt jedoch mit der Temperatur ab, wie Tab. 2 zeigt. Wir werden diese Erscheinung später besprechen. Bei höheren Temperaturen tritt auch Hydrogenolyse des Äthans auf, darüber berichten wir in einer anderen Arbeit⁸.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der auftretenden Aktivierungsenergie für den Äthan-d₂- und den Äthan-HT-Austausch

$T, ^\circ\text{C}$	kcal/mol
141—200	21,5
208—247	20,2
265—286	18,3
278—323	16,1

Wir erhielten in allen Fällen eine Gerade, wenn wir die experimentellen Ergebnisse nach der schon früher von *Kemball*² verwendeten Gleichung auftrugen. Das zeigt, daß der Austausch insgesamt nach einer Gleichung erster Ordnung verläuft. Dies ist jedoch nur die insgesamt in Erscheinung tretende Ordnung; die wirkliche Kinetik ermittelten wir, indem wir einzeln den Druck einer Komponente bei konstant gehaltenem Druck der anderen änderten, oder indem wir gleichzeitig den Druck beider Komponenten änderten. Im letzteren Falle wurde die multiple Regressionsmethode zur Berechnung angewendet⁹, und zwar mit einem ICT 1900-Computer. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnungen beim Äthanaustausch

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	P_{H_2}	a	b	
174	7,89—15,2	8,38— 31,54	1,1	— 1,12	D ₂
250	6,8 —34,0	34,0 — 61,2	1,12	— 0,15	D ₂
250	22,4 —85,5	39,4 — 69,5	1,1	— 0,3	HT
310	25,0 —80,0	34,0 —136,0	0,68	0,52	HT
323	25,0 —86,5	41,0 —128,5	0,58	0,84	HT

Die Standardabweichung von a und b betrug $2 \cdot 10^{-2}$.

⁸ L. Guzzi, B. S. Gudkov und P. Tétényi, in Vorbereitung.

⁹ C. A. Bennett und N. L. Franklin, *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*, Wiley, New York (1963), S. 245.

Die nach den beiden Methoden bestimmten Ordnungen bezüglich Äthan und Wasserstoff stimmen überein. Bezüglich des Äthans verläuft der Austausch erster Ordnung, bezüglich des Wasserstoffs erhält man einen negativen Wert. Es ist interessant, daß die Ordnung bezüglich Wasserstoff mit steigender Temperatur weniger negativ wird. Verwendet man Deuterium, so beeinflußt der hemmende Effekt des Wasserstoffs die Bildungsgeschwindigkeit von Äthan- d_2 und Äthan- d_6 fast im gleichen Ausmaß (Abb. 3), d. h., erhöhter Deuteriumdruck hemmt den Gesamt-

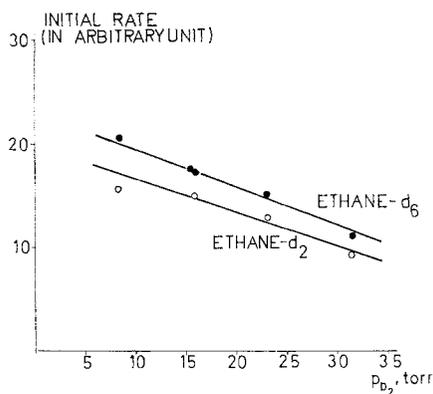


Abb. 3. Die Veränderung der Anfangsgeschwindigkeiten von Äthan- d_6 und Äthan- d_2 als Funktion des Deuteriumdrucks bei 174° C

austausch, beeinflußt aber nicht das Verhältnis der elementaren Schritte, die zur Bildung der beiden verschiedenen deuterierten Species führen.

Verändert man jedoch die Temperatur, so ändert sich diese Verteilung. Die gleiche Veränderung erhält man durch Herabsetzung der Katalysatoraktivität. Abb. 4 zeigt das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten der von Äthan- d_2 - zur Äthan- d_6 -Bildung und ebenso ist die von Äthan- d_6 und Äthan- d_5 als Funktion von k' [Gl. (1)] aufgetragen, das für die Veränderung dieser Parameter charakteristisch ist. Es werden hier nur diese drei Reaktionsprodukte berücksichtigt, weil sie in allen untersuchten Reaktionsverhältnissen die Hauptprodukte waren. Das Verhältnis von Äthan- d_6 zu Äthan- d_2 verändert sich, das von Äthan- d_6 zu Äthan- d_5 hingegen bleibt praktisch konstant.

Es bleibt jedoch noch ein Problem, nämlich welches Produkt beim Austausch mit tritiummarkierten Wasserstoff entsteht. Tritium in solch niedrigen Konzentrationen läßt sich nur sehr schwer mit einem Massenspektrometer messen und daher bereiteten wir zunächst ein Gemisch von Wasserstoff und Deuterium mit einem Verhältnis Deuterium zu Wasserstoff $1,28 \cdot 10^{-2}$. Führt man das Experiment bei 190° C mit einem

Gemisch von 1 Vol Äthan zu 9 Vol. deuteriummarkiertem Wasserstoff durch, so findet man Äthan-d₁ als Hauptprodukt und einige wenige Prozent Äthan-d₂. Produkte zwischen Äthan-d₃ und Äthan-d₆ werden überhaupt nicht gebildet. Dieses Ergebnis bestätigt unsere früher veröffentlichte Annahme⁷, nach der man nicht erwarten darf, Austauschprodukte mit mehr als einem Tritiumatom zu erhalten, weil die Tritiumkonzentration so gering ist. Im vorliegenden Fall ist aber die

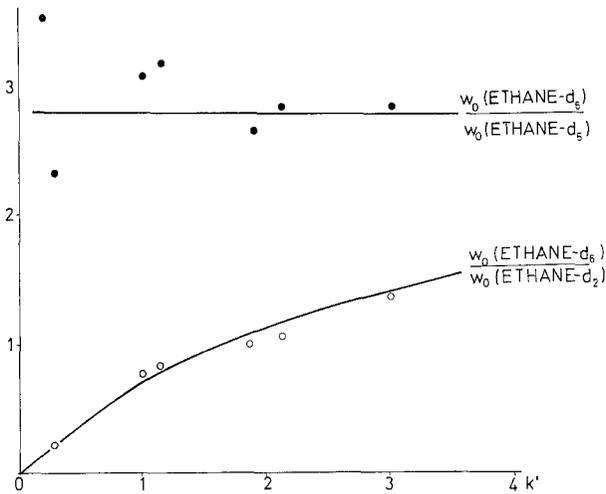


Abb. 4. Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten von Äthan-d₂, Äthan-d₅ und Äthan-d₆ als Funktion von k' [Gl. (1)]

Deuteriumkonzentration um etwa drei Größenordnungen höher als die von Tritium im Wasserstoff und daher ist die Menge des zwei Deuteriumatome enthaltenden Äthan-d₂ höher als bei Tritiummarkierung theoretisch zu erwarten.

Diskussion

Es kann allgemein gezeigt werden, daß sich Nickelpulverkatalysatoren ähnlich verhalten wie andere in der Literatur beschriebene Typen von Nickelkatalysatoren. Der Temperaturbereich und die Aktivierungsenergie für den Äthanaustausch sind ähnlich denen, die *Turkevich*¹, *Anderson* und *Kemball*² und *Anderson* und *Macdonald*⁵ fanden. Man muß offensichtlich annehmen, daß im Laufe der Adsorption des Äthans eine oder mehrere C—H-Bindungen gebrochen werden, weil bei gesättigten Kohlenwasserstoffen in vielen Fällen dissoziative Adsorption nachgewiesen werden konnte. So untersuchten zum Beispiel *Wright*, *Ashmore*

und *Kemball*¹⁰ und *Galwey* und *Kemball*¹¹ die Adsorption von gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Methan und Äthan, und konnten aus der Freisetzung von Wasserstoff die Zusammensetzung des Radikals an der Oberfläche ermitteln. Sie stellten in Abhängigkeit von der Art des Metalls und der Temperatur in jedem Fall eine Abnahme des Wasserstoffgehalts des adsorbierten Radikals fest. Das Vorhandensein verschieden austauschbarer Wasserstoffe an der Oberfläche ist ein weiterer Beweis für dissoziative Adsorption.

Man muß jedoch bedenken, daß der eben beschriebene Mechanismus der dissoziativen Adsorption verändert werden kann, wenn während der Adsorption Wasserstoff anwesend ist. Wenn die Besetzung der Oberfläche durch Wasserstoff groß ist, wie man in unserem Fall zuverlässig annehmen darf, tritt die Dissoziation von Wasserstoff aus dem Kohlenwasserstoff nicht in so großem Maße auf wie an der freien Oberfläche. Das bedeutet, daß manche Oberflächenspecies keine wichtige Rolle bei der Austauschreaktion mehr spielen.

Aus der Literatur ersieht man, daß sowohl die Adsorption von Wasserstoff als auch der Wasserstoff—Deuteriumaustausch an Metalloberflächen rasch und mit verhältnismäßig geringer Aktivierungsenergie verlaufen^{12–14}. Bei beiden Vorgängen bilden sich an der Oberfläche Wasserstoffatome, die mit gasförmigem Wasserstoff leicht austauschen, während, wie früher gezeigt wurde¹⁵, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, wie Methan, sie nicht einmal verdrängen kann. An Metallen tritt also ein Bruch der H—H-Bindung viel leichter auf als der einer C—H-Bindung. Dieses Ergebnis wird auch durch Rechnung bestätigt. Auf einem Ni-Katalysator sind die Werte der Bindungsstärken¹⁶

$$Q_{\text{HNi}} = 59 \text{ kcal/Mol und } Q_{\text{CNi}} = 21 \text{ kcal/Mol.}$$

Die zur Sprengung der C—H- und der H—H-Bindung am Nickelkatalysator erforderlichen Energien sind daher

$$Q_{\text{CHNi}} = Q_{\text{CH}} - Q_{\text{HNi}} - Q_{\text{CNi}} = 19 \text{ kcal/Mol, bzw.}$$

$$Q_{\text{HHNi}} = Q_{\text{HH}} - 2 Q_{\text{HNi}} = -14 \text{ kcal/Mol.}$$

¹⁰ *P. G. Wright, P. G. Ashmore und C. Kemball*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1692 (1958).

¹¹ *A. K. Galwey und C. Kemball*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1959 (1959).

¹² *P. Tétényi und L. Guzzi*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **41**, 383 (1964).

¹³ *G. M. Schwab und F. Kilmann*, Proc. 2nd Internat. Congress on Catalysis, Technip, Paris (1961), **1**, 1047.

¹⁴ *D. D. Eley und P. R. Norton*, Discuss. Faraday Soc. **41**, 135 (1966).

¹⁵ *L. Guzzi und P. Tétényi*, Isotopenpraxis **3**, 184 (1967).

¹⁶ *P. Tétényi*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **54**, 267 (1967).

Das zeigt, daß zur Spaltung der C—H-Bindung am Nickelkatalysator um 33 kcal/Mol weniger Energie erforderlich ist als für die H—H-Bindung.

Die zweite Feststellung, die wir bei dieser Arbeit machten, war, daß kein Isotopeneffekt auftritt, denn die Aktivierungsenergien für den Austausch mit Deuterium und Tritium waren gleich. Das zeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruch der C—H-Bindung ist, an der kein schweres Wasserstoffisotop beteiligt ist. Das ist, was den Wasserstoff betrifft, eine Bestätigung der von *Kemball* und Mitarb.^{17,18} gemachten Beobachtung bei der Austauschreaktion von Hexan. Sie fanden, daß bei den Austauschreaktionen von n-Hexan und Deuterium und n-Hexan-d₁₄ und Wasserstoff das Verhältnis $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ etwa den Wert 4 hat, was bedeutet, daß in diesem Fall der langsame Schritt der Bruch der C—H-Bindung ist. *McKee*¹⁹ erhielt das gleiche Ergebnis für die Reaktionen Methan—D₂ und Methan-d₄—H₂ an Palladium—Ruthenium-Legierungen. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten war in diesem Fall noch größer und zeigte eine starke Temperaturabhängigkeit. Bemerkenswert ist weiters, daß der Wert der Aktivierungsenergie, der für das Äthan gefunden wurde, nahe bei dem Wert liegt, der schon früher für die Adsorption von Cyclohexan gemessen wurde, nämlich 23 kcal/Mol²⁰.

Es erscheint erstaunlich, daß die Reaktionsordnung bezüglich beider Komponenten sich ändert und daß diese Änderung für Wasserstoff besonders groß ist. Bei tiefer Temperatur ist die Ordnung bezüglich des Wasserstoffs negativ. Diese inhibierende Wirkung wurde auch in anderen Fällen festgestellt und ist bei Austauschreaktionen gesättigter Kohlenwasserstoffe wohl bekannt²¹. Man kann als Erklärung eine verschiedene Leichtigkeit der Adsorption beider Komponenten annehmen. Mit steigender Temperatur wird die Reaktionsordnung bezüglich des Wasserstoffs größer und erreicht schließlich einen positiven Wert. Daraus kann man vielleicht folgern, daß bei tiefen Temperaturen die C—H-Bindung geschwindigkeitskontrollierend ist, daß aber bei höheren Temperaturen die Abdissoziation des Wasserstoffs vom Äthan wegen seiner verstärkten Adsorption schneller wird als jeder andere elementare Schritt. Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie für den gesamten Prozeß bestärkt diese Annahme. Ein weiterer Hinweis ist, daß bei der Austauschreaktion des Methans sich das Verhältnis $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ mit steigender Temperatur verringert. Wenn bei höherer Temperatur der Bruch der C—H-Bindung

¹⁷ *F. G. Gault* und *C. Kemball*, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1781 (1961).

¹⁸ *E. F. Meyer* und *C. Kemball*, *J. Catalysis* **4**, 711 (1965).

¹⁹ *D. W. McKee*, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2273 (1965).

²⁰ *G. Schay* und *P. Tétényi*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **51**, 39 (1967).

²¹ *C. Kemball*, *Adv. Catalysis* **9**, 223 (1959).

nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, muß man annehmen, daß der Bruch einer C—H-Bindung mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante erfolgt wie der Bruch einer C—D-Bindung. Übereinstimmend damit findet sich in der Literatur^{22, 2} ein großer Unterschied in den Aktivierungsenergien für den Austausch bei Äthan und bei Methan. Dieser Unterschied beträgt je nach den Reaktionsbedingungen 11 bis 14 kcal/Mol. Obwohl die C—H-Bindungsstärke im Äthan und Methan nicht gleich ist²³, reicht dieser Unterschied nicht aus, um die Verschiedenheit der Aktivierungsenergien zu erklären. Dies geht vielleicht darauf zurück, daß Äthan leichter an der Nickeloberfläche adsorbiert wird. *Kemball*¹⁰ versuchte zu zeigen, daß der Einfluß der Nickeloberfläche auf beide Methylgruppen des Äthans für dieses Verhalten verantwortlich ist.

Es scheint jedoch, daß wir die Ursache für diesen Unterschied in den verschiedenartigen Adsorptionsmechanismen zu suchen haben. Wir fanden, daß beim Deuteriumaustausch Äthan-d₂ eines der Hauptprodukte ist, während die Menge Äthan-d₁ vernachlässigt werden kann. Das zeigt, daß die Bedeckung der Oberfläche durch Äthylradikale verhältnismäßig gering ist, die Konzentration an diadsorbiertem Äthan dagegen groß. Daher ist bei der Desorption die Species mit zwei Deuteriumatomen vorherrschend. Auch in anderen Fällen, wie den Austauschreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen, fand man das Alkan-d₂ unter den Hauptprodukten^{17, 24}. Alle diese Verbindungen haben gemeinsam, daß es möglich ist, zwei Sigma-Bindungen zwischen getrennten Kohlenstoffatomen und der Oberfläche auszubilden, was zu einer verhältnismäßig stabilen Oberflächenspecies führt, wohingegen sich beim Methan zwei Bindungen nur zwischen einem einzelnen Kohlenstoffatom und der Oberfläche ausbilden können. Einen weiteren Beweis für die Existenz von diadsorbiertem Äthan fand man im Dehydrierungsmechanismus von Cycloalkanen²⁵. Man beobachtete nämlich, daß das diadsorbierte Cycloalkan bei der Kinetik der Dehydrierung eine wichtige Rolle spielt.

Auf Grund dieser Experimente kann man nicht entscheiden, ob die Adsorption in einem oder in zwei Schritten erfolgt. Falls die Adsorption zweistufig verlaufen sollte, wird das adsorbierte Äthylradikal sehr schnell in die diadsorbierte Species umgewandelt. Vielleicht hängt diese

²² *C. Kemball*, Proc. Roy. Soc. A **217**, 376 (1953).

²³ *T. L. Cottrell*, The Strength of Chemical Bonds, Butterworth, London 1958.

²⁴ *H. C. Rowlinson*, *R. L. Burwell, Jr.*, und *R. H. Tuxworth*, J. Physic. Chem. **59**, 225 (1955).

²⁵ *P. Tétényi*, *L. Babernics*, *L. Guzzi* und *K. Schächter*, Proc. 3rd Internat. Congress on Catalysis, North-Holland, Amsterdam (1965), **1**, 547.

Umwandlung sehr stark von der Struktur des Katalysators ab. *Anderson* und *Macdonald*⁵ fanden nämlich eine sehr breite Skala von Verteilungsschemata, als sie den Äthanaustausch an einem Nickelfilm untersuchten.

Das diadsorbierte Äthan verläßt entweder die Oberfläche, um bei der Desorption Äthan-d₂ zu ergeben, oder es kann weitere Wasserstoffatome abdissoziieren. Bei diesem Prozeß können sich Mehrfachbindungen zwischen einem der Kohlenstoffatome des Äthans und der Oberfläche ausbilden. Dieser Vorgang erfordert eine höhere Aktivierungsenergie und daher wächst, wie Abb. 4 zeigt, der relative Anteil von Äthan-d₆ gegenüber Äthan-d₂ mit steigender Temperatur. Die Species zwischen Äthan-d₃ und Äthan-d₆ bilden sich vielleicht nach demselben Mechanismus. Eine Unterstützung für diese Annahme ist die Tatsache, daß sich das Anfangsgeschwindigkeitsverhältnis von Äthan-d₆ und Äthan-d₅ nicht verändert (Abb. 4).

Die Stellung der beiden Deuteriumatome im Äthan-d₂ steht noch zur Diskussion. *Anderson*⁵ meinte, beide Deuteriumatome seien an einem der beiden Kohlenstoffatome, weil andernfalls durch Interkonversion der Oberflächen-äthylradikale Äthan-d₁ auftreten müßte. Wir erhielten jedoch massenspektroskopisch Hinweise darauf, daß die beiden Deuteriumatome auf die beiden Kohlenstoffatome symmetrisch aufgeteilt sind. Mißt man bei höherer Elektronenenergie, bei der das Methylradikalion in meßbaren Konzentrationen auftritt, so findet man mit wachsender Äthan-d₂-Konzentration ($m/e = 32$) ein Anwachsen der Massenzahl 16. Die Genauigkeit war nicht größer als 10%, aber die Tendenz konnte deutlich festgestellt werden.

Trotzdem dürfen wir nicht annehmen, daß auf der Oberfläche ein weitgehend dehydriertes Radikal existiert. Es stimmt zwar, daß sich bei der Adsorption von Äthan an einer blanken Oberfläche ein Radikal mit einem C/H-Verhältnis von Eins oder sogar mehr bilden kann, aber in Gegenwart von Deuterium als zu adsorbierendem Austauschpartner ist die Wasserstoffdissoziation vom Äthan wahrscheinlich weitgehend verhindert. *Selwood*²⁶ fand, daß Äthan nicht an einer Oberfläche adsorbiert wird, die vorher mit Wasserstoff bedeckt wurde.

Nach unserer Meinung kann ein Wasserstoffatom vom diadsorbierten Äthan dissoziieren und die Interkonversion von di- und triadsorbiertem Äthan ergibt hochdeuterierte Produkte. Die Gesamtverteilung wird durch das Verhältnis der beiden Vorgänge bestimmt, einerseits der Desorption des diadsorbierten Äthans, was zu Äthan-d₂ führt, andererseits der weitergehenden Dissoziation, in der die Oberflächenreaktion eingeschlossen ist. Das Verhältnis dieser beiden Vorgänge wird durch die

²⁶ P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3346 (1957).

Temperatur und die Aktivität des Nickelkatalysators beeinflusst. Dies ist eine weitere Bestätigung des früher im Fall der Äthylenhydrierung⁷ dargestellten Phänomens. Man fand, daß an aktiven Katalysatoren das ausgetauschte Äthylen sich nicht durch Desorption von der Oberfläche entfernen kann, sondern nur in Form von Äthan. Setzt man die Katalysatoraktivität herab, so tritt Äthylen in der Gasphase auf, was zeigt, daß die beiden Prozesse, die Desorption und die Hydrierung, mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen.

Ein weiteres Argument für diese Vorstellung ist die von *Wey* und Mitarb.²⁷ durchgeführte Untersuchung des Austausches zwischen Neopentan und Deuterium. Die Verteilung der deuterierten Produkte wurde durch Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff verändert, so daß in einem Fall das monodeuterierte Produkt, bei anderen Bedingungen hochdeuterierte Produkte vorherrschten. Das bedeutet, daß im allgemeinen das Verhältnis zwischen Desorption und Oberflächenreaktion den Charakter der Austauschreaktion (stufenweiser Austausch oder multipler Austausch) bestimmt, falls alle Wasserstoffatome am Kohlenwasserstoffmolekül gleich sind. Der Charakter wird etwas verändert, wenn es eine bevorzugte Art der Adsorption gibt, wie in den vorliegenden Experimenten, die bevorzugt zu Äthan-d₂ führen.

Die Autoren danken Mr. *L. Gajdos* und Frau *M. Luka* für technische Hilfe.

²⁷ *F. G. Dwyer, R. M. Lago, J. Wey* und *J. C. Zahner*, 4th Internat. Congress on Catalysis Symposium Nr. 1, Paper 8, Moskau 1968.