

Chemische Funktionsfolge und Katalyse

Von

V. Gutmann und H. Noller

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und dem Institut
für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1970)

Die Dynamik der Katalyse von Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen wird unter Zuhilfenahme des Prinzips der chemischen Funktionsfolge¹ interpretiert. Es wird gezeigt, daß die Elektronenpopulation am Katalysator so beschaffen sein muß, daß sie 1. zur Ausübung entweder einer Donor- oder einer Acceptorfunktion gegenüber einem der Reaktanten befähigt ist, 2. dadurch dem Reaktanten die Umkehr der dem Katalysator gegenüber ausgeübten Funktion aufzwingt, wodurch die Reaktion mit dem Reaktionspartner ermöglicht wird und 3. die unter 1. bezeichnete Veränderung der Elektronenpopulation die Umkehrung der dem Reaktanten gegenüber ausgeübten Funktion des Katalysators ermöglicht, der hiedurch in den Anfangszustand zurückkehrt.

Chemical Functions and Catalysis

The dynamics of the catalysis of hydrogenation and oxidation reactions are interpreted on the basis of the principle of chemical functions.

It is shown that the electron population of the catalyst must meet the following conditions: (1) to enable the exhibition of either a donor or an acceptor function, (2) to achieve hereby the reversal of the function of the reactant, and (3) to attain finally the initial electron population.

Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Fähigkeit zur Entfaltung der Funktion als Elektronendonator (Reduktionsmittel) bzw. Elektronen-acceptor (Oxidationsmittel) durch Koordination entscheidend beeinflußt wird^{1, 2}. Die gegenseitige Beeinflussung von koordinationschemischen Eigenschaften und Redoxverhalten wird durch das Prinzip der chemi-

¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **102**, 1 (1971).

² V. Gutmann, Allgem. Prakt. Chem. **21**, 116, 289 (1970).

schen Funktionsfolge¹ folgendermaßen zum Ausdruck gebracht: Wird nach Ausübung einer Donor- oder Acceptorfunktion eine Kompensation der hierdurch zustande gekommenen Veränderung der Elektronenpopulation angestrebt, so erfolgt diese unter Bevorzugung einer Funktion, welche der unmittelbar vorher ausgeübten *nicht* korreliert ist. Es wird z. B. nach Entfaltung der Funktion als Reduktionsmittel (Elektronendonator, *ED*) die oxidierte Form als Elektronenpaaracceptor, *EPA*, fungieren; und nach Ausübung der oxidierenden Funktion, also derjenigen als *EA*, die reduzierte Form die Tendenz haben, als *Lewis-Base*, also als Elektronenpaardonor (*EPD*) zu fungieren.

Die Anwendung dieses Prinzips ist von Bedeutung zum Verständnis der Redoxpotentiale in Wasser und in nichtwäßrigen Lösungsmitteln², der Stabilisierung von Oxidationsstufen, der Solvataion und Koordinationserscheinungen in Lösung, vor allem der Ionisation kovalent gebundener Verbindungen³, der Komplexbildung und Autokomplexbildung^{3,4} sowie zur einheitlichen Betrachtung der Charge-Transfer-Komplexe².

Um eine Unterscheidung zwischen *EPD—EPA*-Wechselwirkung einerseits und *EA—ED*-Wechselwirkung andererseits treffen zu können, werden diejenigen Vorgänge, die zu einer Erhöhung oder Verringerung der Polarität einer kovalenten Bindung führen, als *ED—EA*-Reaktionen aufgefaßt.

Die Bedeutung der funktionellen Zusammenhänge kommt, wie im folgenden gezeigt wird, bei der Interpretation katalytischer Vorgänge besonders deutlich zum Ausdruck. Hiezu diene zunächst als Beispiel die Hydrierung eines Olefins an einem Nickelkatalysator.

Von den zahlreichen Arbeiten⁵ seien die von *Beeck*⁶ und *Eucken*⁷ angeführt: *Beeck*⁶ zeigte, daß Äthylen sehr rasch mit zuvor adsorbiertem Wasserstoff reagiert, während umgekehrt die Reaktion von Wasserstoff mit zuvor adsorbiertem Äthylen sehr langsam ist. Er schloß daraus, daß die Reaktion beim Stoß eines Äthylenmoleküls aus der Gasphase auf chemisorbierten Wasserstoff stattfindet. *Eucken*⁷ fand das entsprechende bei der Hydrierung von Cyclohexen.

Bei größerer Bedeckung der Oberfläche des Katalysators mit Wasserstoff, was in der Praxis der Katalyse fast immer der Fall ist, liegt der

³ V. Gutmann und U. Mayer, Mh. Chem. **100**, 2048 (1969); V. Gutmann, Chemie in uns. Zeit **4**, 90 (1970); Angew. Chem. **82**, 858 (1970).

⁴ U. Mayer und V. Gutmann, Mh. Chem. **101**, 912 (1970); V. Gutmann, Chimia **23**, 285 (1969); Rec. Chem. Progr. **30**, 169 (1969).

⁵ D. D. Eley, „Catalysis“, Ed. P. H. Emmett, Vol. III, Reinhold, New York 1955.

⁶ O. Beeck, Disc. Faraday Soc. **8**, 118 (1950).

⁷ A. Eucken, Z. Elektrochem. **54**, 108 (1950).

Wasserstoff in positiver Form adsorbiert vor⁸. Es fungiert also der metallische Katalysator bei der Wechselwirkung mit dem Wasserstoffmolekül als Elektronenacceptor und Wasserstoff als (schwacher) Donor für Elektronen (Abb. 1a und Abb. 2b). Hiedurch wird die Elektronenpopulation am Katalysator vermehrt, die am Wasserstoffmolekül verringert (Abb. 1b). Die dadurch bedingte Polarisierung der Bindung des am Katalysator adsorbierten Wasserstoffes bedingt einerseits eine Schwächung der H—H-Bindung (Abb. 2c), welche bis zur Bindungstrennung führen kann, andererseits die Bereitschaft zur Entwicklung der Funktion, Elektronen zu acceptieren (seine Elektronenpopulation wieder zu vermehren); nach dem Prinzip der chemischen Funktionsfolge¹ wird die *EPA*-Funktion ausgeübt: der adsorbierte Wasserstoff zeigt im Gegensatz zum freien Wasserstoffmolekül die Tendenz, als *Lewis*-Säure zu fungieren. Da das olefinische Molekül als π -Elektronenpaardonator fungieren kann, kommt es zur Wechselwirkung mit dem adsorbierten Wasserstoff. Das π -Elektronenpaar greift am Wasserstoff nukleophil an (Abb. 1b und Abb. 2d). Dadurch wird die Elektronenpopulation am adsorbierten Wasserstoff erhöht und die Trennung der schon geschwächten H—H-Bindung erreicht. Das mit den π -Elektronen in unmittelbarer Wechselwirkung stehende Wasserstoffatom ist an eines der beiden C-Atome getreten (Abb. 1c und Abb. 2e), und das verbleibende adsorbierte Wasserstoffatom wird an das benachbarte Kohlenstoffatom angelagert (Abb. 1d und Abb. 2f); am metallischen Katalysator tritt Verminderung der Elektronenpopulation ein und er kehrt in den Ausgangszustand zurück (Abb. 1e und Abb. 2g).

Diese Vorgänge spielen sich jeweils in einem begrenzten Bereich der Oberfläche und des angrenzenden inneren Volumens ab. Dort kommt es bei jedem einzelnen Hydriervorgang, d. h. bei jeder Addition eines H₂-Moleküls an eine Doppelbindung, zuerst zu einer Erhöhung und dann wieder zu einer Erniedrigung der Elektronenpopulation am Katalysator. Dieser muß also zur Funktionsumkehr befähigt sein.

Das Wasserstoffmolekül fungiert bei der Adsorption am Katalysator als Elektronendonator und wird dadurch zum Funktionswechsel gezwungen. Bei jedem dieser elementaren Vorgänge scheinen die Elektronen einer Art Schaukelbewegung zu unterliegen und auf diese Weise zwischen

⁸ *J. C. P. Mignolet*, Discuss. Farad. Soc. **8**, 105 (1950); *I. I. Tretjakov* und *J. A. Balownew*, Sammlung: „Mechanismus der Wechselwirkung von Gasen mit Metallen“ [russ.], Nauka 1964; *R. Suhrmann*, *A. Hermann* und *G. Wedler*, Z. physik. Chem. **20**, 332 (1959); *W. M. H. Sachter* und *G. J. H. Dorgelo*, Bull. Soc. Chim. Belg. **67**, 465 (1958), Z. physik. Chem. **25**, 69 (1960); *W. I. Sawtschenko* und *G. K. Boresskow*, Kinetika u Katalis [russ.] **9**, 142 (1968); *G. Wedler*, „Adsorption“, Verlag Chemie 1970.

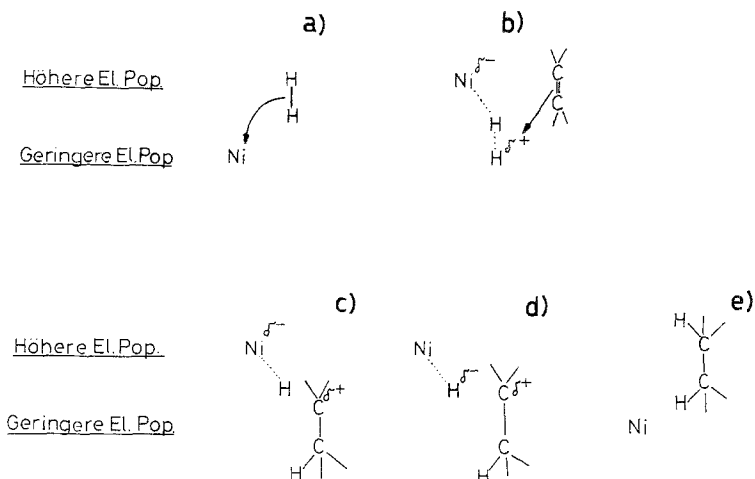


Abb. 1. Elektronische Beschreibung der Hydrierung eines Olefins an einem Nickelkatalysator

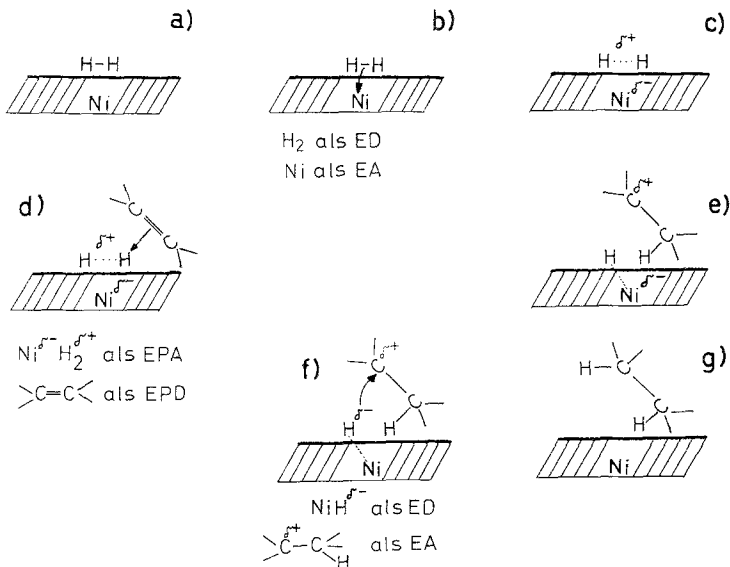


Abb. 2. Darstellung der chemischen Funktionsfolge bei der Hydrierung eines Olefins an einem Nickelkatalysator

Reaktant und Katalysator hin- und herzugehen. Man könnte auch etwa sagen, daß das gesamte System als „Elektronenpumpe“ funktioniert.

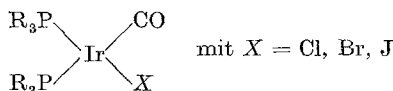
Nur eine bestimmte Elektronendichte am Katalysator kann diesen entscheidenden Bedingungen gerecht werden. Es ist z. B. bekannt, daß die Dotierung des Nickels mit Wasserstoff eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften mit sich bringt, da hierdurch eine Änderung der Elektronenpopulation erfolgt.

Der Katalysator mit optimaler Elektronendichte ist der denkbar aktivste für die betreffende Reaktion.

Ein Übergang von Elektronen vom Reaktanten auf den Katalysator war von Schwab⁹ schon vor längerer Zeit zur Deutung seiner Ergebnisse bei der Dehydrierung der Ameisensäure an Hume—Rothery-Legierungen angenommen worden. Selbstverständlich müssen die auf den Katalysator übergegangenen Elektronen im weiteren Verlauf des Reaktionsaktes wieder zum Reaktanten zurückkehren. Heute ist dieser Gedanke wohl weitgehend acceptiert und wird auch zur Deutung der Trägerwirkung bei Katalysatoren herangezogen¹⁰.

Ein weiteres Beispiel¹¹ ist die Dehydrierung der Ameisensäure an Metallen der Gruppen Ib und VIII sowie an Wolfram. Hier wird intermediär die Bildung eines Oberflächenformiats des betreffenden Metalls angenommen, ein Zustand, in dem offensichtlich das Formiat-Ion als EPD und der Katalysator als EPA fungiert. Die katalytische Aktivität steigt nicht monoton mit der Bildungswärme des Metallformiats, die als Maß für die Acceptizität des Metalls genommen werden kann, sondern erreicht bei den Platinmetallen — deren Formiate eine mittlere Bildungsenthalpie von etwa 80 kcal/val haben — ein Maximum. Die Bildungsenthalpie des Goldformiats beträgt nur etwa 60 kcal/val; Gold ist daher kein aktiver Katalysator, vermutlich weil die Wechselwirkung und damit auch die Adsorption zu gering ist; Gold ist ein zu schwacher EPA. Die höchste Bildungsenthalpie hat Wolframformiat (etwa 105 kcal/val). An Wolfram wird die Ameisensäure zwar rasch adsorbiert, aber die Funktionsumkehr des Wolframs ist schwer möglich, das einmal gebildete Formiat bleibt bestehen.

Untersuchungen über die Hydrierung mit Hilfe des sogenannten „Vaska-Komplexes“¹²



⁹ G. M. Schwab, Disc. Farad. Soc. 8, 166 (1950); Angew. Chem. 75, 149 (1963).

¹⁰ F. Solymosi, Catalysis Reviews 1, 233 (1968).

¹¹ J. Fahrenfort, L. L. van Reijen und W. M. H. Sachtler, „The Mechanism of Heterogeneous Catalysis“ (Ed. J. H. de Boer et al.), Elsevier, 1960, S. 23; J. M. Thomas und W. J. Thomas, „Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis“, Academic Press, 1967, S. 314.

¹² G. G. Eberhardt und L. Vaska, J. Catalysis 8, 183 (1967).

haben ebenfalls gezeigt, daß es eine für die katalytische Wirksamkeit optimale Elektronendichte am Iridium(+I) gibt¹³. *Strohmeier* und *Onada*¹³ haben die Substituenten R_3P und X am Iridium variiert und aus der Lage der CO-Frequenz auf die Elektronendichte am Iridium im Komplex geschlossen. Ist diese zu hoch, dann wird dem Wasserstoff kein genügend hoher Ladungszustand erteilt, um als *Lewis*-Säure mit dem π -EPD zu reagieren. Ist sie aber zu gering, dann wird zwar das Wasserstoffmolekül polarisiert und zur Ausübung der EPA-Funktion befähigt, aber am Katalysator wird hiedurch nicht jene Elektronenpopulation erreicht, welche seine Funktionsumkehr ermöglicht, um in den Ausgangszustand zurückzukehren; der Katalysator kann sich nicht mehr regenerieren, und die weitere Elektronenübertragung ist nicht möglich.

Die Einstellung eines bestimmten Elektronenpegels kommt auch in der Katalyse mit Halbleitern und der dazu entwickelten Theorie zum Ausdruck¹⁴. Das Maß für den Elektronenpegel ist dort das *Fermi*niveau, das durch geeignete Zusätze gehoben und gesenkt werden kann und für das es, wie man glaubt, eine optimale Lage geben muß.

Bei der Verwendung des *Vaska*-Komplexes lassen sich die Verhältnisse in Analogie zur Hydrierung mit dem Nickelkatalysator darstellen. Der Katalysator adsorbiert und polarisiert das H_2 -Molekül, so daß eine Elektronenverschiebung vom Wasserstoffmolekül zum Katalysator erfolgt. Dadurch wird dem polarisierten Wasserstoffmolekül die Ausübung der Funktion als EPA gegenüber dem Olefin ermöglicht: die H—H-Bindung wird getrennt und der Katalysator, wie oben beschrieben, durch Addition der Wasserstoffatome an das Olefin von der durch die Adsorption des Wasserstoffmoleküls erhöhten Elektronenpopulation entlastet und in den Ausgangszustand zurückgeführt.

Entscheidend für die alternierenden Funktionsausübungen ist, daß dies vom Reaktionsmechanismus unabhängig ist. Selbstverständlich müssen die sterischen und strukturellen Voraussetzungen gegeben sein, um die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenwolken zu ermöglichen.

Die Wirkung des Systems als Elektronenpumpe unter Erfüllung des Prinzips der chemischen Funktionsfolge ist ebenso möglich, wenn man nach *Vaska* und *Diluzio*¹⁵ annimmt, daß der Katalysator als Elektronendonator gegenüber dem Wasserstoffmolekül fungiert. Die Verminderung der Elektronenpopulation am Katalysator veranlaßt diesen, als Elek-

¹³ *W. Strohmeier* und *T. Onada*, *Z. Naturforsch.* **23 b**, 1527 (1968).

¹⁴ *F. F. Volkenstein*, „The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors“ (Transl. *M. G. Anderson*, Ed.: *E. J. H. Birch*), Pergamon Press 1963.

¹⁵ *L. Vaska* und *J. W. Diluzio*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 679 (1962).

tronenpaaraceptor zu fungieren, so daß es zur Wechselwirkung mit einem Olefinmolekül kommt. Dadurch wird die Elektronenpopulation am Katalysator wieder erhöht und diejenige am Olefin soweit herabgesetzt, daß seine Funktionsumkehr ermöglicht wird und die Wechselwirkung mit dem als Elektronendonator fungierenden Wasserstoffmolekül unter Herstellung der endgültigen Elektronenpopulation am Reaktionsprodukt erfolgt.

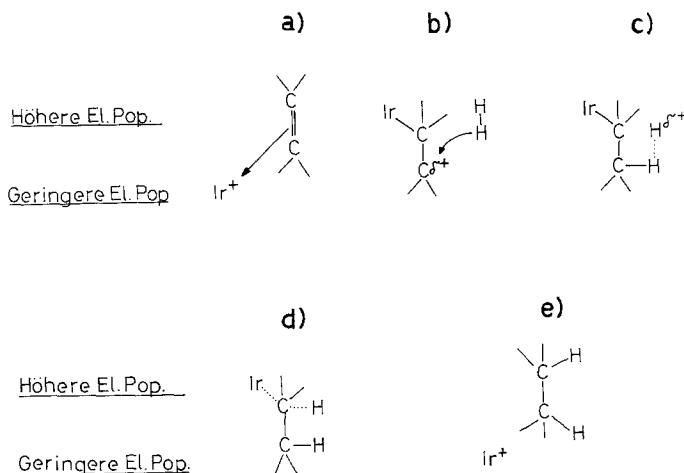


Abb. 3. Elektronische Beschreibung der katalytischen Hydrierung eines Olefins mit Hilfe des *Vaska*-Komplexes unter der Annahme, daß im ersten Reaktionsschritt das Olefin mit dem Katalysator reagiert

Im folgenden sei dieselbe Reaktion — die Katalyse der Hydrierung von Olefinen mit Hilfe des *Vaska*-Komplexes — unter der Voraussetzung betrachtet, daß der Katalysator als Elektronenaceptor zunächst mit dem Olefin in Wechselwirkung trete (Abb. 3).

Fungiert der Katalysator gegenüber dem Olefin als Acceptor für Elektronen, so wird dadurch die Elektronenpopulation am Katalysator erhöht und diejenige des Olefins verringert (Abb. 3 b). Hiedurch wird das Olefin zur Funktionsumkehr veranlaßt und reagiert als Acceptor für Elektronen mit dem Wasserstoffmolekül, dessen H—H-Bindung hiedurch geschwächt und polarisiert wird. Durch die Reaktion Wasserstoff—Olefin entsteht eine zu geringe Elektronenpopulation am Reaktionsprodukt, welche dadurch ausgeglichen werden muß, daß der Katalysator als Elektronendonator fungiert, also die entgegengesetzte Funktion übernimmt, welche gegenüber dem Olefin ausgeübt wurde, und dadurch in seinen Ausgangszustand zurückkehrt.

Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Olefine auf salzartigen Katalysatoren¹⁶ wie Erdalkalichloriden, lassen sich analoge Überlegungen anstellen, welche ebenfalls unabhängig von den Einzelheiten des Reaktionsmechanismus sind. Es lassen sich folgende Möglichkeiten diskutieren:

1. Die Katalyse erfolge unter Polarisierung der H—Cl-Bindung durch die Wechselwirkung des als *EPD* fungierenden Cl des HCl-Moleküls mit

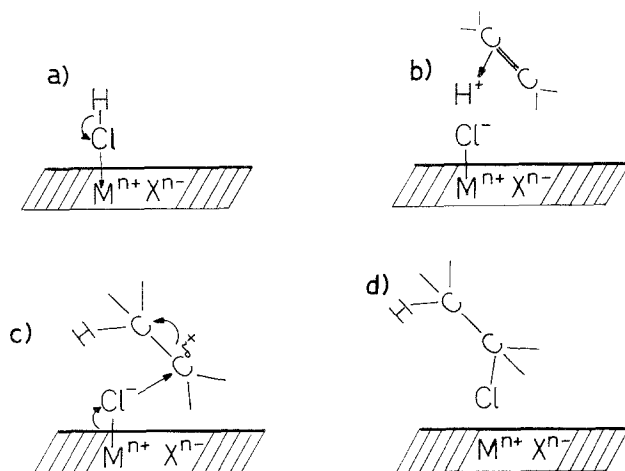


Abb. 4. Katalytische HCl-Anlagerung an ein Olefin an einem Metallsalz-katalysator, ausgelöst durch nukleophilen Angriff des HCl-Moleküls am Kation des Katalysators

dem als *EPA* fungierenden Metallion, dessen Elektronenpopulation hiedurch erhöht wird. Nun fungiert Cl als *EA* und H als *ED*, so daß die H—Cl-Bindung durch den elektrophilen Angriff des *EPA* stark polarisiert oder sogar ionisiert wird (Abb. 4a); es entsteht ein Proton und ein Chloridion. Daß die Reaktion über weitgehend ionische Übergangszustände verläuft, dafür spricht unter anderem die Tatsache, daß sie ohne erkennbare Abweichung der Regel von *Markownikow* (Chlor geht an das an Wasserstoff ärmere Kohlenstoffatom) folgt. Das Proton greift als *EPA* elektrophil an einem C-Atom des als π -*EPD* fungierenden Olefins an (Abb. 4b), wodurch die Elektronenpopulation an diesem so stark erniedrigt wird, daß am benachbarten C-Atom ein als *EPD* fungierendes Chloridion von der Katalysatoroberfläche zum nukleo-

¹⁶ H. Noller und H. Wolff, Mitt. Chem. Ges. DDR, Sonderheft 1959, Katalyse, S. 232; R. Letterer und H. Noller, Z. physik. Chem. (N. F.) **67**, 317 (1969); P. Andréu, H. Noller und M. Páez, Anal. Real. Soc. Españ. Fis. Quim., Ser. M-Quim. **65**, 921 (1969).

philen Angriff gelangt (Abb. 4c). Hiedurch wird die Elektronenpopulation am katalysierenden Kation wieder erniedrigt und dessen Ausgangsposition hergestellt. Auch in diesem Fall wird die Elektronenpopulation des Katalysators zunächst erhöht und der Reaktant polarisiert, wahrscheinlich sogar bis zur Bildung ionischer Zwischenstufen; schließlich kehrt der Katalysator durch Abgabe des „adsorbierten“ Chloridions wieder in den Zustand seiner ursprünglichen Elektronenpopulation

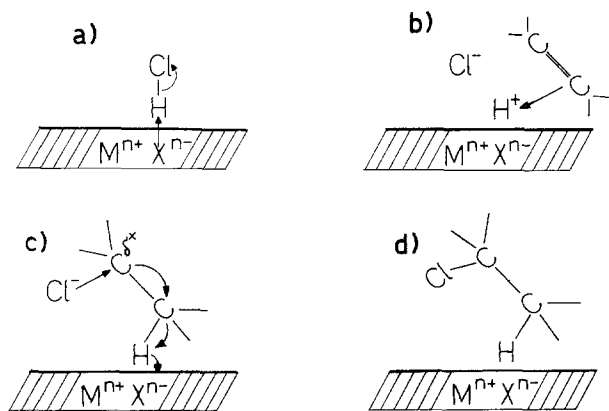


Abb. 5. Katalytische HCl-Anlagerung an ein Olefin an einem Metallsalzkatalysator, ausgelöst durch elektrophilen Angriff des HCl-Moleküls am Anion des Katalysators

zurück. Ein solcher Additionsmechanismus wäre eine Umkehr des mit E₁ bezeichneten Eliminierungsmechanismus.

2. Das H—Cl-Molekül trete mit dem als *EPA* fungierenden positiven Ende in Wechselwirkung mit dem Anion des Katalysators. Hiedurch wird die H—Cl-Bindung ionisiert und das Proton am Katalysator festgehalten. Dieses greift elektrophil ein C-Atom der C=C-Bindung an (Abb. 5b). Hiedurch erfolgt Addition desselben und eine Verringerung der Elektronenpopulation am zweiten C-Atom der C=C-Bindung, so daß dort die *EPA*-Funktion gegenüber dem Chloridion entwickelt wird. Dadurch wird die Anlagerung des Chloridions ermöglicht. Schließlich erfolgt die Wiederherstellung der ursprünglichen Elektronenpopulation am Anion des Katalysators.

3. Es ist schließlich möglich, daß das HCl-Molekül so an der Katalysatoroberfläche auftritt, daß sein Wasserstoff mit einem Anion und sein Chlor mit einem Kation des Katalysators in Wechselwirkung treten kann (Abb. 6). Dadurch wird, wie schon bei der Behandlung der Ionisation kovalenter Bindungen³ ausgeführt wurde, die Bildung der Ionen in

besonderem Maße gefördert, welche nun mit dem Olefin reagieren können (Umkehr einer Eliminierung nach E 2).

Tatsächlich werden alle diskutierten Mechanismen möglich sein, je nach den Bedingungen, insbesondere der Temperatur und je nachdem wie die Moleküle auf die Katalysatoroberfläche auftreffen. Daß eine Reaktion sich nicht auf einen einzigen Mechanismus beschränkt, konnte kürzlich für den umgekehrten Reaktionstyp, die Eliminierung, gezeigt

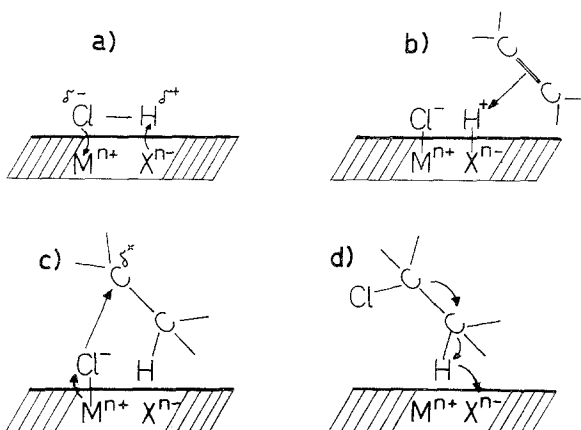


Abb. 6. Katalytische HCl-Anlagerung an ein Olefin an einem Metallsalz-katalysator, ausgelöst durch Wechselwirkung des HCl-Moleküls sowohl mit dem Kation als auch mit dem Anion des Katalysators

werden¹⁷. Je nach der Art des Katalysators und der Temperatur wird der E 1- oder E 2-Mechanismus bevorzugt. Ein im unteren Temperaturbereich beobachteter E 2-Mechanismus geht aber in allen Fällen mit steigender Temperatur zunehmend nach E 1 über.

Es ist ohne Zweifel der besondere Vorzug der vorliegenden Betrachtungsweise, daß sie vom Mechanismus unabhängig ist.

Für die Funktionsfähigkeit eines katalytischen Systems ergeben sich folgende Bedingungen:

Die Elektronenpopulation am Katalysator muß so beschaffen sein, daß sie

1. zur Ausübung entweder einer Donor- oder einer Acceptor-Funktion gegenüber einem der Reaktanten befähigt ist,

¹⁷ H. Noller, H. Hantsche und P. Andréu, *J. Catalysis* **4**, 352 (1965); H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, S. Serain, O. Neufang und J. Girón, *Proc. 4th Internat. Congr. Catal. Paper Nr. 81*; F. López, P. Andréu, P. Blassini, M. Páez und H. Noller, *J. Catal.* **18**, 233 (1970).

2. diesem Reaktanten die Umkehr der dem Katalysator gegenüber ausgeübten Funktion (unter Einhaltung des Prinzips der chemischen Funktionsfolge) aufzwingt, welche die Reaktion mit dem Reaktionspartner ermöglicht und

3. nach der unter 1. erfolgten Veränderung der Elektronenpopulation am Katalysator durch Umkehr seiner dem Reaktanten gegenüber ausgeübten Funktion die Rückkehr in den Anfangszustand gestattet.

Diese Bedingungen scheinen generell und nicht nur für die katalytische Hydrierung zu gelten, was an folgendem Beispiel kurz erörtert sei:

Bei der Oxidation des Schwefeldioxids mit Sauerstoff an einem Vanadin(V)oxid-Katalysator¹⁸ wird die Sauerstoffadsorption am Katalysator als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen¹⁸. Entsprechend den oben entwickelten Vorstellungen wird folgende Funktionsweise vorgeschlagen:

Im Katalysator ist durch vorhandene V^{4+} -Ionen¹⁹ die Elektronenpopulation hoch. Sie ermöglicht die Donorfunktion des Katalysators gegenüber dem Sauerstoffmolekül, dessen Elektronenpopulation hierdurch erhöht und dessen O=O-Bindung geschwächt wird. Der elektronenreichere Sauerstoff kann nun als *Lewis*-Base fungieren und mit dem sauer fungierenden Schwefeldioxid in Wechselwirkung treten. Durch den hierdurch am Sauerstoff erfolgenden Elektronensog wird die Trennung der O=O-Bindung ermöglicht und ein Sauerstoff an das SO_2 angelagert. Bei der Desorption werden Elektronen vom Katalysator, dessen Elektronenpopulation durch die Wechselwirkung mit dem Sauerstoff vermindert worden war, aufgenommen, so daß der Katalysator die katalytische Aktivität wiedergewonnen hat.

Mit Hilfe des Funktionsmodells der dynamischen Wirkungsweise eines Katalysators wird es auch möglich sein, das katalytische Geschehen bei biochemischen und biologischen Vorgängen zu deuten, z. B. zur Beschreibung der Wirkung des Enzyms Kohlendioxidanhydrase bei der Infreiheitsetzung von Kohlendioxid aus dem Hydrogencarbonat-ion, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

Obwohl die chemische Funktionslehre zur Beschreibung der verschiedenartigsten katalytischen Phänomene herangezogen werden kann, bleibt die bedeutsame Frage offen, auf welche Weise man die jeweils geeignete Elektronenpopulation ermitteln kann.

¹⁸ J. K. Dixon und J. E. Longfield, „Catalysis“ (Ed. P. H. Emmett), Vol. 7, Reinhold, 1960, S. 326, 347; P. Mars und J. G. H. Maessen, *J. Catalysis* **10**, 1 (1968); G. K. Boreskov, R. A. Bujanow und A. A. Iwanow, *Kinetikai Katalis* [russ.] **8**, 153 (1967).

¹⁹ V. A. Shvets, M. E. Sarichev und V. B. Kasansky, *J. Catalysis* **11**, 378 (1968).