

obigem das gleiche für die $(n-1)$ ausgezeichneten Kombinationen der Koordinaten.

Übrigens ist es möglich, eine Potentialfunktion Φ zu definieren, als deren partielle Ableitungen nach ξ_i man die $\dot{\xi}_i$ erhält. Eine tiefer gehende physikalische Bedeutung dieser Funktion ist aber nicht zu erkennen.

Das Ziel unserer Untersuchung muß natürlich sein, zu allgemeinen Aussagen auch für Systeme nichtlinearer Gleichungen zu gelangen. Einfach

einsehen läßt sich zunächst nur, daß auch bei speziellen Gleichungssystemen II. Ordnung sowie I. und II. Ordnung gleichzeitig in der Umgebung des Gleichgewichts die obigen Beziehungen näherungsweise bestehen bleiben.

Hrn. M. Krafft bin ich für den in II. enthaltenen Beweis zu Dank verpflichtet. Hrn. K. Reidemeister habe ich für zahlreiche anregende Diskussionen während der Monate größter äußerer Unruhe zu danken, die für die vorliegende Arbeit (insbes. Teil IV) entscheidend waren.

Über Wasserstoffaustauschkatalyse an oxydischen Kontaktten

Von ARNOLD EUCKEN und EWALD WICKE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 2 a, 163—166 [1947]; eingegangen am 14. Oktober 1946)

Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird die Vorstellung entwickelt, daß sich bei der Spaltung von Alkoholen in Wasser und von Olefinen an oxydischen Kontaktten (Bauxit und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) oberflächliche Hydroxylgruppen der Kontaktsubstanz katalytisch betätigen. Die Wirksamkeit dieser Hydroxylgruppen beruht auf einem durch das „Prinzip der geringsten Strukturänderung“ ausgezeichneten Austauschmechanismus von H-Partikeln. Aus dieser Vorstellung ergibt sich eine Reihe von Folgerungen über den Einfluß der Besetzungsichte der Oberfläche mit Hydroxylgruppen, über die durch den Austausch zu überbrückenden Atomabstände und über das Verhalten mit OD-Gruppen besetzter Kontaktoboberflächen, die experimentell nachgeprüft und mit dem entworfenen Reaktionsmechanismus in Einklang gefunden werden.

In einer früheren kurzen Mitteilung¹ wurde für die Wasserabspaltung aus Alkoholen an Oxyd-kontakten folgendes Schema des Reaktionsablaufs an der Kontaktoboberfläche entwickelt:

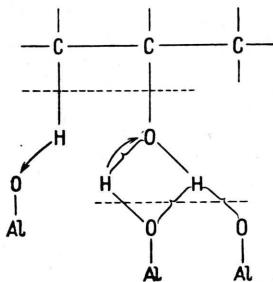


Abb. 1. Der Zerfall von Isopropylalkohol in Wasser und Propylen an Aluminiumoxyd (schematisch).

Hiernach liefert eine oberflächliche Hydroxylgruppe des Kontakttes ein H-Atom zu der ent-

¹ A. Eucken u. E. Wicke, Naturwiss. 32, 161 [1944].

stehenden Wassermoleköl, während gleichzeitig ein H-Atom einer Methylgruppe zu einem benachbarten Sauerstoff des Kontakttes übertritt und dort eine neue OH-Gruppe bildet. Die Kontaktoboberfläche wirkt hierbei somit als Wasserstoffaustauschpartner, indem sie die Übertragung von Wasserstoffatomen über räumliche Entfernung vermittelt, ohne daß hierzu erhebliche Verzerrungen der Alkoholmoleköl — wie etwa für die gleiche Reaktion im homogenen Gasraum — erforderlich sind. Die räumliche Anordnung der Reaktionsprodukte wird im Adsorptionskomplex bereits weitgehend vorgebildet, so daß für das Umspringen der Valenzelektronen keine erheblichen räumlichen Verschiebungen von Atomschwerpunkten mehr erforderlich sind. Hierauf beruht die eigentliche reaktionsbeschleunigende Wirkung des Kontakttes. Dieser Grundsatz ist als „Prinzip der geringsten Strukturänderung“ bei organischen Reaktionen, in der angelsächsischen Literatur als



„principle of least motion“ schon seit langem bekannt² und findet in der verwandten Form des Franck-Condon-Prinzips in der Bandenspektroskopie allgemeine Anwendung. Um so erstaunlicher ist es, daß er zur Aufklärung heterogener Katalysen bisher noch gar nicht herangezogen wurde.

Die adsorptive Bindung des Alkohols nach Abb. 1 ist gekennzeichnet durch O-H-Brückenbindungen an Hydroxylgruppen des Kontaktes und energetische Wechselwirkung von H-Atomen der Methylgruppen mit benachbarten O-Atomen des Katalysators. Eine solche Art des Adsorptionskomplexes wurde ursprünglich nahegelegt durch den calorimetrischen Befund, daß die Adsorptionswärme des Alkohols an den reaktionsaktiven Zentren mit rund 30 kcal/mol größer ist als die des Wassers mit 25 kcal³. Aus dem hierauf begründeten Reaktionsschema der Abb. 1 läßt sich eine Reihe von Folgerungen ziehen:

1. Beseitigung von oberflächlichen OH-Gruppen des Kontaktes sollte die Zerfallsreaktion beeinträchtigen.
2. Die Fähigkeit des Kontaktes, Wasserstoff zu übertragen, sollte auch über größere Entfernungen als im Isopropylalkohol wirksam sein.
3. Durch Arbeiten mit Deuterium müßte festgestellt werden können, daß eines der beiden Wasserstoffatome des entstehenden Wassers tatsächlich von der Kontaktobерfläche herrührt.

Die experimentelle Nachprüfung ergab, wie vorausgeschickt werden möge, in jedem Falle eine Bestätigung der obigen Vorstellungen, so daß diese nunmehr als völlig gesichert gelten können.

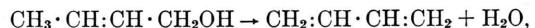
Zu 1. Beseitigung von Hydroxylgruppen von der Kontaktoboberfläche⁴ ließ sich einmal erreichen durch intensive Entwässerung bei 900° C im Hochvakuum, zum andern durch oxydative Einwirkung scharf getrockneten molekularen Sauerstoffs bei 900° C oder in elektrischer Entladung erzeugten atomaren Sauerstoffs bei 500° C, wobei

² Z. B. wurde er bereits von J. A. Müller u. E. Peyral, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **179**, 831 [1924] ausgesprochen.

³ An rein oxydischer Oberfläche sollte die Adsorptionswärme des Wassers infolge seiner beiden polaren H-Atome wesentlich größer sein als die des Alkohols.

der Sauerstoff in beiden Fällen mit etwa 10 mm Druck $\frac{1}{2}$ Stde. im Kreislauf über den Kontakt geleitet wurde. Die Wirkung dieser Vorbehandlungen zeigen die Abb. 2a und b: die anschließende Zerfallsreaktion verläuft mit ausgeprägter Induktionsperiode. — Die Verschiedenartigkeit dieser Induktionsperioden beruht z. Tl. auf der verschiedenen Versuchstechnik: in Abb. 2a wurde die Propylenentwicklung einer adsorbierten Alkoholschicht in statischer Arbeitsweise verfolgt, in Abb. 2b der zeitliche Anstieg des Propylen-Partialdruckes in einem Kreislauf von Alkoholdampf gemessen. — Schließlich kommt der Zerfall doch in Gang; die Reaktion ist imstande, die durch die Vorbehandlung „verdorbene“ Kontaktoboberfläche selbsttätig neu zu formieren. Dies geschieht einmal dadurch, daß an wenigen verbliebenen Hydroxylgruppen durch Alkoholzerfall Wasser entsteht, das an der scharf entwässerten Kontaktoboberfläche neue reaktionsaktive OH-Gruppen zu erzeugen vermag. Außerdem bilden sich, insbesondere während der Induktionsperiode, in Nebenreaktion geringe Mengen Aceton und Wasserstoff, der ebenfalls zur Vermehrung der oberflächlichen Hydroxylgruppen des Kontaktes beiträgt. In Einklang mit dieser Deutung verschwindet die Induktionsperiode durch Vorbelegung mit Wasser dampf (vergl. Abb. 2a) bzw. mit atomarem oder auch molekularem Wasserstoff (Abb. 2b), wenn auch mit einer solchen Neuerzeugung von OH-Gruppen die optimale Formierung eines gut eingefahrenen Kontaktes im allgemeinen noch nicht erreicht werden kann (vergl. Abb. 2a).

Zu 2. Eine erheblich größere Entfernung als beim Isopropylalkohol ist bei der Wasserabspaltung aus (*trans*)-Crotonalkohol zu überbrücken:



da hier zwischen dem abzuspaltenen H-Atom und der Hydroxylgruppe des Alkohols drei C-C-Bindungen liegen. Trotzdem verläuft der Zerfall an Bauxit ganz glatt bei 120° C und Drucken um 5 mm mit der erstaunlich geringen Aktivierungsenergie von 12 kcal/mol. Das Butadien konnte als einziges Zerfallsprodukt (neben Wasser) durch seinen Dampfdruck bei — 80 bis — 90° C identifi-

⁴ Als Katalysatoren fanden Bauxit mit 14 Gew.-% Eisen (Fe_2O_3) sowie reines, als Hydroxyd gefälltes und entwässertes Aluminiumoxyd ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) Verwendung.

ziert werden. Hier ist die wasserstoffübertragende Wirkung der Kontaktobерfläche nach dem Schema der Abb. 1 ganz offensichtlich: der Kontakt nimmt ein H-Atom der Methylgruppe auf und liefert dafür der Hydroxylgruppe des Alkohols ein solches an.

Zu 3. Zur Ermittlung der Herkunft der beiden H-Atome des beim Zerfall entstehenden Wassers wurde gewöhnlicher Isopropylalkohol an mit

telst Wärmeleitfähigkeit vorgenommen (Genauigkeit $\pm 2\%$ D-Gehalt). Bei der Durchführung der Versuche war zu berücksichtigen, daß sich der Kontakt während des Zerfalls mit OH-Gruppen anreichert und daß das primär gebildete Wasser mit den Hydroxylgruppen des Kontaktes sekundär Wasserstoff austauscht. Die störende Wirkung der Anreicherung wurde durch möglichst kurze Zerfallsdauer gering gehalten, indem der

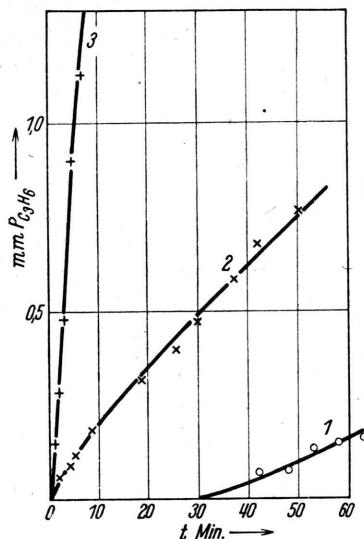


Abb. 2a

Abb. 2. Zerfall von Isopropylalkohol an γ -Al₂O₃ bei 140 °C nach verschiedener Vorbehandlung des Kontaktes:

a)

Kurve 1: Bei 900 °C entwässert.

Kurve 2: Nach Entwässerung mit H₂O vorbelegt (900 — 140 °C).

Kurve 3: Maximalgeschwindigkeit an einem gut eingefahrenen Kontakt.

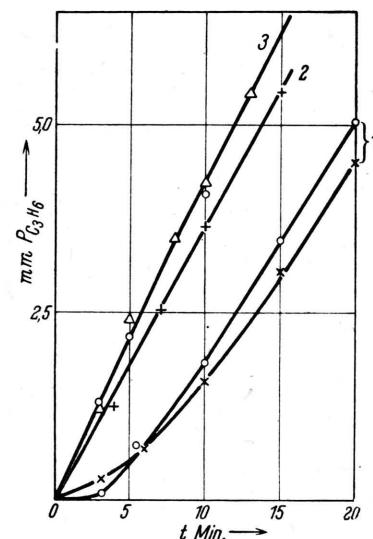


Abb. 2b

a) Kurve 1: Bei 500 °C mit atomarem Sauerstoff behandelt.

b) Kurve 2 u. 3: Nach Sauerstoffbehandlung atomaren (2) bzw. molekularen (3) Wasserstoff übergeleitet (500 — 140 °C).

oberflächlichen OD-Gruppen belegtem Bauxit zerstellt⁵. Diese Belegung geschah durch Adsorption von D₂O nach Beseitigung der OH-Gruppen durch O₂-Behandlung bei 900 °C in der oben beschriebenen Weise. Nach dem Reaktionsschema Abb. 1 sollte beim Alkoholerfall als Primärprodukt HDO entstehen, ohne Wasserstoffübertragung durch den Kontakt dagegen H₂O. Die Analyse des Wassers wurde nach einer Methode von P. Harbeck⁶ durch Messung des Dampfdrucks über dem wäßrigen Kondensat bei —21 °C mit-

Alkoholdampf schnell (etwa 1 Min.) über den frisch mit D₂O belegten Kontakt herübergezogen wurde; der sekundäre Austausch konnte dadurch annähernd eliminiert werden, daß man einen solchen Alkoholversuch zwischen zwei in derselben Weise durchgeführte Versuche mit reinem H₂O eingabelte und dessen H-D-Austausch ebenfalls ermittelte. Nach jedem dieser mit Alkohol oder leichtem Wasser durchgeführten Überziehversuche wurde der Kontakt bei 500 °C durch scharfes Evakuieren weitgehend entwässert und der Rest der OH-Gruppen in Austausch mit im Kreis-

⁵ Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden im Rahmen einer Dissertation von Hrn. H.-J. Leugering mit großem Geschick durchgeführt.

⁶ P. Harbeck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 3 [1938].

Vorbelegung mit D ₂ O ccm/g	Umsetzungspartner adsorbiert in ccm/g	Wasser-dampf desorbiert ccm/g	Deuterium-gehalt des desorbier-ten Wassers % D
0,53	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH : 0,30	0,097	78
0,58	H ₂ O : 0,10	0,050	49
0,66	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH : 0,27	0,097	76
0,75	H ₂ O : 0,081	0,037	46
0,51	H ₂ O + D ₂ O (50%) : 0,074	0,032	66

Tab. 1. Wasserstoff-Austauschversuche an deuteriumbesetzter Bauxit-Oberfläche.

lauf übergeleitetem D₂O-Dampf wieder durch OD-Gruppen ersetzt. Eine Reihe solcher mit Bauxit bei 175 °C durchgeföhrten Versuche ist in Tab. 1 zusammengestellt (die Mengenangaben bedeuten ccm Gas unter Normalumständen — 0 °C und 760 mm — je g Katalysator).

Der D₂O-Druck über dem Kontakt nach der Vorbelegung bei 175 °C (1. Spalte) war stets sehr gering (< 10⁻³ mm). Deshalb gab der Kontakt beim Überziehen nur 1/3 bis 1/2 der Wassermengen wieder frei (3. Spalte), die in Form des Umsetzungspartners aufgegeben worden waren (2. Spalte). Die Analysenzahlen der 4. Spalte lassen erkennen, daß H₂O unter den angewandten Versuchsbedingungen mit den OD-Gruppen des Kontakts zu rund 50% austauscht, daß also adsorbiertes HDO den Kontakt mit 75% D-Gehalt verlassen müßte. Die im Wasser des Alkoholzerrfalls gefundenen D-Gehalte von 76 bzw. 78% sprechen somit eindeutig für HDO als Primärprodukt, wogegen eine 50-proz. Ausgangsmischung von

H₂O + D₂O einen D-Gehalt von 75% nicht ganz erreicht. Das Reaktionsschema Abb. 1 scheint also auch hierdurch gesichert.

Bei der verhältnismäßig starken Bindung des Wassers bzw. des Wasserstoffs an der Kontakt-oberfläche ist die außerordentlich leichte Austauschbarkeit von H- und D-Atomen sehr interessant. Man hat sich wohl vorzustellen, daß infolge der engen räumlichen Annäherung in Adsorptionskomplexen nach Art der Abb. 1 die Aktivierungsenergien für den Übergang der Wasserstoffpartikeln von dem einen in den anderen Bindungszustand erheblich herabgesetzt werden.

Voraussetzung für diese Erleichterung des Überganges ist eine gewisse Gleichartigkeit der beiden Bindungszustände in energetischer und polarer Hinsicht. Ist diese Gleichartigkeit nicht vorhanden — wie z. B. zwischen einer OH-Gruppe der Kontaktobefläche und einer C-C-Doppelbindung —, so findet auch kein Übergang statt, d. h. der Kontakt vermag nicht zu hydrieren. Der leichte Wasserstoffaustausch an den untersuchten Oxydkontakten kommt somit nicht durch verhältnismäßig schwache energetische Bindung der Wasserstoffatome an der Kontaktobefläche zustande, wie bei typischen Hydrierungskontakten, sondern vielmehr durch Wechselwirkung gleichartiger Bindungszustände.

Es ist nicht anzunehmen — wir haben Hinweise dafür —, daß die oben entwickelten Verhältnisse sich auf das hier speziell untersuchte Beispiel beschränken. Bei aller Vorsicht, die man Verallgemeinerungen gegenüber anwenden muß, glauben wir doch sagen zu können, daß auch bei anderen katalytischen Reaktionen, bei denen es auf den Transport von Wasserstoffatomen ankommt, ähnliche Verhältnisse herrschen werden.