

Zerfall von niederen kettenförmigen Kohlenwasserstoffen an metallischen Kontakten

A. KRAUSE

Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań, Polen

Eingegangen am 26. November 1970

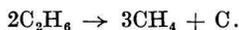
Es wird ein Mechanismus des Zerfalls von niederen Kohlenwasserstoffen am Nickelkatalysator vorgeschlagen, wobei dessen latent kationische Donatorzentren mit quasifreien Elektronen eine wesentliche Rolle spielen.

A mechanism of the decomposition of low hydrocarbons on nickel catalyst is proposed. It is assumed that the latent cation donor centres with quasi-free electrons play an important role in this reaction.

Dieses Thema wurde, wie aus zahlreichen Literaturangaben hervorgeht, an verschiedenen Beispielen ausführlich bearbeitet [1]. Insbesondere ist der Zerfall von niederen Kohlenwasserstoffen, wie CH_4 , C_2H_6 und C_2H_4 genauer studiert worden, wobei man durchweg metallische Katalysatoren verwendete, was übrigens strukturchemisch durchaus begründet ist (s. weiter unten). In der Regel bildet sich bei diesen Umsetzungen elementarer Kohlenstoff, worüber die folgenden Bruttogleichungen Auskunft geben:



bzw.



Auch Äthylen zerfällt [2, 3] bei 400°C in CH_4 und C. Oft wurde für diese Umsetzungen — neben anderen Metallen, wie Pt und W [4, 5] — Nickel als Katalysator benutzt. Über den Mechanismus dieser katalytischen Reaktionen liegen nur Teilergebnisse vor.

Nach einer vom Verfasser angegebenen Theorie [6] bestehen die aktiven Zentren der Ni-Oberfläche aus den latent kationischen Donatorstellen (Don.) mit quasifreien Elektronen und den latent anionischen, defektelektronischen (Def.) Akzeptorradikalen mit Elektronenlücken. Da Nickel kein Edelmetall ist, hat es überschüssige Donatorzentren [6]. Als Beispiel für den Zerfall eines Kohlenwasserstoffs sei zunächst das Methan behandelt. Letzteres ist zwar neutral, doch kann es sich im Hinblick auf eine mögliche Metallalkylbildung in Richtung des Ni-Donators orientieren. Dabei können die H-Atome der CH_4 -Molekel soweit gelockert werden, daß sie in dieser Situation, unter Zuhilfenahme des quasifreien Elektrons des Donatorzentrums, in Hydridwasserstoff übergehen können, der weiter dehydrierend [7] wirkt. Das ist so zu verstehen, daß das H^- -Anion ein weiteres latent kationisches H-Atom der Methanmolekel unter H_2 -Bildung aufgreift, so daß schließlich Kohlenstoff übrigbleibt, was mit den experimentellen Befunden [1, 2] übereinstimmt. Folgende Gleichungen geben darüber Auskunft:



In gleicher Weise läßt sich auch der Mechanismus des Zerfalls anderer Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen und Äthan, ableiten. Beim letzteren ist möglicherweise vorerst mit einem Kracken seitens des Hydridwasserstoffs [7] zu rechnen.

Literatur

1. Vgl. Schwab G. M., *Handbuch der Katalyse*, Vol. 2, 388 ff. Wien 1957.
2. McKinney A. R., *J. Phys. Chem.* **47**, 152 (1942).
3. Kemball C., Taylor H. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 345 (1948).
4. Schwab G. M., Pietsch E., *Z. Phys. Chem.* **121**, 189 (1926).
5. Hirota K., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **16**, 274 (1941).
6. Krause A., *Monatsh. Chem.* **96**, 1134 (1965).
7. Krause A., *Rocz. Chem.* **43**, 1917, 2047 (1969).

Reaktionsmechanismus der Cyclohexanol- und Cyclohexanon-Synthese am Nickelkatalysator, sowie die Bedeutung des Hydridwasserstoffs in der Katalyse

A. KRAUSE

Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań, Polen

Eingegangen am 26. November 1970

Cyclohexanol entsteht durch Hydrierung von Phenol mit Hilfe von Hydridwasserstoff, der an den latent kationischen Donatorzentren des Nickelkatalysators entsteht, Cyclohexanon ist ein Dehydrierungsprodukt des Cyclohexanols. Für diese Reaktion eignet sich, wie der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zeigt, ebenfalls der Nickelkatalysator.

Cyclohexanol is formed by hydrogenation of phenol with hydride hydrogen, which originates on the latent cation donor centres of nickel catalyst, while cyclohexanone is a product of cyclohexanol dehydrogenation. The assumed reaction mechanism shows that nickel catalyst is also suitable for that reaction.

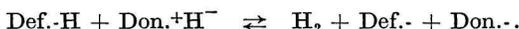
Über die besondere Bedeutung des Hydridwasserstoffs bei katalytischen Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen wurde schon mehrfach berichtet [1]. Dabei erhebt sich zugleich die Frage, ob die Bildung von anionischem Wasserstoff an Oxid- und Metallkatalysatoren tatsächlich stattfindet. Das hängt natürlich mit der Aktivierung des molekularen Wasserstoffs bei entsprechend hohen Temperaturen zusammen. Im allgemeinen ist man der Ansicht, daß der aktivierte Wasserstoff atomar ist. Es kommt aber hinzu, daß die Katalysatoroberfläche inhomogen, zumindest dualistisch ist und nach einer vom Verfasser angegebenen Theorie [2] latent kationische Donatorzentren (Don.) mit quasifreien Elektronen sowie latent anionische defektelektronische (Def.) Akzeptorzentren umfaßt, die als Radikale zu betrachten sind, was heute übrigens nicht mehr bezweifelt wird. Es ist nur logisch, daß man für die Aktivierung des atomaren Wasserstoffs, der latent kationisch ist, die Defektzentren für zuständig hält. Wenn man das zugibt, so muß man einen Schritt weitergehen und die Donatorzentren gleichermaßen berücksichtigen und auch an diesen die Aktivierung des Wasserstoffs voraussetzen. Hier ist die Aktivierung des Wasserstoffs unter Hydridbildung möglich, worüber die folgenden Gleichungen Auskunft geben:



und



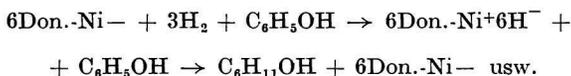
Dabei ist allerdings eine teilweise, rekombinationsähnliche Liquidierung der beiden Wasserstofftypen nicht ausgeschlossen:



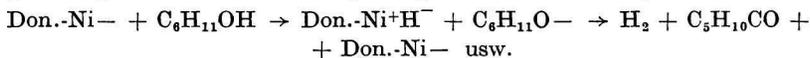
Meist ist es aber so, daß die Oxidkatalysatoren nicht die gleiche Anzahl von Donator- und Defektzentren besitzen. So haben die *n*- oder *p*-Halbleiteroxide, da sie von ihrer stöchiometrischen Einfachformel durch einen gewissen Minder- oder Mehrbetrag an Sauerstoff abweichen, entweder überschüssige Donator-M- oder überschüssige Defekt-M-O-Zentren [2] (M = Metall). Bei den Metallen ist die Sachlage ganz ähnlich [3]; nur die ausgesprochen edlen Metalle haben fast ausschließlich Defektzentren, während bei den typisch unedlen Metallen die Donatorzentren stark überwiegen. Deshalb hat bei den Oxid- und Metallkatalysatoren entweder der atomare oder der Hydridwasserstoff gegebenenfalls die Oberhand. Wichtig ist, daß die H⁻-Anionen sowohl hydrierend wie auch dehydrierend wirken können [1]. Das ist z. B. bei der Synthese des Ammoniaks und dessen Spaltung der Fall. Ebenso beruht das hydrierende Kracken von Kohlenwasserstoffen mit Bildung von Seitenketten auf ähnlichen Prinzipien [4]. Verschiedene Reaktionsmechanismen, wie die Dehydrierung von Alkoholen oder die CO/Wasserdampfkonzersion, waren bisher unklar, weil dabei die Beteiligung des Hydridwasserstoffs unerkannt blieb [1]. Damit soll es nicht gesagt sein, daß der Hydridwasserstoff nun allseits der maßgebende Faktor ist. Wenn es sich z. B. um die Hydrierung der Ketongruppe, d. h. ihres O-Atom handelt, das latent anionisch ist, so dürfte dafür der latent kationische atomare Wasserstoff vorteilhafter sein als das H⁻-Anion.

Es wird hier über einen neuen Mechanismus berichtet, bei dem wieder der Hydridwasserstoff eine wesentliche Rolle spielt. Es handelt sich um die Bildung von Cyclohexanol aus hydriertem Phenol und um die Überführung des Cyclohexanol in Cyclohexanon, was durch eine Dehydrierung des ersteren verursacht wird. Dieses Thema hat insofern praktische Bedeutung, als das Cyclohexanon zu weiteren Synthesen verwendet werden kann, die für die chemische Industrie von Interesse sind.

Es ist bekannt, daß sich der Nickelkatalysator für die Hydrierung des Phenols gut eignet [5]. Da Nickel kein Edelmetall ist, hat es überschüssige Donatorzentren, so daß die Bildung von Hydridwasserstoff gesichert ist. Noch besser dürfte die Auswirkung des Nickelkatalysators bei einem alkalischen Zuschlag (MgO, CaO oder K₂O) sein, da dann die Defektzentren (eine Lewis-Säure) [2] für die Aktivierung des atomaren Wasserstoffs, der das O-Atom der phenolischen OH-Gruppe evtl. angreifen könnte, versperrt werden. Statt dessen kann jetzt das Phenol (eine Säure) in der Nähe des alkalischen Zuschlags (s. oben) seinen chemisorptiven Standort wählen, während es sonst das Donatorzentrum, eine Lewis-Base, belegen und die Bildung von Hydridwasserstoff beeinträchtigen würde. Dieser entwickelt sich nunmehr ungehindert und hydriert den Phenolring nach Art einer schonenden Krackwirkung, indem sich die H⁻-Leitungselektronen zwischen die C=C-Doppelbindungen einschieben [4]:



Die Überführung des Cyclohexanols in Cyclohexanon beruht auf der Dehydrierung des ersteren. Da dieses ein sekundärer Alkohol und auch eine latente Säure ist, so steuert es in Richtung des Donatorzentrums (einer Lewis-Base), wo es sich des H-Atoms seiner OH-Gruppe entledigt, das nach Übernahme des quasifreien Elektrons vom Donatorzentrum in H⁻ übergeht. Das H⁻ wirkt nun dehydrierend, indem es ein weiteres benachbartes H-Atom der Cyclohexanolmolekel, das latent kationisch ist, unter H₂-Bildung auffängt, so daß Ketonbildung erfolgt und damit auch Cyclohexanon entsteht:



Literatur

1. Krause A., *Rocz. Chem.* **43**, 1301, 1917, 2167 (1969).
2. Krause A., *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt) **30**, 233 (1961); vgl. dazu Schwab G. M., *ibid.* **30**, 238 (1961).
3. Krause A., *Monatsh. Chem.* **96**, 1134 (1965).
4. Krause A., *Rocz. Chem.* **43**, 2047 (1969).
5. Vgl. D'Or L., Orzechowski A., *C. R. Acad. Sci.* (Paris) **235**, 368 (1952).