

# Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid

VON H. KNÖZINGER (\*)

*Zum Studium der Dehydratisierung von Alkoholen an  $\gamma$ -Aluminiumoxid, bei der Wasser, Olefine und/oder Äther entstehen, wurden kinetische Methoden neben IR-spektroskopischen Untersuchungen der adsorbierten Moleküle eingesetzt. Die monomolekulare Olefinbildung verläuft wahrscheinlich über eine Oberflächenverbindung, in der ein Alkoholmolekül über zwei gewinkelte H-Brücken mit einer OH-Gruppe und einem Sauerstoff-Ion der Oberfläche verbunden ist. Zur Ätherbildung (bimolekulare Reaktion) werden dagegen OH-Gruppen sowie Sauerstoff- und Aluminium-Ionen der Oberfläche benötigt. Der Äther entsteht aus einer Alkoholatgruppe der Oberfläche und molekular adsorbiertem Alkohol.*

## 1. Einleitung

Die heterogen von Aluminiumoxid katalysierte Dehydratisierung von Alkoholen ist seit Ende des 18. Jahrhunderts bekannt. Trotzdem finden sich erst in jüngster Zeit Ansätze für ein Verständnis der Elementarvorgänge bei heterogen katalysierten Eliminierungsreaktionen; die Aufklärung der Reaktionsmechanismen in flüssiger Phase ist demgegenüber sehr viel weiter fortgeschritten<sup>[1]</sup>. Für die Dehydratisierung an Aluminiumoxid, die meist am Beispiel des Äthanolstudiert wurde, suchte man oft Analogien zur Reaktion in flüssiger Phase. Einen ausgezeichneten Überblick über die Entwicklung bis 1960 gab Winfield<sup>[2]</sup>. Noch heute stehen sich recht unterschiedliche Vorstellungen über den Mechanismus der an Aluminiumoxid heterogen katalysierten Dehydratisierung von Alkoholen gegenüber. Bei aliphatischen und einigen anderen Alkoholen sind die Verhältnisse besonders verwickelt, da neben der Wasserabspaltung in bimolekularer Reaktion Äther entstehen. Kinetische Untersuchungen sind hier nur sinnvoll, wenn das Reaktionsschema bekannt ist.

Einen Oxonium-Carboniumionen-Mechanismus, wie er in flüssiger Phase in saurem Medium angenommen wird, befürworten mehrere Autoren<sup>[3-6]</sup> auch für die Dehydratisierung von Alkoholen an festen Oberflächen. Im Adsorptionsschritt soll sich ein Proton von der Oberfläche an den Alkohol addieren. Dieser Vorgang ist durch die Bildung mehr oder weniger stark polarisierter H-Brücken zu verstehen<sup>[2]</sup>. Pines und Haag<sup>[7]</sup> bestätigten diesen Mechanismus unter Berücksichtigung der Oberflächeneigenschaften des Aluminiumoxids auch bei der Dehydratisierung von 2-

Butanol (vgl. dazu aber<sup>[8]</sup>). Für die Beteiligung von Oberflächenprotonen oder OH-Gruppen spricht die Notwendigkeit der Anwesenheit von Wasser auf der Kontaktoberfläche<sup>[9,10]</sup>; ein eindeutiger Zusammenhang der Dehydratisierungsaktivität mit der Acidität der Oberfläche scheint jedoch nicht zu bestehen<sup>[7]</sup>. Zur Bildung eines Oxoniumions durch Protonenaddition müßte man für die Aluminiumoxidoberfläche Säurezentren vom Brønstedtyp fordern; Parry<sup>[11]</sup> wies IR-spektroskopisch an Aluminiumoxid mit adsorbiertem Pyridin aber ausschließlich Zentren vom Lewistyp nach. Möglicherweise vorhandene Brønstedzentren sind mit Sicherheit nur sehr schwach sauer<sup>[12]</sup>, so daß eine ionische Protonenaddition an Alkohole nicht sehr wahrscheinlich ist.

Aufgrund der notwendigen Anwesenheit von Wasser auf der Katalysatoroberfläche<sup>[9,10]</sup> und unter Berücksichtigung des Prinzips der geringsten Strukturänderung leiteten Eucken und Wicke<sup>[10,13,14]</sup> einen Wasserstoffaustausch-Mechanismus ab. Dabei soll das Substratmolekül derart adsorbiert sein, daß die Struktur der Produktmoleküle schon möglichst angenähert vorgebildet ist. Bei einem Oxonium-Carboniumionen-Mechanismus und bei einigen anderen Mechanismen muß Wasserstoff mit der Katalysatoroberfläche ausgetauscht werden.

Im Gegensatz zu ionischen Mechanismen wurde für die Dehydratisierung von Äthanol ein kovalent gebundener Adsorptionskomplex in Form eines Oberflächenalkoholats postuliert<sup>[15-17]</sup>. Die Dissoziation dieser Oberflächenverbindung liefert Äthylen, während die Kondensation zweier benachbarter Alkoholat-

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Knözinger  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
8 München 2, Sophienstraße 11

[1] D. V. Banthorpe: Elimination Reactions. Elsevier, Amsterdam 1963.

[2] M. E. Winfield in P. H. Emmett: Catalysis. Reinhold, New York 1960, Bd. VII, S. 93.

[3] F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 54, 3274 (1932).

[4] W. S. Brey jr. u. K. A. Krieger, J. Amer. chem. Soc. 71, 3637 (1949).

[5] J. G. M. Bremner, Research 1, 281 (1948).

[6] R. A. Ross u. D. E. R. Bennett, J. Catalysis 8, 289 (1967).

[7] H. Pines u. W. O. Haag, J. Amer. chem. Soc. 83, 2847 (1961).

[8] H. Pines u. J. Manassen, Advances Catalysis related Subjects 16, 49 (1966).

[9] L. A. Munro u. W. R. Horn, Canad. J. Res. 12, 707 (1935).

[10] A. Eucken u. E. Wicke, Naturwissenschaften 32, 161 (1944).

[11] E. P. Parry, J. Catalysis 2, 371 (1963).

[12] H. Knözinger u. H. Spannheimer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 575 (1966).

[13] A. Eucken, Naturwissenschaften 34, 374 (1947).

[14] E. Wicke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 86 (1948).

[15] J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 692 (1907).

[16] V. N. Ipatieff: Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures. Macmillan Co., New York 1936.

[17] K. V. Topchieva, K. Yun-Pin u. I. V. Smirnova, Advances Catalysis related Subjects 9, 799 (1957).

gruppen zur Ätherbildung führt. *Topchieva* et al.<sup>[17]</sup> betrachten als aktive Zentren die OH-Gruppen der Oberfläche. Auch wenn in IR-Spektren einiger an Aluminiumoxid adsorbierter Alkohole Alkoholatstrukturen nachgewiesen werden konnten<sup>[18, 19]</sup>, ist damit kein eindeutiger Beweis für den geschilderten Mechanismus erbracht.

*Heiba* und *Landis*<sup>[20]</sup> verglichen die Produkte bei der Dehydratisierung von Alkoholen mit denen bei der Pyrolyse der entsprechenden Alkoholate. Da die Autoren aber oberhalb 300 °C mit Sicherheit nicht die Primärprodukte erfaßt haben, ist der Schluß auf einen bestimmten Mechanismus zumindest nicht zwingend.

Einen Radikalmechanismus diskutierte *Vasserberg*<sup>[21]</sup>. In der Tat konnten an Aluminiumoxidoberflächen durch Adsorptionsspektren im Sichtbaren und UV sowie durch ESR-Untersuchungen Radikale von Verbindungen mit extremen Elektronendonatoreigenschaften nachgewiesen werden<sup>[22–25]</sup>. Diese Eigenschaften treten bei Alkoholen nicht so ausgeprägt wie bei den untersuchten Aromaten auf. Da außerdem Radikalmechanismen bevorzugt in unpolaren Medien ablaufen, Metalloxydoberflächen aber sehr wohl als polar angesehen werden müssen<sup>[26]</sup>, ist dieser Weg wenig wahrscheinlich.

Einige Autoren betrachteten die Dehydratisierung (und die Dehydrierung) von Alkoholen im Rahmen der Elektronentheorie der heterogenen Katalyse als Elektronen-Donator-Acceptor-Reaktion. So nehmen *Wolkenstein*<sup>[27, 28]</sup> und *Garner*<sup>[29]</sup> für die Dehydrierung einen Elektronenacceptorschritt, für die Dehydratisierung einen Donatorschritt als geschwindigkeitsbestimmend an. *Hauße*<sup>[30]</sup> sieht dagegen für die Dehydrierung von Äthanol die Desorption von Aceton als geschwindigkeitsbestimmenden Donatorschritt an. Es scheint allerdings sehr fraglich, ob die Dehydratisierung von Alkoholen eine Donator-Acceptor-Reaktion ist, da vermutlich nicht Einzelelektronen, sondern Elektronenpaare verschoben werden. So konnte *Meye*<sup>[31]</sup> zeigen, daß weder p- noch n-Dotierung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung von Methanol zu Dimethyläther eindeutig beeinflußt.

[18] R. G. Greenler, J. chem. Physics 37, 2094 (1962).

[19] D. Treibmann u. A. Simon, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 562 (1966).

[20] E. Heiba u. P. S. Landis, J. Catalysis 3, 471 (1964).

[21] V. E. Vasserberg, I. R. Davydova u. T. V. Georgievskaya, Kinetika i Kataliz 2, 773 (1961).

[22] J. J. Rooney u. R. C. Pink, Trans. Faraday Soc. 58, 1632 (1962).

[23] D. M. Brouwer, J. Catalysis 1, 372 (1962).

[24] A. E. Hirschler u. J. O. Hudson, J. Catalysis 3, 239 (1964).

[25] B. D. Flockhart, J. A. N. Scott u. R. C. Pink, Trans. Faraday Soc. 62, 730 (1966).

[26] G.-M. Schwab u. L. Lassak, Kolloid-Z. Z. Polymere 206, 37 (1965).

[27] F. F. Wolkenstein, Advances Catalysis related Subjects 12, 223 (1960).

[28] F. F. Wolkenstein: The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors. Pergamon Press, Oxford 1963.

[29] W. E. Garner, Advances Catalysis related Subjects 9, 169 (1956).

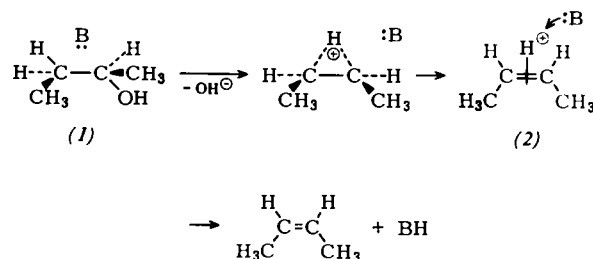
[30] K. Hauße, Advances Catalysis related Subjects 7, 213 (1955).

[31] W. Meye, Diplomarbeit, Universität München, 1967.

Zu differenzierteren Vorstellungen kamen *Pines* et al., indem sie den Einfluß der Substratstruktur auf die Primärproduktverteilung untersuchten. Eine sekundäre Isomerisierung der Primärprodukte, die an reinem Aluminiumoxid meist auftritt<sup>[32]</sup>, wurde durch Modifikation der Katalysatoren mit Ammoniak, Pyridin oder Piperidin unterdrückt.

Für die Dehydratisierung von Menthol und Neomenthol finden *Pines* und *Pillai*<sup>[33]</sup> bevorzugt eine *trans*-Eliminierung. Zur Erklärung diskutieren sie Nachbargruppeneffekte sowie eine Reaktion an bevorzugten Stellen des Katalysators, z.B. an Stufen oder in genügend engen Poren und Spalten, eine Vorstellung, die *Schwab*<sup>[34]</sup> bereits vorgeschlagen hatte. Die heterogen katalysierte HCl-Abspaltung aus Menthyl- und Neomenthylchlorid verläuft ebenfalls unter *trans*-Eliminierung<sup>[35]</sup>. Bei der Wasserabspaltung aus 2-*endo*- und 2-*exo*-Bornanol entsteht als Hauptprodukt Camphen. *Pines* et al.<sup>[36]</sup> deuten diese Reaktion über eine synchrone *trans*-Eliminierung, wobei ein saures Zentrum (A) der Oberfläche die Hydroxygruppe, ein basisches (B) das Proton anzieht. Zu den gleichen Vorstellungen kommen sie für die Dehydratisierung von *endo*- und *exo*-Norbornanol, die in Poren günstiger Dimension ablaufen soll. Auch für die Dehydratisierung primärer aliphatischer Alkohole nehmen *Pines* et al. eine *trans*-Eliminierung als bevorzugt an. Sie schließen dies aus der Primärproduktverteilung bei der Wasserabspaltung aus 1-Butanol<sup>[7]</sup>, Isobutanol und 2-Phenyl-1-propanol<sup>[37]</sup> mit und ohne <sup>14</sup>C-Markierung<sup>[8]</sup> unter Berücksichtigung von Nachbargruppeneffekten. Einen Oxonium-Carboniumionen-Mechanismus schließen die Autoren in diesen Fällen aus.

Um die Frage der zeitlichen Folge der Elementarschritte zu klären, wurde die Dehydratisierung primärer und sekundärer Alkohole mit der Dehydratisierung tertiärer Alkohole verglichen. *Pines* et al. schließen daraus, daß die Dehydratisierung des tert.-Pentylalkohols über einen Carboniumionen-Mechanismus abläuft, aus dem primären Neopentylalkohol dagegen Hydroxygruppe und  $\gamma$ -Proton gleichzeitig abgespalten werden<sup>[38]</sup>. Auch bei den Paaren 3,3-Dimethyl-2-butanol und 2,3-Dimethyl-2-butanol<sup>[38]</sup> sowie 3,3-Dimethyl-2-pentanol und 2,3-Dimethyl-2-pentanol<sup>[38]</sup> soll eine *trans*-Eliminierung vorliegen, wobei die sekundären Alkohole bevorzugt über einen synchronen Mechanismus dehydratisiert werden, während die tertiären den Weg über ein Carboniumion wählen. Auch Nachbargruppeneffekte, die zur Umorientierung des Kohlenstoffgerüsts führen, sind insbesondere bei Alkoholen vom Neopentyltyp möglich. Bei der Dehydratisierung von 2-Butanol (1) sowie 2- und 3-Pentanol wurden als Primärprodukte sowohl 1- als auch *cis*- und *trans*-2-Alkene beobachtet<sup>[7, 38]</sup>. Stets ist dabei das *cis*-Alken über das thermische Gleichgewicht hinaus gegenüber dem



[32] H. Pines u. W. O. Haag, J. Amer. chem. Soc. 82, 2471 (1960).

[33] H. Pines u. C. N. Pillai, J. Amer. chem. Soc. 83, 3270 (1961).

[34] G.-M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, J. Amer. chem. Soc. 71, 1806 (1949).

[35] P. Andréu, E. Bussmann, H. Noller u. S. K. Sim, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 739 (1962).

[36] K. Watanabe, C. N. Pillai u. H. Pines, J. Amer. chem. Soc. 84, 3934 (1962).

[37] J. Herling u. H. Pines, Chem. and Ind. 1963, 984.

[38] C. N. Pillai u. H. Pines, J. Amer. chem. Soc. 83, 3274 (1963).

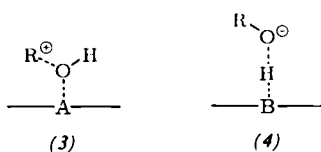
*trans*-Alken bevorzugt. Pines et al. deuten dieses Ergebnis durch eine synchrone *trans*-Eliminierung.

Der intermediär durchlaufene Proton-Olefin-Komplex (2) soll für das ungewöhnlich hohe *cis,trans*-Verhältnis verantwortlich sein.

Zusammenfassend stellten Pines und Manassen<sup>[18]</sup> fest, daß bei der Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid saure und basische Zentren in den Reaktionsablauf eingreifen. Für die Dehydratisierung tertiärer Alkohole soll ein Carboniumionen-Mechanismus, für die Dehydratisierung primärer und sekundärer Alkohole ein Synchron-Mechanismus zu bevorzugen sein. Wenn möglich, verläuft die Reaktion als einfache 1,2-*trans*-Eliminierung. Nachbargruppeneffekte können zur Wanderung von Methylgruppen führen. Die Reaktion soll bevorzugt an Stufen, in Poren und in Spalten des Oxids ablaufen. Das Aluminiumoxid muß demnach das Alkoholmolekül so umgeben, daß die sauren Zentren als Protonendonatoren (Elektronenacceptoren), die basischen als Protonenacceptoren (Elektronendonatoren) wirken können. Der Katalysator wird deshalb als Pseudolösungsmittel betrachtet, und die starke Analogie mit Eliminierungen in flüssiger Phase wird betont.

In Anlehnung an diese Vorstellungen haben Jain und Pillai<sup>[39]</sup> einen Mechanismus („adsorbed phase substitution-elimination mechanism“) entworfen, der auch besonders die bimolekulare Ätherbildung einbezieht.

Nachdem man dem Aluminiumoxid elektrophile (A) und nucleophile (B) Stellen an der Oberfläche zuschreibt, sollten auch zwei Arten adsorbierter Alkoholmoleküle vorliegen: Carboniumionen (3) und Alkoholationen (4). Ein nucleophiler Angriff von (4) am positiv geladenen C-Atom von (3) führt zur Ätherbildung (vgl. homogene S<sub>N</sub>2-Reaktionen), während die Abstraktion eines β-Protons aus dem Carboniumion (3) durch das Alkoholat (4) (oder durch die basische Stelle der Oberfläche, wie gegenwärtig angenommen wird) zum Olefin führt. Nach dieser Vorstellung erteilt also der Katalysator den reagierenden Molekülen die nötige Polarität und fixiert sie außerdem in der richtigen Anordnung. Die adsorbierte Phase ähnelt mithin einem polaren Medium, in dem nucleophile Substitution und Eliminierung miteinander konkurrieren.



Die Vorstellung zweier unterschiedlicher Reaktionspartner bei der Ätherbildung wurde von den gleichen Autoren<sup>[39a]</sup> durch die simultane Dehydratisierung von Phenol und aliphatischen Alkoholen sowie durch Vergiftungsversuche wahrscheinlich gemacht.

## 2. Das Reaktionsschema bei der Dehydratisierung von Alkoholen

Bei der Dehydratisierung einfacher Alkohole an Aluminiumoxid treten vorwiegend Äther, Olefine und Wasser auf, die in Folge- oder Parallelschritten oder auch simultan gebildet werden können. Balaceanu und

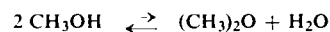
[39] J. R. Jain u. C. N. Pillai, Tetrahedron Letters 11, 675 (1965).

[39a] I. R. Jain u. C. N. Pillai, J. Catalysis 9, 322 (1967).

Jungers<sup>[40]</sup> vermuten bei der Dehydratisierung von Methanol und Äthanol bis etwa 200 °C eine primäre Ätherbildung mit möglicher Gleichgewichtseinstellung. Äthylen wird bei der Dehydratisierung des Äthanols als Sekundärprodukt unter Äthanolrückbildung, bei höheren Temperaturen auch direkt gebildet. Isagulyants et al.<sup>[41,42]</sup> gelangen durch Untersuchungen an [<sup>14</sup>C]-Äthanol zu den gleichen Vorstellungen, fordern aber für die sekundäre Olefinbildung den Weg über die Wasserabspaltung aus Äther. Von Stauffer und Kranich<sup>[43]</sup> wird dagegen für die primären aliphatischen Alkohole bis n-Hexanol eine Dehydratisierung zu Äther und Olefin in unabhängigen Parallelschritten angenommen. Für andere Alkohole liegen kaum umfassende Ergebnisse vor.

Eine vorteilhafte Methode zur Ermittlung des Reaktionsschemas komplexer Reaktionen ist die Untersuchung der Produktverteilung in Abhängigkeit von Katalysatortemperatur und Kontaktzeit. Wir haben auf diese Weise das Reaktionsschema für die Dehydratisierung einiger unverzweigter und verzweigter aliphatischer Alkohole untersucht<sup>[44,45]</sup>. Für alle im folgenden geschilderten kinetischen Untersuchungen verwendeten wir γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator<sup>[45]</sup>.

Da Methanol bis etwa 320 °C eindeutig über die bimolekulare Reaktion



bei möglicher Gleichgewichtseinstellung zu Äther dehydratisiert wird, sei das Reaktionsschema am Beispiel der Dehydratisierung von Äthanol erläutert. In Abbildung 1 sind die

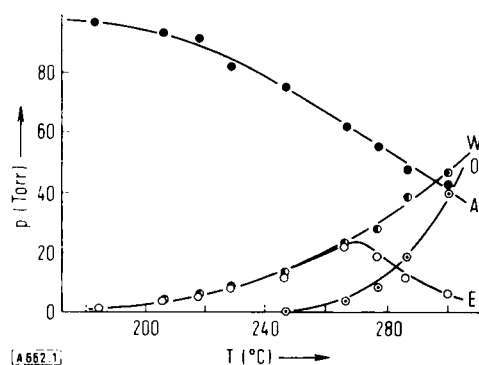
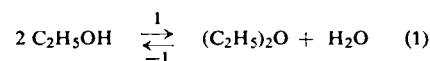


Abb. 1. Produktverteilung bei der Dehydratisierung von Äthanol an γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Funktion der Temperatur [45].

A = Alkohol, E = Äther, O = Olefin, W = Wasser.

Partialdrücke der auftretenden Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei niedrigen Temperaturen erhält man ausschließlich Äther und Wasser in äquimolaren Mengen; die Reaktion verläuft also nach



[40] J. C. Balaceanu u. J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. belges 60, 476 (1951).

[41] G. W. Isagulyants, A. A. Balandin, E. J. Popow u. Yu. J. Derbenzew, Ž. fiz. Chim. 38, 20 (1964).

[42] G. W. Isagulyants u. A. A. Balandin in: Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. Intern. Atomic Energy Agency, Wien 1962, S. 245.

[43] J. E. Stauffer u. W. L. Kranich, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 1, 107 (1962).

[44] H. Knözinger u. R. Köhne, J. Catalysis 3, 559 (1964).

[45] H. Knözinger u. R. Köhne, J. Catalysis 5, 264 (1966).

Erst oberhalb 240 °C wird Äthylen gebildet. Das Maximum im Konzentrationsverlauf des Äthers deutet einen sekundären Ätherzerfall an. Da die Äthylenbildung gerade im Bereich des Wendepunkts der Ätherkurve beginnt, sollte Äthylen beim sekundären Zerfall des Äthers entstehen. Am gleichen Katalysator liefert Diäthyläther in der Tat Äthanol und

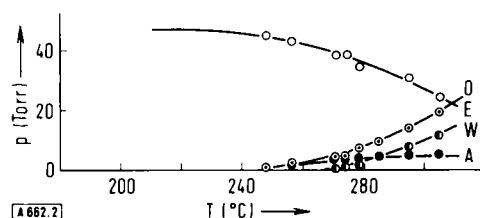
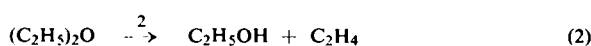
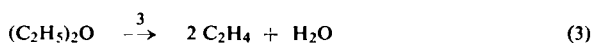


Abb. 2. Produktverteilung beim Zerfall von Diäthyläther an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Funktion der Temperatur [45].  
A = Alkohol, E = Äther, O = Olefin, W = Wasser.

Äthylen (vgl. Abb. 2). Beide Diagramme zeigen, daß der sekundäre Zerfall des Äthers an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zwischen 240 und 250 °C einsetzt. Die Konzentrationen von Äthanol und Äthylen verlaufen in Abbildung 2 zunächst äquimolar.



Oberhalb 260 °C nimmt die Konzentration von Äthylen steiler zu als die von Äthanol, während gleichzeitig auch Wasser auftritt, das einer sekundären Wasserabspaltung aus Äthanol entstammt oder nach



entsteht. Auch bei langen Kontaktzeiten wird unterhalb 240 °C kein Äthylen beobachtet, während bei 256 °C (Abb. 3) geringe, mit zunehmender Kontaktzeit steigende Äthylenkonzentrationen auftreten. Da der Konzentrationsverlauf

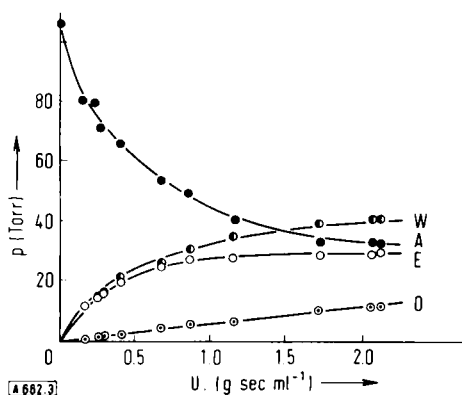
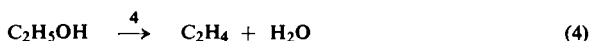


Abb. 3. Umsatzisothermen bei der Dehydratisierung von Äthanol an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 256 °C [45].  
A = Alkohol, E = Äther, O = Olefin, W = Wasser, U = Umsatz.

für Äthylen nicht die für reine Folgereaktionen charakteristische Induktionsperiode (mit zur Abszisse hin konvexer Krümmung) aufweist, muß sich der sekundären Äthylenbildung aus dem Primärprodukt Äther eine direkte Olefinbildung aus Äthanol



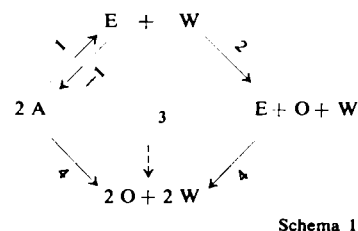
überlagern und damit die Induktionsperiode verwischen. Die beiden zu Äthylen führenden Schritte (3) und (4) laufen also offenbar gleichzeitig ab und setzen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  etwa im gleichen Temperaturbereich (240 bis 250 °C) ein.

Um 300 °C und darüber wird das Äthanol nicht nur dehydratisiert, sondern auch zu Acetaldehyd und Wasserstoff dehydriert [45].

Die unverzweigten primären Alkohole bis n-Hexanol verhalten sich völlig analog. Allerdings werden die Temperaturbereiche reiner Ätherbildung mit zunehmender Kohlenstoffzahl enger, so daß schon bei n-Butanol die (1), (2) und (4) analogen Reaktionen nahezu gleichzeitig beginnen. Deshalb kann keine dieser Reaktionen bei höheren primären Alkoholen als n-Propanol direkt kinetisch untersucht werden.

Zusätzlich treten bei den höheren Homologen der primären Alkohole Isomerisierungen der primär gebildeten 1-Olefine auf. Übereinstimmend mit Pines und Haag [7] fanden wir bei der Dehydratisierung von n-Butanol eine Isomerisierung von 1-Buten zu cis- und trans-2-Buten (mit deutlicher Bevorzugung des cis-Produkts), aber keine Skelettisomerisierungen [45].

Bei den primären Alkoholen mit zwei bis sechs C-Atomen werden also die den Reaktionen (1) bis (4) entsprechenden Schritte beobachtet, wobei die Ätherbildung für Äthanol und n-Propanol bei niedrigen Temperaturen eindeutig isolierbar ist. Mit steigender Temperatur treten – im gleichen Temperaturbereich beginnend – die primäre Olefinbildung aus Alkohol und die sekundäre Olefinbildung aus Äther mehr und mehr in den Vordergrund. Ob die sekundäre Olefinbildung unter Alkoholrückbildung nach Schritt (2) oder unter Wasserabspaltung aus dem Äther nach Schritt (3) abläuft, läßt sich nicht eindeutig entscheiden. Zumindest bei niedrigen Temperaturen sollte aber Schritt (2) bevorzugt sein, da erfahrungsgemäß die Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Beanspruchung mehrerer Bindungen im reagierenden Molekül sehr gering ist. Um 300 °C ist aber auch Schritt (3) nicht grundsätzlich auszuschließen (vgl. [17]). Für die primären aliphatischen Alkohole lassen sich die möglichen Reaktionsrichtungen in Schema 1 darstellen, das mit den Ergebnissen von Balaceanu und Jungers [40] sowie Bliss, Butt et al. [46,47,47a] in Einklang steht.



Isopropanol, 2-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol wurden ebenfalls untersucht [44,45]. Bei gleichzeitiger Propylenbildung liefert die Dehydratisierung von Isopropanol nur geringe Mengen Isopropyläther. Bei der Wasserabspaltung aus 2-Butanol wurden 1- sowie cis- und trans-2-Buten gefunden, die nach Pines und Haag [32] in Parallelschritten primär gebildet werden. Isobutanol und tert.-Butanol liefern mit mehr als 95 % Ausbeute Isobutylen (bezogen auf umgesetzten Alkohol).

Benzylalkohol bildet bis 200 °C ausschließlich Dibenzyläther [48], während aus Cyclohexanol Cyclo-

[46] J. B. Butt, H. Bliss u. C. A. Walker, A. I. Ch. E. Journal 8, 42 (1962).

[47] H. J. Solomon, H. Bliss u. J. B. Butt, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 6, 325 (1967).

[47a] R. Mezaki u. J. B. Butt, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 7, 120 (1968).

[48] P. Sabatier u. P. Mailhe, Ann. Chim. physique [8] 20, 298 (1910).

hexen abgespalten wird [7,49,94]. Eine langsame sekundäre Skelettisomerisierung von Cyclohexen zu Methylcyclopenten wurde von *Pines* und *Haag* [7] erst oberhalb 300 °C an stark sauren Oxiden beobachtet.

Unter den aufgeführten Alkoholen eignen sich diejenigen zu kinetischen Untersuchungen, bei deren Dehydratisierung sich einzelne Primärschritte wenigstens in engen Temperaturbereichen eindeutig isolieren lassen. Methanol, Äthanol, n-Propanol und Benzylalkohol können repräsentativ zum Studium der Ätherbildung, tert.-Butanol, Isobutanol und Cyclohexanol zum Studium der Olefinbildung herangezogen werden. Da für die katalytische Wirksamkeit einer Oberfläche deren Struktur und Eigenschaften ebenso wie die Oberflächenverbindungen der Substrate und Reaktionsprodukte von entscheidender Bedeutung sind, sei der Diskussion kinetischer Untersuchungen eine Betrachtung der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche und der Adsorptionsstrukturen von Alkoholen und ihren Dehydratisierungsprodukten vorangestellt.

### 3. Die Oberflächenstruktur von $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Im einfachsten Modell über die Oberflächenzentren von Aluminiumoxid werden sie als unvollständig koordinierte Aluminium- und Sauerstoff-Ionen angesehen, wobei die Oberfläche völlig frei von OH-Gruppen sein soll. Andere Modelle ziehen Kationenfehlstellen und Spannungsstellen ("strained sites"), die durch die Dehydratisierung der ursprünglich hydratisierten Oberfläche entstehen, in Betracht [50, 51]. Zu einem detaillierteren Modell, das den folgenden Betrachtungen zugrunde liegt, kam *Peri* [52] durch Untersuchung der

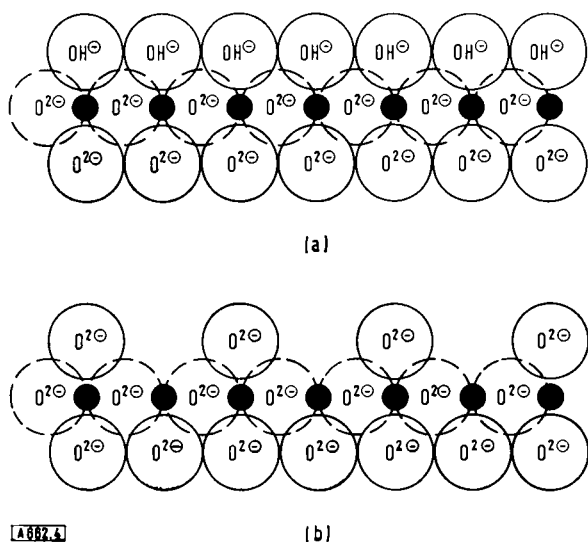


Abb. 4. Senkrechter Schnitt durch eine ideale Oberfläche von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) hydratisierte Oberfläche, (b) dehydratisierte Oberfläche, ● = Al (nach [52]).

[49] M. Kraus, K. Kochloeff, L. Beránek u. V. Bažant, Proc. third int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964, S. 577.

[50] E. B. Corneliuss, T. H. Milliken, G. A. Mills u. A. G. Oblad, J. phys. Chem. 59, 809 (1955).

[51] S. G. Hindlin u. S. W. Weller, Advances Catalysis related Subjects 9, 70 (1957).

[52] J. B. Peri, J. phys. Chem. 69, 211, 220 (1965).

Wasseradsorption und Analyse der IR-Spektren des an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbierten Wassers (vgl. Abb. 4a).

Das Oxid liegt in Form eines Defektgitters vom Spinelltyp vor. Ionische Oberflächen werden im allgemeinen durch Anionen begrenzt, die sich leichter als Kationen polarisieren lassen. Obwohl viele Autoren (z. B. [53]) die [111]-Fläche des Sauerstoffteilgitters für energetisch begünstigt halten, folgert *Peri*, daß  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von der [100]-Fläche begrenzt sei. Um die Oberflächenenergie zu verringern, adsorbieren derartige Oxide in charakteristischer Weise Wasser, das möglichst zur Bildung von OH-Gruppen führt. Die Abgabe von Wasser aus einer hydratisierten Oberfläche durch Kondensation zweier OH-Gruppen muß Sauerstoff-Ionen freilegen. Die zurückbleibenden OH-Gruppen nehmen unterschiedliche Eigenschaften an, die *Peri* durch die Änderung ihrer unmittelbaren Umgebung erklärt. Gleichzeitig verlieren Aluminium-Ionen der zweiten Atomlage ihre vollständige Koordination und sind durch Sauerstofflücken von der Oberfläche her zugänglich (vgl. Abb. 4b).

Aluminiumoxid hält auch nach vielstündiger Vakuumdehydratisierung einen allein von der Ausheiztemperatur bestimmten Anteil der Monobelegung an Wasser an der Oberfläche fest [54, 55], das als irreversibel adsorbiert bezeichnet wird und teils molekular, teils als OH-Gruppen vorliegt [52, 54, 56]. Adsorptionsisobaren für den Wasserpartialdruck Null – d. h. für den irreversibel adsorbierten Wasseranteil – zeigen, daß im Temperaturbereich der katalytischen Alkoholdehydratisierung mit reinem Wasser keine Monobelegung der Oberfläche mit OH-Gruppen erreicht wird [55]. In diesem Bereich werden also nach *Peris* Modell OH-Gruppen und Sauerstoff-Ionen sowie unvollständig koordinierte Aluminium-Ionen in der Oberfläche zugänglich sein. Da auch Alkohole irreversibel adsorbiert werden [57, 58], wird die Verteilung dieser drei Arten von Zentren bei der Katalyse durch die Adsorption des Alkohols modifiziert sein.

Durch gaschromatographische Methoden konnte gezeigt werden, daß irreversibel an Aluminiumoxid adsorbiertes Wasser von Äthanol und umgekehrt auch irreversibel adsorbiertes Äthanol von Wasser aus der Oberfläche teilweise verdrängt wird [59]. Die bei der Kondensation zweier OH-Gruppen unter Bildung und Desorption von Wasser in ihrer Koordination gestörten Aluminium-Ionen sind als Säurezentren vom Lewisstyp zu betrachten [60, 61], die sich durch organische

[53] J. H. de Boer, G. M. M. Houben, B. C. Lippens, W. H. Meijs u. W. K. A. Walrave, J. Catalysis 1, 1 (1962).

[54] J. B. Peri u. R. B. Hannan, J. phys. Chem. 64, 1526 (1960).

[55] H. Spannheimer u. H. Knözinger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 570 (1966).

[56] J. H. de Boer, J. H. M. Fortuin, B. C. Lippens u. W. H. Meijs, J. Catalysis 2, 1 (1963).

[57] J. J. Kipling u. D. B. Peakall, J. chem. Soc. (London) 1957, 834.

[58] H. Knözinger u. H. Stolz, Kolloid Z., Z. Polymere 223, 42 (1968).

[59] H. Knözinger, H. Spannheimer u. G. Kinshofer, unveröffentlicht.

[60] J. B. Peri, J. phys. Chem. 69, 231 (1965).

[61] J. B. Peri, Actes Congr. intern. Catalyse, 2e, Paris 1960, Bd. 1, S. 1333.

Basen sehr selektiv vergiften lassen<sup>[11,12]</sup>. Die OH-Gruppen sind allenfalls äußerst schwach saure Brønstedzentren<sup>[11,62]</sup>. Protonen auf Kationenfehlstellen wurden ebenfalls als Protonendonatoren diskutiert, können aber wegen ihrer hohen Aktivierungsenergie erst ab 400 °C eingreifen<sup>[63]</sup>.

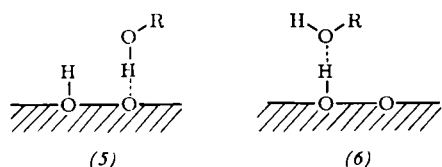
#### 4. IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorptionsstrukturen

##### 4.1. Adsorption von Alkoholen

Bei der Adsorption von Alkoholen, insbesondere von Äthanol, wurden IR-spektroskopisch drei Oberflächenverbindungen gefunden: 1. Über H-Brücken molekular adsorbierter Alkohol<sup>[67,70]</sup>; 2. durch dissoziative Adsorption entstandene Alkoholatgruppen<sup>[18,19,64–67,75,76]</sup>; 3. durch Oxidation der Alkohole gebildete Carboxylatgruppen<sup>[18,19,67,76,80,81]</sup>.

##### 4.1.1. Molekulare Adsorption der Alkohole

Während *Babushkin et al.*<sup>[64,65]</sup> und *Boreskov et al.*<sup>[66]</sup> molekular adsorbiertes Äthanol auch bei höheren Desorptionstemperaturen noch nachzuweisen glauben, stellen *Greenler*<sup>[18]</sup> (bei Methanol und Äthanol), *Treibmann und Simon*<sup>[19]</sup> (bei Äthanol, n-Propanol und Isopropanol) und *Kagel*<sup>[67]</sup> (bei n-Propanol und n-Butanol) leichte Desorbierbarkeit schon bei Zimmertemperatur fest. NMR-Untersuchungen zeigten, daß die Hydroxygruppe der Alkohole in direkte Wechselwirkung mit der Oxidoberfläche tritt<sup>[68,69]</sup>; die Bildung von H-Brücken ist deshalb anzunehmen. *Kagel*<sup>[67]</sup> nimmt ohne direkten spektroskopischen Nachweis die gleichzeitige Existenz der Strukturen (5) und (6) an, in denen das Alkoholmolekül die aktive bzw. die passive H-Brücke bildet.

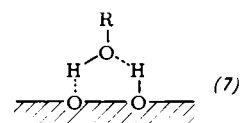


Die Temperaturabhängigkeit der OH-Valenzschwingungsbande bei der Adsorption von Methanol, Äthanol, tert.-Butanol, Isobutanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol macht aber auch das Auftreten von Struk-

turen mit zwei gewinkelten H-Brücken je Alkoholmolekül wahrscheinlich<sup>[70]</sup>.

Die Absorption der freien OH-Gruppe ist für Alkohole bei 3600 bis 3650 cm<sup>-1</sup> zu erwarten; die OH-Valenzschwingung der in flüssiger Phase kettenförmig über lineare H-Brücken verknüpften Assoziate liegt für alle diskutierten Alkohole bei 3350 cm<sup>-1</sup>. Die Verschiebung der OH-Valenzschwingung ist ein Maß für die Stärke der H-Brücken. Lineare Brücken sind energetisch stets günstiger als gewinkelte<sup>[71]</sup>. Die starke Frequenzverschiebung in flüssigen Alkoholen ist also durch Bildung linearer H-Brücken zu erklären. Alle adsorbierten Alkohole zeigen starke OH-Valenzabsorptionen mit Zentrum um 3500 cm<sup>-1</sup>. Bei niedrigen Temperaturen werden asymmetrische Banden erhalten, die sich flach in das Gebiet niedriger Wellenzahlen hinziehen. Mit steigender Temperatur werden die Banden von niedrigen Wellenzahlen her abgebaut, wobei das Zentrum bei 3500 cm<sup>-1</sup> aber erhalten bleibt.

Bei niedrigen Temperaturen müssen also Adsorptionsstrukturen mit relativ starken, vermutlich weitgehend linearen H-Brücken neben schwächeren, gewinkelten Brücken vorliegen, da sich die OH-Valenzabsorption bis 3200 cm<sup>-1</sup> hinzieht. Mit steigenden Temperaturen werden nun gerade die starken H-Brücken abgebaut, während die schwächeren (Absorption bei 3500 cm<sup>-1</sup>) erhalten bleiben. Da in verdünnten Lösungen<sup>[72]</sup> und in N<sub>2</sub>-Matrices<sup>[73]</sup> die Absorption ringförmiger Alkoholdimerer mit zwei nicht linearen H-Brücken um 3500 cm<sup>-1</sup> lokalisiert wurde, sollten bei der Adsorption von Alkoholen an Aluminiumoxid bei höheren Temperaturen ähnliche Strukturen – wie etwa (7) – bevorzugt sein.



Eine Struktur wie (7) wird immer dann stabiler und wärmebeständiger sein als die Einzelbrückenstrukturen (5) und (6), wenn die Bildungsenergie jeder der beiden gewinkelten H-Brücken größer ist als die Hälfte der Bildungsenergie der Einzelbrückenstruktur. Bei den Ringdimeren von Alkoholen in verdünnter Lösung ließen sich solche energetischen Verhältnisse nachweisen<sup>[74]</sup>. Bei der Adsorption von Alkoholen an Oberflächen sind überdies noch die räumlichen Verhältnisse zu berücksichtigen. Die Geometrie der Alkoholmoleküle bedingt nämlich bei der Bildung einer linearen aktiven H-Brücke eine – bei tert.-Butanol besonders ausgeprägte – Annäherung der Alkylgruppen an die Oberfläche. Die sterischen Verhältnisse begünstigen damit die Bildung von Adsorptionskomplexen der Struktur (7), in denen die Alkylgruppen von der Oberfläche weiter abrücken.

Eine Adsorption über zwei passive H-Brücken zur Oberfläche über die beiden freien Elektronenpaare des Hydroxysauerstoffs ist nicht grundsätzlich auszuschließen. In diesem Fall sollte die Frequenz der freien OH-Schwingung des Alkohols auftreten, die aber in der steilen hochfrequenten Flanke der Bande der gestörten OH-Gruppen kaum erkennbar sein kann.

[62] E. Koberstein, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 906 (1960).

[63] S. E. Tung u. E. McIninch, J. Catalysis 3, 229 (1964).

[64] A. A. Babushkin, A. V. Uvarov u. L. A. Ignateva, Materialien des X. Allunionskongresses über Spektroskopie 1957, S. 161.

[65] A. A. Babushkin u. A. V. Uvarov, Doklady Akad. Nauk SSSR 110, 581 (1956).

[66] G. K. Boreskov, Yu. M. Shtshekotschichin, A. D. Makarov u. V. N. Filimonov, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 901 (1964).

[67] R. O. Kagel, J. physik. Chem. 71, 844 (1967).

[68] G. De la Hardrouyère, Arch. Sci. 13, 1 (1960).

[69] D. Geschke u. H. Pfeifer, Z. physik. Chem. 232, 127 (1966).

[70] H. Knözinger, E. Reß u. H. Bühl, Naturwissenschaften 54, 516 (1967).

[71] W. Luck, Naturwissenschaften 52, 25, 49 (1965).

[72] L. P. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. 74, 2492 (1952).

[73] M. van Thiel, E. D. Becker u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 27, 95 (1957).

[74] W. Luck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 626 (1965).

#### 4.1.2. Alkoholatstrukturen

Durch Vergleich der IR-Spektren der adsorbierten Phase mit denen fester Alkoholate konnte die Bildung von Oberflächenalkoholatgruppen bei der Adsorption von Methanol<sup>[18]</sup>, Äthanol<sup>[18, 19, 64–66, 75]</sup>, n-Propanol<sup>[19, 67]</sup>, Isopropanol<sup>[19]</sup>, n-Butanol<sup>[67]</sup> und Benzylalkohol<sup>[76]</sup> nachgewiesen werden. Im Perischen Modell der Aluminiumoxidoberfläche stehen für die Alkoholatbildung durch dissoziative Adsorption grundsätzlich zwei Wege offen: 1. Es kann unter Abtrennung des Hydroxyprotons eine OH-Gruppe an der Oberfläche gebildet werden, während der Alkoholatrest eine Sauerstofflücke der Oberfläche (Lewiszentrum) auffüllt; 2. kann auch die C–O-Bindung des Alkohols gelöst werden, wobei die abgespaltene Hydroxygruppe eine Sauerstofflücke der Oberfläche ausheilt, während sich der Alkylrest an ein benachbartes Sauerstoff-Ion anlagert. Die etwas niedrigere Trennungsenergie der C–O-Bindung im freien Alkoholmolekül<sup>[77]</sup> spricht zwar für die zweite Möglichkeit, doch kann die beim Einbau der Alkoholat- bzw. Hydroxygruppe freiwerdende Gitterenergie den Ausschlag für die Trennung der O–H-Bindung geben. Auf die Beteiligung der unvollständig koordinierten Aluminium-Ionen bei der Alkoholatbildung schließen Treibmann und Simon<sup>[19]</sup> aus Verdrängungsreaktionen und Kugel<sup>[67]</sup> über massenspektroskopische Restgasanalysen nach der Adsorption.

Ist für die bisher diskutierten Alkohole die dissoziative Adsorption unter Bildung eines Oberflächenalkoholats weitgehend gesichert, so konnte bei der Adsorption von tert.-Butanol, Isobutanol und Cyclohexanol keine analoge Oberflächenverbindung nachgewiesen werden<sup>[75, 76]</sup>. Dies kann über die thermische Stabilität der betreffenden Alkoholate erklärt werden. Die thermische Stabilität von Zirkoniumalkoholaten nimmt in der Reihenfolge  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \gg \text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 > \text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4 \approx \text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]_4$  ab<sup>[78]</sup>. Die Methanolate von Aluminium und Zirkonium sind bis 240 bzw. 280 °C beständig, während tert.-Butanolate thermisch äußerst instabil sind<sup>[79]</sup>. Alle bisher untersuchten Alkohole, die ein Oberflächenalkoholat zu bilden vermögen, liefern bei der Dehydratisierung an Aluminiumoxid bei tiefen Temperaturen Äther, die anderen neigen dagegen zur Olefinbildung.

#### 4.1.3. Carboxylatstrukturen

Eine Oxidation der Alkohole bei der Adsorption an Aluminiumoxid oberhalb etwa 170 °C zu Carboxylatstrukturen unter Beteiligung von Sauerstoff-Ionen der Oberfläche wurde bei Methanol<sup>[18]</sup>, Äthanol<sup>[18, 19, 75]</sup>, n-Propanol und n-Butanol<sup>[67, 80]</sup> gefunden. Entsprechende Oberflächenverbindungen konnten kürzlich auch bei der Adsorption von Isobutanol und Benzyl-

alkohol an Aluminiumoxid oberhalb etwa 120 °C beobachtet werden<sup>[81]</sup>. Treibmann und Simon<sup>[19]</sup> schließen aus dem Auftreten einer Acetatstruktur auch bei der Adsorption von Isopropanol, daß das Kohlenstoffgerüst des Alkohols aufgebrochen wird. Diese Carboxylatstrukturen sind bis 400 °C zu beobachten; auch die Adsorption von Wasser verändert ihre Absorptionsbanden nicht. Aufgrund ihrer Stabilität dürfte diese Spezies als Zwischenverbindung für Oberflächenreaktionen bis 250 °C kaum von Bedeutung sein. Möglicherweise aber verläuft die ab etwa 300 °C beobachtete Dehydrierung von Äthanol über eine Acetatstruktur<sup>[82]</sup>.

#### 4.2. Adsorption von Wasser

Bei der Adsorption von Alkoholen im Temperaturbereich der Katalyse tritt stets eine mit steigender Temperatur intensiver werdende Bande nahe 1600  $\text{cm}^{-1}$  auf, die weder dem Alkohol noch einer seiner Oberflächenverbindungen zuzuschreiben ist<sup>[85]</sup>.

van Thiel, Becker und Pimentel<sup>[83]</sup> konnten mit Hilfe der  $\text{N}_2$ -Matrixtechnik zeigen, daß das Wassermolekül in den über H-Brücken assoziierten Clustern eine Deformationsbande bei 1633  $\text{cm}^{-1}$  aufweist, im freien monomeren Molekül dagegen bei 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Da die Aluminiumoxidoberfläche OH-Gruppen und Sauerstoff-Ionen enthält, ist eine Adsorption von molekularem Wasser über H-Brücken anzunehmen. Zum Nachweis eignet sich besonders die Bande der Deformationsschwingung, wie Glemser und Hartert<sup>[84]</sup> für die Adsorption von Wasser an Aluminiumoxid bei Zimmertemperatur zeigen konnten. Die Temperaturabhängigkeit von Intensität und Lage dieser Bande vermittelt Informationen über die Struktur der H-Brücken<sup>[85]</sup>.

Abbildung 5 zeigt den Bereich um 1600  $\text{cm}^{-1}$  für die Rehydratisierung einer bei 520 °C im Vakuum ausgeheizten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe. Dieses Oxid weist zunächst zwischen 1630 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  keine Absorption auf. Bei der Rehydratisierung (55 Torr Wasserdampf) bildet sich eine kräftige Bande bei 1630  $\text{cm}^{-1}$ , die polymeren Wasserassoziaten mit starken, weitgehend linearen H-Brücken zuzuschreiben ist. Eine Mehr-

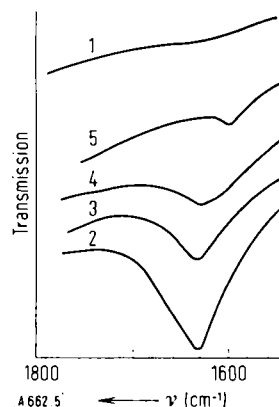


Abb. 5. Deformationsschwingungsbande von an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  adsorbiertem Wasser. 1: bei 520 °C/10<sup>-3</sup> Torr 60 min evakuiert, Spektrum bei 80 °C registriert, 2: Wasser adsorbiert bei 80 °C, 3: bei 130 °C, 4: bei 168 °C, 5: Wasser desorbiert bei 168 °C, 70 min evakuiert bei 10<sup>-3</sup> Torr.

[75] H. Knözinger, Habilitationsschrift, Universität München, 1967.

[76] H. Knözinger, H. Bühl u. E. Reß, J. Catalysis, im Druck.

[77] H. Preuß: Quantentheoretische Chemie. Bibliographisches Institut, Mannheim 1963.

[78] D. C. Bradley u. M. M. Faktor, J. appl. Chem. 9, 435 (1959); Trans. Faraday Soc. 55, 2117 (1959).

[79] D. C. Bradley u. M. M. Faktor, Nature (London) 184, 55 (1959).

[80] V. Corso, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 259, 1413 (1964).

[81] H. Knözinger u. H. Bühl, noch unveröffentlicht.

[82] H. Knözinger, Z. physik. Chem. N. F. 48, 151 (1966).

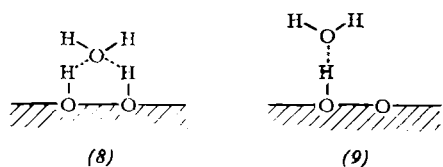
[83] M. van Thiel, E. D. Becker u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 27, 486 (1957).

[84] O. Glemser u. E. Hartert, Z. anorg. allg. Chem. 297, 175 (1958).

[85] H. Knözinger u. E. Reß, Z. physik. Chem. N. F. 59, 49 (1968).

schichtenadsorption mit beginnender Bildung flüssigen Wassers in Form clusterartiger Bereiche zumindest in Poren und Spalten ist denkbar. Mit steigender Temperatur und damit abnehmender Oberflächenkonzentration nimmt die Intensität der Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  ab, während sich gleichzeitig eine Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  bildet, die der Deformationsschwingung in quasimonomeren Wassermolekülen zugeordnet wird. (In Molekülen, die über freie Elektronenpaare nur passiv an H-Brücken beteiligt sind, werden die Schwingungsfrequenzen des freien Moleküls beobachtet<sup>[86,87]</sup>.) Bei der Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die bei der Adsorption von Wasser sowie bei der Adsorption von Alkoholen nach Einsetzen der katalytischen Dehydratisierung beobachtet wird, muß es sich also um die Deformationsschwingung von Wassermolekülen handeln, die über passive H-Brücken an OH-Gruppen der Oberfläche adsorbiert sind und keinen weiteren Wechselwirkungen unterliegen. Yates<sup>[88]</sup> fand bei der Adsorption von Wasser an Titandioxid eine Bande bei  $1605\text{ cm}^{-1}$ , die er analog interpretierte.

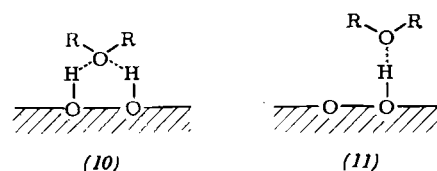
Man nimmt allgemein an, daß sauerstoffhaltige Moleküle mit zwei freien Elektronenpaaren bevorzugt über zwei passive H-Brücken wie in (8) adsorbiert werden<sup>[89]</sup>. Die Adsorption von Wasser an Silanolgruppen wird in diesem Sinne diskutiert<sup>[90]</sup>. Für eine solche Adsorptionsbindung über zwei H-Brücken müssen unmittelbar benachbarte OH-Gruppen an der Oberfläche vorliegen. Diese Bedingung sollte bei der Adsorption reinen Wassers an Aluminiumoxid zwischen  $80$  und  $170^\circ\text{C}$  erfüllt sein, da bis  $200^\circ\text{C}$  die Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  noch zu  $50\text{--}80\%$  mit OH-Gruppen bedeckt ist<sup>[52,55]</sup>. Grundsätzlich sollte aber auch die Adsorption an isolierten OH-Gruppen wie in (9) möglich sein, zumindest wenn keine zwei benachbarten OH-Gruppen zugänglich sind. Dieser Fall dürfte insbesondere vorliegen, wenn Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssigem Alkohol adsorbiert wird, unter Verhältnissen also, die zur Entstehung der Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  im Falle der Adsorption von Alkohol im Temperaturbereich der Katalyse führen.



#### 4.3. Adsorption von Diäthyläther

Diäthyläther ist dem Wassermolekül insofern ähnlich, als das Sauerstoffatom ebenfalls zwei freie Elektronenpaare trägt. Allerdings kann Äther nicht als Protonendonator aktive H-Brücken bilden. Hinsichtlich der H-Brückenacceptoreigenschaften bei der Adsorption an Oxidoberflächen mit OH-Gruppen darf man aber ein qualitativ gleichartiges Verhalten der beiden Moleküle erwarten. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption an Aluminiumoxid<sup>[85]</sup> zeigt, daß Diäthyläther bis etwa  $170^\circ\text{C}$  ausschließlich in leicht desorbierbarer Form gebunden ist. In Analogie zu den an Sili-

ciumoxid geforderten Adsorptionsstrukturen<sup>[90–92]</sup> und den Strukturen (8) und (9) bei der Wasseradsorption an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird angenommen, daß Diäthyläther je nach der Oberflächenkonzentration an OH-Gruppen in der Form (10) oder (11) vorliegt.



Erst ab  $200^\circ\text{C}$  treten Banden auf, die die Bildung eines Oberflächenäthanolats anzeigen<sup>[85]</sup>. Diese Verbindung kann direkt bei einer dissoziativen Adsorption des Äthers oder durch sekundäre Adsorption des beim katalytischen Zerfall entstehenden Äthanol gebildet werden<sup>[\*]</sup>.

#### 5. Kinetik und Mechanismus der Dehydratisierung von Alkoholen

Es liegen nur wenige intensive Untersuchungen der Kinetik der Alkoholdehydratisierung vor. Meist wurde als Testreaktion die Äthylenbildung aus Äthanol bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gewählt. Dabei sollten aber aufgrund der Produktverteilung (vgl. Abschnitt 2.) keine eindeutigen Reaktionsschritte vorliegen. Topchieva und Romanovskii<sup>[93]</sup> beschreiben den kinetischen Ablauf der Äthylenbildung aus Äthanol durch einen einfachen Langmuiransatz, der ein Hemmungsglied für Wasser enthält. Für die Olefinbildung einiger aliphatischer und alicyclischer Alkohole finden Kochloeff et al.<sup>[94]</sup> um  $200^\circ\text{C}$  und bei Alkoholdrücken von  $70$  bis  $80$  Torr nullte Ordnung. Die Beteiligung von Zentren zweier Arten fordern Kittrell und Mezaki<sup>[95]</sup> aufgrund der Analyse kinetischer Daten der Dehydratisierung von 2-Butanol und n-Hexanol. Zu derselben Vorstellung kommen de Mourges et al.<sup>[96]</sup> für die Dehydratisierung von Iso-

[90] M. M. Egorov, W. I. Kvilibidze, A. V. Kizelev u. K. G. Krasnitsnikov, Kolloid-Z., Z. Polymere 212, 126 (1966).

[91] A. V. Kizelev u. V. I. Lygin, Usp. Chim. 31, 351 (1962).

[92] V. Y. Davidov, A. V. Kizelev u. V. I. Lygin, Kolloidnyj Ž. 25, 152 (1963).

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (19. Sept. 1968): Von Arai, Saito und Yoneda [92a] wurde nach Desorption von Diäthyläther eine wesentliche Verschiebung der Banden der OH-Valenzschwingung der Oberflächenhydroxygruppen im Gegensatz zu den hier diskutierten Ergebnissen [85] nicht beobachtet. Die Autoren schließen deshalb eine Adsorption über H-Brücken aus. Dieser Schluß sollte aber bei Anwesenheit von Äther auch in der Dampfphase nicht notwendig gelten. Durch Vergleich der Desorptionsspektren mit Spektren des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{AlCl}_3$ -Komplexes schließen die Autoren auf die Bildung einer koordinativen Adsorptionsbindung zwischen Äther und unvollständig koordinierten Aluminiumionen unterhalb  $100^\circ\text{C}$ . Dieser Komplex wird thermisch unter Bildung von Äthanol, Diäthyläther und Äthylen zersetzt. Ab  $130^\circ\text{C}$  wird ein Oberflächenäthanolat beobachtet.

[92a] H. Arai, Y. Saito u. Y. Yoneda, J. Catalysis 10, 128 (1968).

[93] K. V. Topchieva u. B. V. Romanovskii, Kinetika i Kataliz 6, 279 (1965).

[94] K. Kochloeff, M. Kraus, Chon Chin-Shen, L. Beránek u. V. Bažant, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 27, 1199 (1962).

[95] J. R. Kittrell u. R. Mezaki, Ind. Engng. Chem. 59, 28 (1967).

[96] L. de Mourges, F. Peyron, Y. Trambouze u. M. Prettre, J. Catalysis 7, 117 (1967).

[86] L. P. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. 74, 2492 (1952).

[87] D. P. Stevenson, J. phys. Chem. 69, 2145 (1965).

[88] D. J. C. Yates, J. phys. Chem. 65, 746 (1961).

[89] L. H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species. Academic Press, New York 1966, S. 263.



propanol und Carrà et al. für die Dehydratisierung von Cyclohexanol<sup>[96a]</sup>, Solomon, Bliss und Butt<sup>[47, 47a]</sup> dagegen postulieren aufgrund der kinetischen Analyse ihrer Umsatzisothermen bei der Dehydratisierung von Äthanol einen Einzentrenmechanismus, bei dem die simultane Bildung von Äthylen und Äther über eine gemeinsame Zwischenverbindung ablaufen soll. Im folgenden wird die Kinetik für die Olefinbildung aus tert.-Butanol, Isobutanol und Cyclohexanol und für die bimolekulare Ätherbildung bei der Dehydratisierung von Methanol, Äthanol, n-Propanol und Benzylalkohol, an Beispielen eindeutig isolierbarer Reaktionsschritte also, behandelt.

### 5.1. Olefinbildung

Unter den für die Messungen gewählten Bedingungen wurden tert.-Butanol<sup>[97]</sup> und Cyclohexanol<sup>[76]</sup> ab etwa 130 °C dehydratisiert, während die Reaktion bei Isobutanol erst ab 160 °C einsetzte<sup>[76]</sup>.

#### 5.1.1. Einfluß des Alkoholdrucks

Bei kleinen Umsätzen (< 3%), d.h. bei kleinen Wasserpartialdrücken, ist die Reaktionsgeschwindigkeit über weite Bereiche vom Alkoholdruck unabhängig, die Reaktion verläuft also nach nullter Ordnung unter den folgenden Bedingungen: Isobutanol bis 240 °C oberhalb 80 Torr; tert.-Butanol bis 180 °C oberhalb 150 Torr; Cyclohexanol bis 180 °C oberhalb 80 Torr.

#### 5.1.2. Einfluß der Produkte

Eine Beeinträchtigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die entstehenden Olefine konnte bei Isobutanol, tert.-Butanol und Cyclohexanol nicht beobachtet werden, Wasser dagegen hemmt die Dehydratisierung zum Olefin stark. Auch für die Olefinbildung aus Äthanol<sup>[93]</sup> und Isopropanol<sup>[96]</sup> ist eine Hemmung durch Wasser bekannt. Mit steigendem Alkoholpartialdruck und steigender Temperatur nimmt der Einfluß des Wassers stets ab. Eine quantitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse durch den üblichen Langmuiransatz für monomolekulare Zerfallsreaktionen mit Produkthemmung ist nicht möglich. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich vielmehr im gesamten Meßbereich bis zu einem Konzentrationsverhältnis für Wasser und Alkohol von etwa 15:85 bei allen Temperaturen durch die empirische Beziehung

$$r = r_0 \Theta_A = \sqrt{p_A} / (\sqrt{p_A} + b p_W) \quad (5)$$

ausgezeichnet wiedergeben. ( $r$  = Reaktionsgeschwindigkeit,  $r_0$  = Reaktionsgeschwindigkeit für die nullte Ordnung, jeweils in mol/sec je g Katalysator,  $p_A$ ,  $p_W$  = Partialdrücke von Alkohol bzw. Wasser,  $b$  = Konstante.) In linearisierter Form lautet Gl. (5):

$$r_0/r = 1 + b p_W / \sqrt{p_A} \quad (6)$$

[96a] S. Carrà, S. Santangelo u. A. Fusi, Chim. e Ind. (Milano) 48, 229 (1966).

Für die Olefinbildung aus Cyclohexanol als Beispiel wird die Gültigkeit der Gl. (6) durch Abbildung 6 bestätigt. Sie ist in gleicher Weise an tert.-Butanol<sup>[97]</sup> und Isobutanol<sup>[76]</sup> überprüft worden.

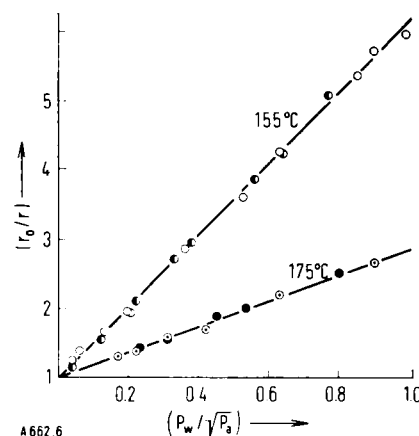


Abb. 6. Kinetik der Olefinbildung aus Cyclohexanol bei Alkoholdrücken von 115 (○) und 155 Torr (●) (jeweils 155 °C) sowie 100 (●) und 160 Torr (○) (jeweils 175 °C).

Der Ausdruck  $\Theta_A$  in Gl. (5) kann als Adsorptionsisotherme aufgefaßt werden.  $\Theta_A$  gibt dann die relative Oberflächenbedeckung mit Alkohol in Anwesenheit von Wasser an. Eine ähnliche Gleichung mit Exponenten des Drucks < 1 wurde von Sips<sup>[97a]</sup> für die Einkomponentenadsorption mit Sättigungseigenschaften an energetisch heterogenen Oberflächen abgeleitet; die Gültigkeit dieser Gleichung konnte an mehreren Systemen experimentell bewiesen werden<sup>[97b, 97c]</sup>. Die IR-Spektren hatten gezeigt, daß Alkohol unter katalytischen Bedingungen eine Zweipunktadsorption nach (7) bevorzugt, während man für Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssigem Alkohol eine Einzentrenadsorption nach (9) annehmen muß.

#### 5.1.3. Aktive Zentren

Ein Optimum der Dehydratisierungsaktivität in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur des Aluminiumoxids wurde mehrfach nachgewiesen<sup>[9, 10, 98]</sup>. Dieses Optimum beweist, daß ein gewisser Wassergehalt in der Oberfläche für die Reaktion unerlässlich ist, daß aber neben den OH-Gruppen an der Oberfläche noch andere aktive Zentren vorhanden sein müssen. Dies läßt schon die Adsorptionsstruktur (7) vermuten, die ja die Anwesenheit auch von Sauerstoff-Ionen verlangt. Wird als Katalysator Aluminiumtrihydroxid (Bayerit) verwendet, so setzt die Dehydratisierung von tert.-Butanol erst bei 180 °C ein, also etwa 50 °C höher als am Oxid<sup>[82]</sup>. Aluminiumtrihydroxid bietet in der Oberfläche ausschließlich OH-Gruppen

[97] H. Knözinger u. H. Bühl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 73 (1967).

[97a] R. Sips, J. chem. Physics 16, 490 (1948).

[97b] H. Bradley, Trans. Faraday Soc. 31, 1652 (1935).

[97c] E. O. Wiig u. S. B. Smith, J. phys. Chem. 55, 27 (1951).

[98] K. V. Topchieva, E. N. Rosolovskaja u. O. K. Sharajev, Vestnik Moskovskogo Univ. Ser. Math., Mech., Astr., Physik, Chem. 14, 217 (1959).

an und ist in dieser Form offenbar für die Dehydratisierung von tert.-Butanol inaktiv. Ab etwa 150 °C wandelt sich das Trihydroxid unter Wasserabgabe in Monohydroxid um. Dadurch werden in der Oberfläche neben den OH-Gruppen auch Sauerstoff-Ionen und Aluminium-Ionen zugänglich, und die Dehydratisierung von tert.-Butanol kann allmählich einsetzen.

Eine Entscheidung, ob sich Sauerstoff- und/oder Aluminium-Ionen als aktive Zentren bei der Dehydratisierung beteiligen, kann die Vergiftung des Aluminiumoxids mit Pyridin bringen. Diese starke Lewisbase wird unter Bildung eines Elektronendonator-Acceptor-Komplexes sehr selektiv an den unvollständig koordinierten Aluminium-Ionen der Oberfläche, die ja Säurezentren vom Lewistyp sind, adsorbiert<sup>[11]</sup>. Die Dehydratisierungsaktivität des Katalysators bei der Olefinbildung wird durch seine Modifikation mit Pyridin nicht beeinflusst<sup>[75,99,100]</sup>. Die lewissauren Aluminium-Ionen in der Oberfläche, die u.a. für Isomerisierung<sup>[8]</sup> und Polymerisation<sup>[99]</sup> verantwortlich sind, spielen bei der Olefinbildung aus Alkoholen also keine Rolle. Als aktive Zentren sind die OH-Gruppen und Sauerstoff-Ionen zu betrachten<sup>[\*]</sup>.

#### 5.1.4. Mechanismus der Olefinbildung

Die Olefinbildung wird von einem Adsorptionskomplex (7) ausgehen. Das die Reaktion hemmende Wasser blockiert über eine passive H-Brücke ausschließlich die OH-Gruppen. Nimmt man in (7) mit *Peri*<sup>[52]</sup> für den Flächenbedarf eines Sauerstoff-Ions in der Oberfläche von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa 8 Å<sup>2</sup> an, so ergibt sich zwischen den H-Brücken ein H-O...H-Winkel von etwa 110°, der dem H-O-H-Winkel im Wassermolekül sehr nahe kommt. Im Einklang mit dem Prinzip der geringsten Strukturänderung<sup>[101]</sup> kann also in der Adsorptionsstruktur (7) unter den Bedingungen der Katalyse das Wassermolekül als Reaktionsprodukt bereits weitgehend vorgebildet werden.

Für die weitere Umordnung stehen zwei Wege offen. (7) kann bei stark polarisierten H-Brücken dem Charakter eines Oxonium-Ions nahekommen und sich durch Ladungsverschiebung in ein Carbonium-Ion umwandeln, das durch anschließende Protonenübertragung auf ein benachbartes Sauerstoff-Ion der Ober-

fläche die Olefinbildung ermöglicht. In dieser Form entspricht der Reaktionsablauf dem Oxonium-Carboniumionen-Mechanismus der Olefinbildung<sup>[3-5]</sup>. Es kann aber auch ein konzertierter E2-ähnlicher Mechanismus vorliegen, derart, daß die C-H- und C-O-Bindungen im Alkoholmolekül gleichzeitig gelöst werden. Nach den Ergebnissen von *Pines* et al.<sup>[8]</sup> sollte man annehmen, daß tertiäre Alkohole, die relativ stabile tertiäre Carbonium-Ionen bilden, über einen ionischen, die anderen aliphatischen Alkohole dagegen über einen konzertierten Mechanismus zum Olefin dehydratisiert werden. Dabei scheint es sich stets um eine  $\beta$ -Eliminierung zu handeln, sofern  $\beta$ -Protonen im Molekül vorhanden sind<sup>[8,102]</sup>. Bei beiden Mechanismen wird das Wassermolekül im Adsorptionskomplex vorgebildet, und der von *Eucken* und *Wicke*<sup>[10,13,14]</sup> beobachtete Wasserstoffaustausch mit der Oberfläche muß notwendig auftreten.

Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt kann durch Messungen des kinetischen Isotopieeffekts ermittelt werden. Derartige Untersuchungen liegen bisher nur unveröffentlicht für die Dehydratisierung von tert.-Butanol an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor<sup>[103]</sup>. Für die Dehydratisierung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COD, bei der an deuterierten Oberflächen schweres Wasser entsteht, konnte kein primärer Isotopieeffekt beobachtet werden, so daß weder die Desorption des Wassers noch die Spaltung der RO-H-Bindung die Geschwindigkeit bestimmen kann. Andererseits ergibt sich bei der Dehydratisierung von (CD<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COD ein hoher primärer Isotopieeffekt. Die  $\beta$ -Protonenabspaltung muß also auch beim tert.-Butanol unter 200 °C der langsamste Teilschritt sein.

Bei einem reinen Carboniumionen-Mechanismus sollte man lediglich einen sekundären Isotopieeffekt erwarten. Man muß deshalb auch für die Dehydratisierung von tert.-Butanol unterhalb 200 °C einen E2-ähnlichen Mechanismus annehmen. Die Untersuchungen von *Pines* wurden stets bei erheblich höheren Temperaturen durchgeführt. Die Olefinbildung aus aliphatischen Alkoholen an Aluminiumoxid sollte deshalb grundsätzlich bei tiefen Temperaturen E2-ähnlich verlaufen, wobei der Übergangszustand – bestimmt durch das Ionisierungspotential des Alkylrestes – ionische Beiträge enthalten wird. Diese ionischen Beiträge sollten mit steigenden Temperaturen an Gewicht gewinnen, so daß bei genügend hoher Temperatur für die Olefinbildung aus tertiären Alkoholen ein E1-ähnlicher Übergangszustand vorliegen kann, wie dies *Pines* beobachtete. Die starke Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffekts spricht ebenfalls für diese Vorstellung.

Eine Olefinbildung durch Dissoziation kurzlebiger Alkoholatgruppen ist ebenfalls diskutiert worden<sup>[17]</sup>. Das Alkoholat würde sich durch dissoziative Adsorption von Alkohol an unvollständig koordinierten Aluminium-Ionen der Oberfläche bilden<sup>[19,67]</sup>. Da aber die Vergiftung dieser Lewiszentren mit Pyridin die Aktivität des Aluminiumoxidkatalysators bei der Olefin-

[99] L. Beránek, M. Kraus, K. Kochloeff u. V. Bažant, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 2513 (1960).

[100] M. Misono, Y. Saito u. Y. Yoneda, Proc. third int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964, Bd. 1, S. 408.

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (19. Sept. 1968): Die Beteiligung von basischen Zentren konnte kürzlich durch Vergiftungsversuche mit Tetracyanäthylen nachgewiesen werden [100a]. Durch Elektronenspinresonanz konnte die Bildung von Radikalanionen bei der Adsorption dieser Verbindung an Aluminiumoxid beobachtet werden. Die Modifikation von Aluminiumoxidkatalysatoren durch Tetracyanäthylen bewirkt eine deutliche Hemmung sowohl der Olefinbildung als auch der Ätherbildung. Da sterische Einflüsse ausgeschlossen werden konnten, ist die aktive Beteiligung von basischen Zentren an der Dehydratisierung gesichert.

[100a] F. Figueras Roca, A. Nohl, L. de Mourges u. Y. Trambouze, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 266, 1123 (1968).

[101] F. O. Rice u. E. Teller, J. chem. Physics 6, 489 (1938).

[102] G.-M. Schwab, O. Jenkner u. W. Leitenberger, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 461 (1959).

[103] H. Knözinger u. A. Scheglila, unveröffentlicht.

bildung nicht herabsetzt [75,99,100], muß ein solcher Mechanismus zumindest bei niedrigen Temperaturen abgelehnt werden [\*].

### 5.1.5. Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohole

*Dohse* [104] sowie *Bork* und *Tolstopjatova* [105] fanden einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie der Olefinbildung an Bauxit und der Methylsubstitution. Nach *Dohse* setzt eine Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung die Aktivierungsenergie um 5,5, in  $\beta$ -Stellung um 2,5 und in  $\gamma$ -Stellung um 0,5 kcal/mol herab. *Stauffer* und *Kranich* [43] geben für die Olefinbildung aus den geradkettigen Alkoholen von Äthanol bis n-Hexanol an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine konstante Aktivierungsenergie von 30,8 kcal/mol an. Für die Dehydratisierung von aliphatischen und cyclischen sekundären Alkoholen sowie von stereoisomeren Alkylcyclohexanolen an Aluminiumoxid konnten *Kraus*, *Kochloeff* et al. [49,94] zeigen, daß sterische Einflüsse stark über elektronische dominieren. Die Autoren folgern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit organischer Verbindungen bei heterogen katalysierten Reaktionen vorwiegend durch die sterische Anordnung des reagierenden Moleküls, insbesondere der chemisorbierten Spezies, bestimmt wird.

*Kraus* und *Kochloeff* [106] konnten für die Dehydratisierung von *meta*- und *para*-substituierten Phenyläthanolan auch elektronische Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit nachweisen. Diese Effekte sind allerdings von geringerer Bedeutung als die sterischen. Da die entstehenden Styrole nicht polymerisieren, schließen die Autoren einen ionischen Ablauf der Dehydratisierung aus. Eine Hammett-Beziehung zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskon-

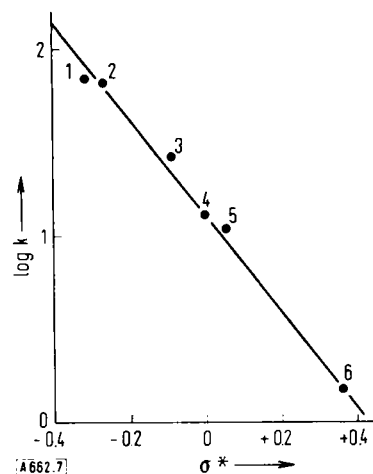


Abb. 7. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten (200 °C) der Dehydratisierung von substituierten Phenyläthanolan mit der Hammett-Gleichung (nach [106]). 1: 2-(*p*-Tolyl)äthanol, 2: 2-(*p*-tert.-Butylphenyl)-äthanol, 3: 2-(*p*-Fluorphenyl)äthanol, 4: 2-Phenyläthanol, 5: 2-(*m*-Methoxyphenyl)äthanol, 6: 2-(*m*-Fluorphenyl)äthanol.

stanten und den  $\sigma^*$ -Konstanten läßt sich für diese Reaktionen bestätigen (Abb. 7).

Die wahren Aktivierungsenergien der Dehydratisierung aliphatischer Alkohole zu Olefinen zeigen eine deutliche Strukturabhängigkeit [106a] in der Reihenfolge  $q_{\text{prim}} > q_{\text{sek}} > q_{\text{tert}}$ . Diese Abstufung kann bei Annahme des unter 5.1.4. dargestellten E2-ähnlichen Mechanismus durch die strukturabhängigen ionischen Beiträge zum Übergangszustand und den induktiven Effekt der dem  $\beta$ -C-Atom benachbarten Alkylgruppen gedeutet werden. Als Beispiel seien die Dehydratisierung von tert.-Butanol ( $q = 25,5$  kcal/mol [97]) und Isobutanol ( $q = 30$  kcal/mol [76]) verglichen. Die ionischen Beiträge zum Übergangszustand sind im Falle des Isobutanols niedrig (verglichen mit tert.-Butanol). Außerdem wird die positive Partialladung an C $\beta$  in Isobutanol durch den induktiven Effekt der beiden Methylgruppen in  $\gamma$ -Stellung teilweise kompensiert. Die Acidität der  $\beta$ -Protonen in Isobutanol ist deshalb im Übergangszustand sehr viel niedriger als in tert.-Butanol, so daß die Aktivierungsenergien der Dehydratisierung mit zunehmender Acidität der  $\beta$ -Protonen abnehmen. Beim Vergleich der Aktivierungsenergien verschiedener Reaktionsrichtungen solcher Alkohole, die bei der Dehydratisierung mehrere olefinische Produkte liefern, zeigt sich deutlich, daß nicht alleine der induktive Effekt, sondern auch ein induktomerer Effekt zum Tragen kommen muß. 3-Methyl-2-butanol und 2-Methyl-2-butanol bilden bei Dehydratisierung Hofmann- und Saytzeff-Produkt in vergleichbarer Menge. Die Wirkung des induktiven Effekts würde für die Bildung des Hofmann-Produkts die niedrigere Aktivierungsenergie erwarten lassen. Tatsächlich aber liegt die Aktivierungsenergie für die Bildung dieses Produkts bei 3-Methyl-2-butanol um 2,5 kcal/mol, bei 2-Methyl-2-butanol um etwa 1 kcal/mol höher als die für die Bildung des Saytzeff-Produkts. Die relativ kleinen Unterschiede der wahren Aktivierungsenergien liegen dennoch deutlich außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Sie können auch

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (19. Sept. 1968): Durch Untersuchungen der thermischen Desorption von an Aluminiumoxid adsorbiertem Äthanol [103a] und Diäthyläther [92a] wurde kürzlich eine Bestätigung des Alkoholatmechanismus versucht. Die Olefinbildung wird dabei durch einen konzertierten Zerfall der alkoholähnlichen Oberflächenspezies beschrieben, während die Ätherbildung über die Kondensation zweier benachbarter Alkoholatgruppen verlaufen soll. Mit der gleichen experimentellen Technik kamen *Makarov* und *Shtschekotschichin* [103b] zu ähnlichen Ergebnissen. Diese Autoren nehmen aber die direkte oder indirekte Beteiligung des Oberflächen-carboxylats (vgl. 4.1.3.) bei der Olefinbildung an. Bei der hohen Stabilität dieser Oberflächenverbindung scheint ein solcher Reaktionsweg fraglich, zumal tert.-Butanol keine solche Verbindung zu bilden vermag. Ferner scheint es nicht gesichert zu sein, ob durch Untersuchungen der thermischen Desorption Rückschlüsse auf den Mechanismus der heterogen katalysierten Dehydratisierung von Alkoholen aus der Gasphase gezogen werden können, da die experimentellen Bedingungen äußerst verschieden sind. Bei der Reaktion aus der Gasphase liegen nämlich notwendig auch physikalisch über H-Brücken adsorbierte Moleküle vor, die ihrerseits in das Reaktionsgeschehen eingreifen können.

[103a] H. Arai, J.-I. Take, Y. Saito u. Y. Yoneda, J. Catalysis 9, 146 (1967).

[103b] A. D. Makarov u. Yu. M. Shtschekotschichin, Metody Issled. Katal. Reakts., Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd., Inst. Katal. 1, 20 (1965); Chem. Abstr. 66, 53400.

[104] H. Dohse, Z. physik. Chem. Abt. B, Bodenst.-Festband 1931, 533.

[105] A. Bork u. A. Tolstopjatova, Acta physicochim. URSS 8, 603 (1938).

[106] M. Kraus u. K. Kochloeff, Collect. czechoslov. chem. Commun. 32, 2320 (1967).

[106a] H. Knözinger u. H. Bühl, unveröffentlicht.

nicht durch laterale Wechselwirkungen in der adsorbierten Phase bedingt sein, da jeweils zwei Reaktionsrichtungen eines Alkohols und nicht Substrate verschiedener Struktur verglichen werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Annahme eines E2-ähnlichen Mechanismus, da induktomere Effekte nur wirksam werden können, wenn im Übergangszustand die Doppelbindung des entstehenden Olefins bereits vorgebildet ist, was bei E2-ähnlichen Übergangszuständen gegeben ist, nicht aber bei E1-ähnlichen.

## 5.2. Ätherbildung

Die bimolekulare Ätherbildung aus Methanol<sup>[107]</sup>, Äthanol<sup>[108]</sup>, n-Propanol<sup>[75, 76]</sup> und Benzylalkohol<sup>[76]</sup> setzt an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um 130–140 °C ein. Für die Reaktion



ist grundsätzlich die Gleichgewichtseinstellung möglich. Da das Gleichgewicht aber auf der Seite von Äther und Wasser liegt, wird die Geschwindigkeit der Rückreaktion  $r_{-1}$  bei kleinen Produktkonzentrationen, d. h. bei kleinen Umsätzen für die Dehydratisierung, klein sein gegen die Bildungsgeschwindigkeit  $r_1$  des Äthers. Dies läßt sich durch thermodynamische Abschätzungen und durch Messung der Geschwindigkeit der Alkoholrückbildung ( $-1$ ) bestätigen<sup>[75, 107, 108]</sup>. Bei kleinen Umsätzen kann die Ätherbildung aus den vier zu diskutierenden Alkoholen also unbeeinflusst durch die Gleichgewichtsreaktion kinetisch verfolgt werden.

### 5.2.1. Einfluß des Alkoholdrucks

Die Bildungsgeschwindigkeit des Äthers aus Methanol, Äthanol, n-Propanol und Benzylalkohol wird bei den höchsten Meßtemperaturen (etwa 200 °C) ab etwa 160 Torr druckunabhängig, die bimolekulare Ätherbildung verläuft also im Grenzfall hoher Alkoholpartialdrücke nach nullter Ordnung<sup>[76, 107, 108]</sup>. Dieses Verhalten muß bei Gültigkeit eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erwartet werden. Die Äther sollten sich also aus Alkoholen über Aluminiumoxid in bimolekularer Reaktion aus der adsorbierten Phase bilden, da bei Gültigkeit eines Eley-Rideal-Mechanismus im Grenzfall hoher Substratpartialdrücke eine Reaktionsordnung von 1 resultieren müßte. Auch Balaceanu und Jungers<sup>[40]</sup> kommen aufgrund kinetischer Untersuchungen zu diesem Schluß, de Boer et al.<sup>[109, 110]</sup> dagegen fordern für die Ätherbildung aus Äthanol die Überlagerung zweier unabhängiger Mechanismen, und zwar vorwiegend eines Eley-Rideal-

Mechanismus, dem sich mit geringerem Beitrag ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus überlagern soll. Diese Autoren arbeiteten aber bei Umsätzen bis zu 20 % und Temperaturen, bei denen auch der sekundäre Ätherzerfall und die Olefinbildung nicht vernachlässigt werden dürfen. Bei den hohen Umsätzen und verhältnismäßig kleinen Alkoholpartialdrücken kann auch die Hemmung der Reaktion durch das entstehende Wasser merklich werden, und die Gleichgewichtsreaktion kann die Bildungsgeschwindigkeit des Äthers verfälschen.

### 5.2.2. Einfluß der Produkte

Eine Hemmung der Reaktionen durch die entstehenden Äther konnte in keinem Fall beobachtet werden, während Wasser die Ätherbildung stark hemmt. Mit steigender Temperatur und steigendem Alkoholpartialdruck nimmt die hemmende Wirkung des Wassers ab<sup>[76, 107, 108]</sup>. Wie bei der Olefinbildung läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Ätherbildung durch die empirische Gleichung (5) (in der Form (6)) gut beschreiben (Abb. 8). Wieder ist der Quotient  $\Theta_A$  als

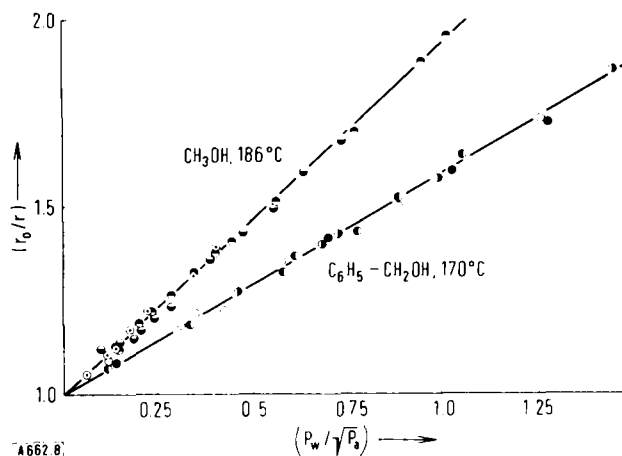


Abb. 8. Kinetik der Ätherbildung aus Methanol bei 109 (●), 180 (○) und 225 Torr (○) (jeweils 186 °C) sowie aus Benzylalkohol bei 25 (●), 40 (●), 50 (●) und 78 Torr (○) (jeweils 170 °C).

Adsorptionsisotherme zu deuten, die die relative Oberflächenbedeckung mit Alkohol in Anwesenheit des hemmenden Wassers angibt. Alkohol liegt molekular adsorbiert in der Struktur (7) vor, während Wasser nur eine OH-Gruppe der Oberfläche blockiert [Struktur (9)]. Eine Grenzform der Gl. (5) für kleine Oberflächenbedeckungen und vernachlässigbare Hemmung

$$r = r_0 \cdot \sqrt{p_A} \quad (7)$$

fand Meyer<sup>[31]</sup> auch für die Ätherbildung aus Methanol an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Gültigkeit einer Gl. (5) mit der typischen Gestalt der kinetischen Gleichung für eine monomolekulare Zerfallsreaktion ist für eine bimolekulare Reaktion ungewöhnlich. Bei der Ätherbildung würde man einen Ausdruck erwarten, der die Oberflächenkonzentration des Alkohols quadratisch enthält. Für die Ätherbildung muß man mindestens eine reaktive Oberflächenverbindung endlicher Lebensdauer annehmen<sup>[82]</sup>, anderenfalls wäre die Wahrscheinlichkeit

[107] D. Kalló u. H. Knözinger, Chemie-Ing.-Techn. 39, 676 (1967).

[108] H. Knözinger u. E. Reß, Z. physik. Chem. NF 54, 136 (1967).

[109] J. H. de Boer u. R. B. Fahim, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B 67, 127 (1964).

[110] J. H. de Boer, R. B. Fahim, B. G. Linsen, W. J. Visseren u. W. F. N. M. de Vleeschauwer, J. Catalysis 7, 163 (1967).

für den Ablauf einer bimolekularen Oberflächenreaktion äußerst klein. Da für alle bisher spektroskopisch untersuchten, ätherbildenden Alkohole ein Oberflächenalkoholat im Temperaturbereich der Katalyse nachgewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 4.1.2.), darf diese Spezies als die fragliche Zwischenverbindung betrachtet werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist proportional der Oberflächenkonzentration des Äthanolats<sup>[110a]</sup>. Ihrer endlichen Lebensdauer und der damit verknüpften relativ hohen Stabilität wegen kann man annehmen, daß ihre Konzentration während der Reaktion konstant bleibt. In die Geschwindigkeitsgleichung geht deshalb explizit nur die Konzentration eines zweiten Reaktionspartners  $\Theta_A$  ein, eines molekular über zwei nicht lineare H-Brücken adsorbierten Alkoholmoleküls. Die Geschwindigkeitsgleichung der bimolekularen Ätherbildung muß deshalb die gleiche Gestalt wie die der monomolekularen Olefinbildung haben.

### 5.2.3. Aktive Zentren

Wie bei der Olefinbildung (vgl. Abschnitt 5.1.3.) läßt sich zeigen, daß OH-Gruppen als aktive Zentren auch für die Ätherbildung notwendig sind. Aktivitätsmessungen an Aluminiumtrihydroxid beweisen andererseits, daß OH-Gruppen allein nicht die katalytische Aktivität bewirken, denn Aluminiumtrihydroxid ist zunächst auch für die Ätherbildung völlig inaktiv. Mit zunehmender Umwandlung des Trihydroxids in Monohydroxid setzt die Ätherbildung ein, aber erst bei höheren Temperaturen als am  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[75,82]</sup>. Im Perischen Bilde der Oxidoberfläche müssen also neben den OH-Gruppen auch Sauerstoff-Ionen und/oder unvollständig koordinierte Aluminium-Ionen in den Reaktionsablauf eingreifen. Nach Blockierung der Lewiszentren durch Pyridin wird die Ätherbildung aus Äthanol – im Gegensatz zur Olefinbildung – stark herabgesetzt. In Abbildung 9 ist die auf die Geschwindigkeit am reinen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bezogene relative Geschwindigkeit der Ätherbildung an einem mit Pyridin bei 320 °C modifizierten Kontakt gegen die Reaktionsdauer aufgetragen.

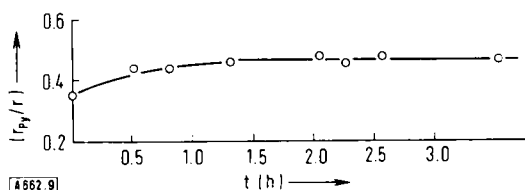


Abb. 9. Blockierung der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche bei der Ätherbildung aus Äthanol.  $r_{py}/r$  = relative Reaktionsgeschwindigkeit eines mit Pyridin bei 320 °C modifizierten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators.

Nach einer Anlaufperiode von etwa 70 min wird konstante relative Aktivität erreicht. Durch die Pyridinvergiftung sinkt aber die Bildungsgeschwindigkeit des Äthers auf weniger als 50%; die Anfangsaktivität wird auch nach mehreren Stunden nicht wieder erreicht. Die aktive Beteiligung von Lewiszentren ist damit für

die Ätherbildung im Gegensatz zur Olefinbildung erwiesen. Die Beanspruchung auch der Sauerstoff-Ionen muß aus der für die Adsorption des molekularen Alkohols anzunehmenden Struktur (7) geschlossen werden, so daß bei der Ätherbildung drei Arten von Zentren Voraussetzung sind: OH-Gruppen, Sauerstoff-Ionen und unvollständig koordinierte Aluminium-Ionen (vgl. auch Anmerkung bei der Korrektur, S. 787).

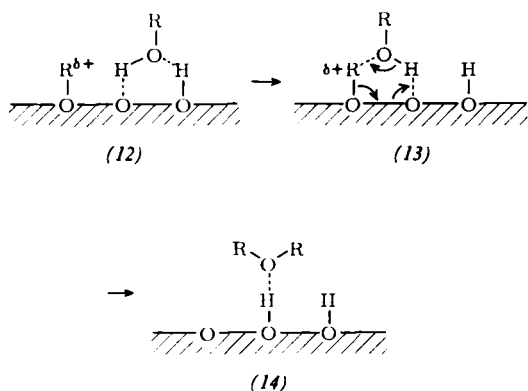
### 5.2.4. Mechanismus der Ätherbildung

Bei der Ätherbildung aus Alkoholen nehmen wir die Reaktion einer Alkoholatgruppe an der Oberfläche mit einem molekular adsorbierten Alkoholmolekül an. Ein derartiger Mechanismus wird durch die Tatsache nahegelegt, daß alle bisher untersuchten ätherbildenden Alkohole ein IR-spektroskopisch nachweisbares Oberflächenalkoholat bilden können, während für die olefinbildenden Alkohole keine analoge Oberflächenverbindung nachweisbar ist. Da die Alkoholate der ätherbildenden Alkohole thermisch stabiler als die der olefinbildenden sind<sup>[78,79]</sup>, kann die thermische Stabilität der jeweiligen Oberflächenalkoholate die Reaktionsrichtung bestimmen. Der Temperaturbereich für die ungestörte Ätherbildung wird daher immer enger, je geringer die thermische Stabilität des betreffenden Alkoholats ist (vgl. Abschnitt 2.). So setzen für Isopropanol und n-Butanol Olefin- und Ätherbildung sowie sekundärer Ätherzerfall bereits bei etwa der gleichen Temperatur ein.

Die aktive Beteiligung von Oberflächenalkoholaten an der Ätherbildung und die besondere reaktionslenkende Wirkung dieser Gruppen ist damit natürlich keineswegs eindeutig bewiesen. Da aber bisher kein Gegenbeweis gefunden wurde, darf ein solcher Reaktionsablauf angenommen werden, zumal die Gestalt der kinetischen Gleichung und die aktive Beteiligung der Lewiszentren, an denen die Alkoholatbildung ablaufen muß<sup>[19,67]</sup>, diese Vorstellungen indirekt wenigstens bekräftigen. Eine Ätherbildung durch Kondensation zweier benachbarter Alkoholatgruppen wird von Topchieva, Yun-Pin und Smirnova<sup>[17]</sup> diskutiert, eine Annahme, die die aktive Beteiligung von Zentren dreier Arten aber nicht erklären kann (vgl. auch Anmerkung bei der Korrektur, S. 788). Geschwindigkeitsbestimmend könnte bei der Ätherbildung grundsätzlich die Desorption des entstehenden Wassers sein. Da aber die Ätherbildung aus Deuteriomethanolen an einer deuterierten Oxidoberfläche – wobei schwereres Wasser gebildet wird – keinen primären Isotopieeffekt ergibt<sup>[111]</sup>, kann die Wasserdessorption die Geschwindigkeit nicht bestimmen. Für den Reaktionsablauf stehen zwei Wege offen, zwischen denen eindeutig zu entscheiden aber nicht möglich war: 1. Die R–OH-Bindung des molekular adsorbierten Alkohols und die RO–Al-Bindung in der Alkoholatgruppe werden gespalten. In diesem Fall kann in Übereinstimmung mit dem Experiment<sup>[111]</sup> ein primärer Isotopieeffekt nicht erwartet werden. Die Geschwindigkeit der Ätherbildung kann durch die Spaltung einer der beiden Bindungen bestimmt werden, ohne daß eine Entscheidung möglich ist. Da die Trennungsenergien für die homolytische Bindungsspaltung

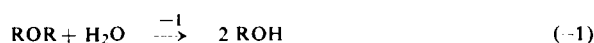
[111] H. Knözinger, A. Scheglila u. A. M. Watson, J. physic. Chem. 72, 2770 (1968).

wesentlich niedriger als für die heterolytische sind<sup>[112, 113]</sup>, wird man einen weitgehend nicht ionischen Reaktionsablauf annehmen müssen. 2. Es könnten auch die RO-H-Bindung im Alkoholmolekül und die R-OAl-Bindung in der Alkoholatgruppe gespalten werden. Dieser Weg könnte aus sterischen Gründen bevorzugt sein. In der Alkoholatgruppe kann das  $\alpha$ -C-Atom aufgrund des Elektronensogs des Aluminium-Ions positiviert sein und als elektrophiles Agens am Hydroxysauerstoff des Alkohols angreifen. Dabei wird sich die passive H-Brücke zwischen Hydroxysauerstoff des

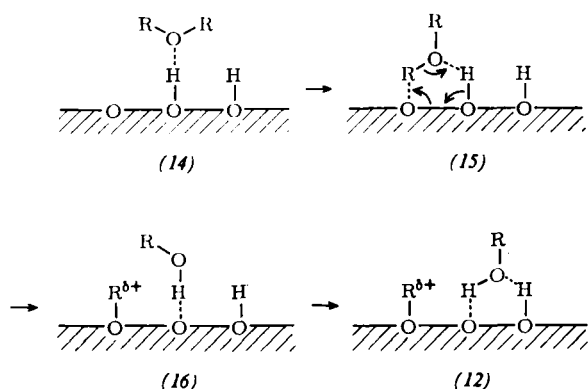


Alkohols und Oberflächenproton lösen. Nach der Molekülmordnung ergibt sich so zwanglos eine aufgrund der spektroskopischen Befunde postulierte Struktur (14) für den physikalisch adsorbierten Äther<sup>[85]</sup>. Das zweite Reaktionsprodukt Wasser muß in diesem Bild durch Kondensation zweier benachbarter OH-Gruppen der Oberfläche entstehen. Auch bei der Ätherbildung muß also Wasserstoff mit der Oberfläche ausgetauscht werden.

Mit diesen mechanistischen Vorstellungen läßt sich auch die Gleichgewichtsreaktion (–1), die Hydratisierung von Äthern,



unter Einhaltung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität beschreiben. Ausgehend von einem Oberflächenbereich, in dem durch dissoziative Ad-



[112] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band: Atom- und Molekularphysik, 2. Teil: Molekeln I. Springer-Verlag, Heidelberg 1951, S. 36.

[113] V. J. Vedenyev, L. V. Gurchik, V. N. Kondratyev, V. A. Medvedev u. Ye. L. Frankevich: Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities. Arnold Publ. Comp., London 1966.

sorption eines Wassermoleküls ( Umkehrung der Wasserdessorption bei der Dehydratisierung) zwei benachbarte OH-Gruppen entstanden sind, läßt sich der Reaktionsablauf schematisch über die Stufen (14), (15), (16) und (12) darstellen.

Man gelangt also zu dem bei der Dehydratisierung von Alkohol gewählten Ausgangszustand (12). Im folgenden abschließenden Schritt muß das zweite Alkoholmolekül durch Kondensation einer Alkoholatgruppe mit einer OH-Gruppe gebildet werden. Dieser Desorptionsakt entspricht ebenfalls im Sinne der mikroskopischen Reversibilität der dissoziativen Adsorption von Alkohol unter Bildung des notwendigen Oberflächenalkoholats. Diese Vorstellungen verlangen unterschiedliche Zwischenverbindungen für Ätherbildung und Olefinbildung.

Brey und Krieger<sup>[4]</sup> forderten dagegen für die beiden Reaktionen die gleiche Zwischenverbindung, nämlich ein Carbeniumion. Topchieva, Yun-Pin und Smirnova<sup>[17]</sup> kommen zum gleichen Schema, ersetzen aber die gemeinsame ionische Zwischenverbindung ähnlich wie später Solomon, Bliss und Butt<sup>[47]</sup> durch ein Alkoholat.

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Ätherbildung ist bei Gültigkeit des zweiten Mechanismus die Spaltung der RO-H-Bindung auszuschließen, da kein primärer Isotopieeffekt zu beobachten ist<sup>[111]</sup>. Es sollte deshalb die Spaltung der AlO-R-Bindung der langsamste Schritt der Ätherbildung sein. Grundsätzlich könnte auch das Zusammentreten der beiden Gruppen zum Äthermolekül die Geschwindigkeit bestimmen. Wegen der hohen Trennungsenergien der zu spaltenden Bindungen ist diese Möglichkeit aber unwahrscheinlich.

## 5.2.5. Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohole

Die „wahren“ Aktivierungsenergien der Ätherbildung aus Methanol, Äthanol, n-Propanol und Benzylalkohol sind mit ihren Maximalfehlern in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und „wahre“ Aktivierungsenergie  $q$  einiger Alkohole bei der Ätherbildung an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

	$q$ (kcal/mol)	$r_0 \cdot 10^7$ (mol/g sec) bei 183 °C
Methanol [107]	$25,9 \pm 0,6$	3,8
Äthanol [108]	$25,9 \pm 0,6$	2,6
n-Propanol [76]	$25,1 \pm 0,6$	1,5
Benzylalkohol [76]	$25,5 \pm 0,6$	17,2

Die wahren Aktivierungsenergien sind innerhalb der Fehlergrenzen – unabhängig vom Substratalkohol – gleich. Die Bildungsgeschwindigkeiten  $r_0$  der Äther in der nullten Ordnung nehmen von Methanol bis n-Propanol ab, während die Ätherbildung aus Benzylalkohol etwa 4,5mal so schnell verläuft wie aus Methanol. Diese Befunde lassen sich durch Reaktion einer Oberflächenalkoholatgruppe mit einem molekular adsorbierten Alkoholmolekül bei geschwindigkeitsbestimmender Spaltung der AlO-R-Bindung deuten. Für die Trennungsenergie dieser Bindung liegen keine Daten vor; die Trennungsenergie der homolytischen

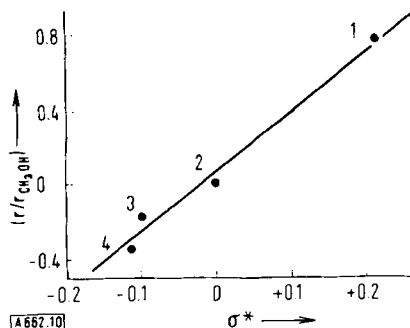


Abb. 10. Korrelation der relativen Geschwindigkeiten der Ätherbildung mit der Taftschen Gleichung. 1: Benzylalkohol, 2: Methanol, 3: Äthanol, 4: n-Propanol.

Spaltung der C–O-Bindung in Alkoholen hängt nicht vom Alkylrest R ab<sup>[77,112,113]</sup>. Auch die Trennungsenergie der Ti–O-Bindung in Titanalkoholaten ist weitgehend unabhängig vom Alkylrest<sup>[114]</sup>. Man wird daher annehmen dürfen, daß sich auch die Trennungsenergie der C–O-Bindung in Aluminiumalkoholaten ähnlich verhält, so daß die Konstanz der Aktivierungsenergie verständlich wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ätherbildung dagegen variieren

[114] D. C. Bradley u. M. J. Hillyer, Trans. Faraday Soc. 62, 2374 (1966).

mit dem Substrat. Die auf Methanol bezogenen relativen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 10 gegen die Taftkonstante  $\sigma^*$  aufgetragen. Sie befolgen die Taftsche Gleichung gut. Die Geschwindigkeitsunterschiede dürften daher auf induktiven Einflüssen der Alkylreste R beruhen. Die Gerade der Abbildung 10 hat positive Steigung, d. h. die Reaktionskonstante  $\rho^*$  der Taftschen Gleichung ist positiv. Da diese Größe um so negativer ausfällt, je stärker ionisch der Übergangszustand ist<sup>[115]</sup>, muß man beim angenommenen Mechanismus der Ätherbildung (elektrophile Substitution) einen nur schwach ionischen Übergangszustand postulieren.

Meinen Mitarbeitern Dr. H. Bühl, G. Clement, G. Kinshofer, R. Köhne, W. Meye, E. Reß, A. Scheglila, Dr. H. Spannheimer und H. Stolz danke ich für ihre begeisterte und zuverlässige Mitarbeit, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab für seine Anteilnahme und Förderung unserer Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Stiftung Volkswagenwerk haben diese Untersuchungen großzügig unterstützt. Beiden Institutionen gilt mein besonderer Dank.

Eingegangen am 10. November 1967 [A 662]

[115] M. Kraus, Advances Catalysis related Subjects 17, 75 (1967).

## ZUSCHRIFTEN

### Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) und -uran(IV)<sup>[1]</sup>

Von F. Lux, D. Dempf und D. Graw<sup>1\*</sup>

Bei Untersuchungen über die Abtrennung von Spaltprodukten aus Kernbrennstoffen in nichtwässrigen Systemen<sup>[2–5]</sup> wurde radiochemisch ein sublimierbarer Phthalocyanin-Komplex des Neptuniums, der erste flüchtige Neptuniumkomplex, nachgewiesen<sup>[2]</sup>. Im Verhalten von Uran und Neptunium hatten sich dabei Unterschiede gezeigt, die ein eingehendes präparatives Studium der Phthalocyanin-Komplexe von Actinoiden nahelegten, die auch deswegen interessieren, weil die überwiegende Zahl der bekannten Actinoidenkomplexe nur Liganden enthält, die über ein Sauerstoffatom an das Zentralatom gebunden sind.

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse<sup>[6–11]</sup> sind zum Teil widersprüchlich<sup>[7,8]</sup>; sie lassen in keinem Fall auf die einwandfreie Isolierung eines Phthalocyaninatoactinoids schließen.

Thoriumtetrachlorid reagiert mit Phthalsäuredinitril bei 230–250 °C (Molverhältnis 1:1 und 1:2) unter HCl-Entwicklung<sup>[6,10]</sup>. Das Elektronenspektrum des nach Extraktion des blauschwarzen Schmelzkuchens mit Aceton verbleibenden Rückstandes in Chinolin ist für Phthalocyanin-Metall-Komplexe charakteristisch<sup>[11]</sup>; es erscheint nur eine Absorptionsbande zwischen 700 und 600 nm, in diesem Falle bei 685 nm. Das Thorium-Chlor-Verhältnis und die HCl-Entwicklung sprechen dafür, daß die Benzolringe des Phthalocyaningerüsts zum Teil chloriert werden. Das chlorhaltige Produkt<sup>[10]</sup> ist nicht sublimierbar; es zersetzt sich unter Bildung von metallfreien Phthalocyaninderivaten.

Um die Halogenierung des Liganden zu vermeiden, haben wir nun Thoriumtetrachlorid mit Phthalsäuredinitril bei 240 °C umgesetzt. Nach extraktiver Entfernung des überschüssigen Phthalsäuredinitrils erhält man beim Sublimieren (550 °C/10<sup>–5</sup> Torr) unter Jodentwicklung dunkelvioletten Kristalle von

Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) (1). Analog entsteht aus Urantetrachlorid und Phthalsäuredinitril dunkelviolettes Bis(phthalocyaninato)uran(IV) (2).

Die Verbindungen sind thermisch sehr stabil und luftbeständig. (1) ist auch unter Normaldruck im Stickstoffstrom bei 600 °C unter Bildung nadelförmiger Kristalle sublimierbar. (1) und (2) sind schwerlöslich in Benzol und Tetrahydrofuran, besser löslich in Pyridin, Chinolin, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1-Chlornaphthalin und Hexamethylphosphorsäuretriamid; sie lassen sich aus konzentrierter Schwefelsäure nicht umkristallisieren.

Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge; 2000 bis 400 cm<sup>–1</sup>) von (1) und (2) sind untereinander nahezu identisch sowie dem IR-Spektrum<sup>[12]</sup> des analogen Zinnkomplexes<sup>[13]</sup> weitgehend ähnlich; (1) bzw. (2) zeigen zwischen 1380 und 1280 cm<sup>–1</sup> drei Banden bei 1329, 1307 bzw. 1304 und 1281 cm<sup>–1</sup>; der Zinnkomplex hat in diesem Bereich nur zwei Banden bei 1335 und 1287 cm<sup>–1</sup>. Die IR-Spektren von (1) und (2) sind für Phthalocyanin-Metall-Komplexe charakteristisch<sup>[11]</sup>.

(1) (cm<sup>–1</sup>): 1608 (s), 1497 (Sch), 1471 (m), 1450 (ss), 1402 (s), 1381 (s), 1329 (st), 1307 (m), 1281 (m), 1180 (ss), 1160 (s), 1112 (st), 1069 (st), 999 (s), 941 (ss), 880 (m), 866 (ss), 811 (s–m), 790 (s), 771 (m), 740 (m), 725 (sst), 625 (s), 560 (ss), 492 (s).

(2) (cm<sup>–1</sup>): 1606 (s), 1481 (m), 1471 (m), 1405 (s), 1370 (s, breit), 1329 (st), 1304 (m), 1281 (s), 1160 (s), 1112 (st), 1066 (st), 999 (s), 940 (ss), 881 (m), 865 (s, Sch), 810 (s–m), 790 (ss), 771 (m), 740 (m), 724 (sst), 625 (ss), 495 (s).

Die Elektronenspektren (in Pyridin; 700 bis 300 nm) entsprechen ebenfalls der Erwartung<sup>[11]</sup>. (1):  $\lambda_{\max}$  = 650, 339 nm (Soret-Bande) (log  $\epsilon$  = 5,16, 5,03). (2):  $\lambda_{\max}$  = 647, 339 nm (Soret-Bande) (log  $\epsilon$  = 5,28, 5,20).

Erwartungsgemäß ist (1) diamagnetisch (bei Raumtemperatur) und (2) paramagnetisch mit ca. 3,1 B.M. zwischen 100 und 239 °K<sup>[14]</sup>.