

KFK-147

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

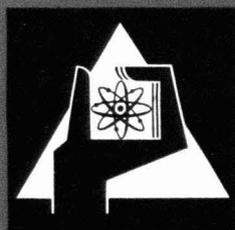
März 1963

KFK 147

Institut für Kernverfahrenstechnik

Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch homogen gelöste  
Katalysatoren in wäßriger Lösung

U. Schindewolf



**KERNREAKTOR**  
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. B. H.  
Verwaltung der Zentrale

25. April 1963

KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE



## Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch homogen gelöste Katalysatoren in wäßriger Lösung\*)

Von U. SCHINDEWOLF

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

(Eingegangen am 13. August 1962)

Wäßrige Lösungen von Ru<sup>III</sup>-Chlorid- und Co<sup>II</sup>-Cyanid-Komplexen und von NaOH katalysieren die *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung und den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser. Beim Ru-Chlorid und Na-Hydroxyd sind die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional dem Wasserstoffdruck und der Ru- bzw. OH<sup>-</sup>-Konzentration, während sie beim Co-Cyanid nur geringfügig mit dem Wasserstoffdruck, aber quadratisch mit der Co-Konzentration steigen. – Aus den Messungen folgt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt bei den durch Ru-Chlorid und OH<sup>-</sup> katalysierten Reaktionen die Aktivierung des Wasserstoffs ist, die zu einem Zwischenzustand mit heterolytisch gespaltenem Wasserstoff führt. Durch Co-Cyanid wird der Wasserstoff homolytisch gespalten, der langsamste Reaktionsschritt des Isotopenaustausches und der *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung ist die Rekombination der am Co-Cyanid gebundenen Wasserstoffatome.

Der durch die Co-Cyanid- und Ru-Chlorid-Komplexe aktivierte Wasserstoff vermag zugegebene Substrate zu reduzieren und zu hydrieren, während die OH<sup>-</sup>-Ionen neben dem Isotopenaustausch und der *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung keine anderen Wasserstoffreaktionen katalysieren.

Aqueous solutions of sodium hydroxide and of complexes of ruthenium (III) chloride and of cobalt (II) cyanide catalyse the para-hydrogen conversion and the isotope exchange between hydrogen and water. For ruthenium chloride and sodium hydroxide the reaction rates are proportional to the hydrogen pressure and to the Ru (III)- or OH<sup>-</sup>-concentration, respectively, whereas in the case of cobalt cyanide the rate increases only slightly with the hydrogen pressure but is proportional to the square of the concentration of cobalt (II). It follows from the measurements that the rate-determining step of the reactions with ruthenium chloride and hydroxide as catalyst is the activation of hydrogen which leads to a transition state with heterolytic bond fission of hydrogen. Cobalt cyanide splits hydrogen homolytically and the rate determining reaction step of the isotope exchange and para-hydrogen conversion is the recombination of hydrogen atoms attached to cobalt cyanide.

Hydrogen activated by cobalt cyanide and ruthenium chloride complexes reduces or hydrogenates added substrates, whereas OH<sup>-</sup> ions are in effective to catalyse reactions other than the isotope exchange and the para-hydrogen conversion.

\*) Im Auszug vorgetragen auf der Tagung „Physikalische Chemie der Isotopentrennung“, veranstaltet von der Société de Chimie Physique vom 4.–8. Juni 1962 in Paris.

### Einleitung

Die Reaktionen des Wasserstoffs (para-Wasserstoffumwandlung, Isotopenaustausch, Reduktionen und Hydrierungen) verlaufen bei Temperaturen bis zu einigen hundert Celsiusgraden unmeßbar langsam, lassen sich jedoch durch Aktivierung des Wasserstoffs an geeigneten Katalysatoren beträchtlich beschleunigen. Als Katalysatoren für diese Reaktionen sind heterogene Katalysatoren, insbesondere die Edelmetalle der achten Gruppe des periodischen Systems, gründlich untersucht worden, während nur wenig über gelöste Homogenkatalysatoren bekannt ist<sup>1)</sup>.

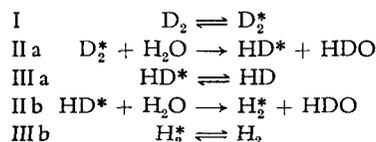
Die katalytische Aktivität einer Anzahl von in Wasser gelösten Nebengruppen-Metallkomplexen (Cu, Ru, Pd, Rh, Ag, Hg) für die Reduktion von Fe<sup>III</sup> oder Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit Wasserstoff ist von Halpern<sup>2-5)</sup> untersucht worden. Es war zu erwarten, daß diese Komplexe auch andere Wasserstoffreaktionen beschleunigen würden. – Kobaltcyanid nimmt in wäßriger Cyanidlösung Wasserstoff auf<sup>6)7)</sup> und kann diesen mit Wasser austauschen<sup>8)</sup> oder auf andere Verbindungen übertragen<sup>9)</sup>. Die veröffentlichten Daten sind jedoch nicht ausreichend, um Angaben über die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Reaktionsmechanismen machen zu können. – Die katalytische Aktivität von wäßrigen Basen für den Wasserstoffisotopenaustausch wurde erstmalig von Wirtz und Bonhoeffer<sup>10)</sup> beobachtet. Ihre Messungen wurden von Wilmarth<sup>11)</sup> bestätigt und auf die *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung ausgedehnt. Ob die Basen auch andere Wasserstoffreaktionen beschleunigen, war nicht bekannt. – Neben diesen anorganischen Systemen sind einige Enzyme als homogene Katalysatoren für Wasserstoffreaktionen beschrieben worden<sup>12)</sup>.

Im folgenden soll über weitere Untersuchungen zur Aktivierung von Wasserstoff durch Homogenkatalysatoren berichtet werden. Von den in der Literatur be-

schriebenen Systemen wurde Rutheniumchlorid in Salzsäure, Kobaltcyanid in Kaliumcyanid-Lösung und wäßrige Natronlauge sowie verwandte basische Systeme ausgewählt, denn auf Grund der in der Literatur veröffentlichten Angaben war zu erwarten, daß die Aktivierung des Wasserstoffs durch diese drei Systeme auf verschiedenen Wegen erfolgt.

Als Testreaktion wurden der Wasserstoff-Wasser-Isotopenaustausch und die para-Wasserstoff-Umwandlung, die Reduktion von Fe<sup>III</sup> und die Hydrierung von Fumarsäure, Akrylsäure oder Zimtsäure herangezogen. Der Isotopenaustausch und die *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung standen bei den Untersuchungen im Vordergrund, weil diese Reaktionen ohne chemische Änderungen des Systems, die Änderungen der Katalysatoraktivität zur Folge haben können, ablaufen und daher leichter zu übersehen sind. Die Verfolgung des Austausches zwischen D<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bietet den zusätzlichen Vorteil, daß HD als Zwischenprodukt entstehen kann, aus dessen maximaler Konzentration weitere Informationen gewonnen werden können.

Nach dem allgemeinen Schema des D<sub>2</sub>-Austausches<sup>13)</sup>



hängt die maximale Konzentration des intermediär gebildeten HD vom Verhältnis der Geschwindigkeiten der Rückbildung des Wasserstoffs aus dem aktivierten Zustand (III) und des Austausches mit Wasser ab (II). Bei sehr schneller Rückbildung des Wasserstoffs ist ein intermediärer HD-Gehalt der Gasphase von etwa 50% zu erwarten. Umgekehrt kann bei sehr schnellem Austausch kein HD beobachtet werden, da es nach seiner Bildung am Katalysator weiter austauscht, bevor es in die Gasphase entkommen kann.

### Experimenteller Teil

#### a) Reaktionsanordnung

Die Untersuchungen wurden je nach Wasserstoffdruck und Temperatur in einer thermostatisierbaren gläsernen Schüttelbirne oder in einem thermostatisierbaren Schüttelautoklaven aus VA-Stahl ausgeführt. Diese waren jeweils etwa zur Hälfte mit der Katalysatorlösung gefüllt. Die Temperatur und die Katalysatorkonzentration wurden so gewählt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten unabhängig von der Schüttelfrequenz oder der Schüttelamplitude waren, daß also die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht durch Transportprozesse in der flüssigen Phase oder in der Gasphase begrenzt waren.

#### b) Gasanalysen

Der Ablauf der Reaktionen wurde nach Zugabe von *p*-H<sub>2</sub>, HD bzw. D<sub>2</sub> durch Analyse der Gasphase mit einem Massenspektrometer (Isotopenaustausch), einer Wärmeleitfähigkeitszelle (*p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung) oder durch Druckmessung (Re-

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung: S. W. Weller und G. A. Mills, *Advances Catalysis Related Subjects* 8, 163 (1956).

<sup>2)</sup> J. Halpern, *J. physic. Chem.* 63, 398 (1959).

<sup>3)</sup> J. F. Harrod, S. Ciccone und J. Halpern, *Canad. J. Chem.* 39, 1372 (1961).

<sup>4)</sup> J. F. Harrod und J. Halpern, *Canad. J. Chem.* 37, 1933 (1959).

<sup>5)</sup> J. Halpern, J. F. Harrod und P. E. Potter, *Canad. J. Chem.* 37, 1446 (1959).

<sup>6)</sup> M. Iguchi, *J. chem. Soc. [Japan]* 63, 534 (1942).

<sup>7)</sup> G. A. Mills, S. Weller und A. Wheeler, *J. physic. Chem.* 63, 403 (1959).

<sup>8)</sup> N. K. King und M. E. Winfield, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3366 (1961).

<sup>9)</sup> J. Kwiatek, I. L. Mador und J. K. Seyler, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 304 (1962).

<sup>10)</sup> K. Wirtz und K. F. Bonhoeffer, *Z. physik. Chem.* 177a, 1 (1936).

<sup>11)</sup> W. K. Wilmarth, J. C. Dayton und J. M. Flourney, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 4549 (1953).

<sup>12)</sup> B. Cavanagh, J. Horiuti und M. Polanyi, *Nature [London]* 133, 797 (1934); H. D. Hoberman und D. Rittenberg, *J. biol. Chemistry* 147, 211 (1943); A. I. Krasna, E. Riklis und D. Rittenberg, *J. biol. Chemistry* 235, 2717 (1960).

<sup>13)</sup> U. Schindewolf, M. Kenawy und E. G. Mahadevan, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 66, 406 (1962).

duktion, Hydrierung) verfolgt. Besonderer Wert wurde auf die Bestimmung des während des Austausches von D<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O gebildeten HD gelegt.

c) Auswertung der Messungen

Zur Auswertung der Messungen wurden die Logarithmen des D<sub>2</sub>- bzw. des p-H<sub>2</sub>-Überschusses über die Gleichgewichtskonzentrationen bzw. des Wasserstoffpartialdruckes der Gasphase gegen die Zeit aufgetragen. Sofern sich die Aktivität des Katalysators mit der Zeit nicht änderte, ergaben sich dabei Geraden, aus deren Neigung die Halbwertszeiten  $\tau \sim 1/k'$  der Reaktionen abgelesen werden konnten. Die aus den Halbwertszeiten berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten (in Mol je Liter Katalysatorlösung und Sekunde)  $v \sim dp_i/dt \sim k' \cdot c_i^n$  ( $c_i \sim p_i$ ;  $p_i$  Partialdrucke des D<sub>2</sub>, HD bzw. H<sub>2</sub>,  $c_i$  deren Konzentrationen in Lösung) werden in den Abbildungen angegeben. - Als HD-Maximum wird die maximale Konzentration des während des D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausches gebildeten HD bezeichnet (ausgedrückt in Prozenten der Ausgangs-D<sub>2</sub>-Konzentration).

d) Katalysatoren

Ruthenium-III-Chlorid in Salzsäure wurde durch Reduktion einer entsprechenden Ru<sup>IV</sup>-Chlorid-Lösung mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck bei 95 °C erhalten. Innerhalb einer Stunde wurde dabei eine dem Ruthenium-Gehalt äquivalente Menge Wasserstoff irreversibel aufgenommen. Die Ru<sup>III</sup>-Chlorid-Lösung war anfänglich braunrot, wandelte sich aber später ohne weitere merkliche H<sub>2</sub>-Aufnahme in eine grüne bis blaue Lösung um. Reduktion des Ru<sup>III</sup> zum Metall wurde nicht beobachtet.

Kobalt-II-Cyanid-Lösung wurde durch Mischung von Co<sup>II</sup>-Chlorid und KCN-Lösungen verschiedener Konzentrationen im Vakuum bei 10 °C gewonnen. Die Lösungen wurden ein bis zwölf Stunden mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck geschüttelt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen. Die Lösungen waren anfangs grün, verbläbten aber während des Schüttelns unter reversibler Wasserstoffaufnahme. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs hing vom Druck ab und erreichte unter den hier angewandten Versuchsbedingungen nicht den der Co-Menge äquivalenten Wert.

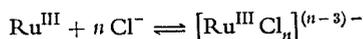
Natriummethylat in Methylalkohol bzw. Natriumacetat in Essigsäure wurden durch Lösen von metallischem Natrium in wasserfreiem Methylalkohol bzw. Eisessig gewonnen. Entsprechend wurde schwere Natronlauge durch Auflösen von Natrium in schwerem Wasser hergestellt.

Die Messungen mit Ru-Chlorid und den alkalischen Systemen wurden zwischen 70 und 120 °C, die mit Co-Cyanid zwischen 0 und 30 °C ausgeführt.

Experimentelle Ergebnisse

a) Ru<sup>III</sup>-Chlorid in Salzsäure

Die Geschwindigkeit des durch Ru-Chlorid katalysierten D<sub>2</sub>-Austausches steigt anfangs mit steigender HCl-Konzentration an (Abb. 1). Das deutet darauf hin, daß ein höherer Ru<sup>III</sup>-Chlorid-Komplex, dessen Konzentration entsprechend dem Gleichgewicht



mit Erhöhung der HCl-Konzentration steigt, für die katalytische Wirkung verantwortlich ist. Der Abfall der Geschwindigkeit mit weiterer Steigerung der HCl-Konzentration kann eine oder mehrere der folgenden Ursachen haben: geringere Löslichkeit von Wasser-

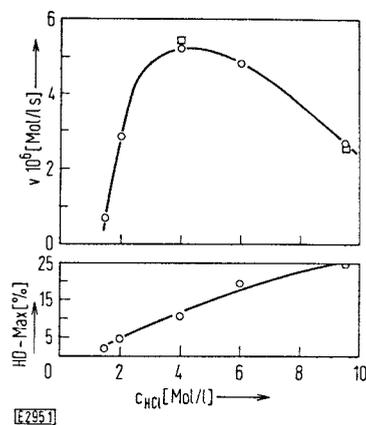


Abb. 1

Ru-Chlorid in Salzsäure: Geschwindigkeit des D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausches (○), durch 1,5 dividierte Geschwindigkeit der p-H<sub>2</sub>-Umwandlung (◻) und HD-Maximum beim D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausch in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (0,05 m Ru, 100 Torr Wasserstoff, 85 °C)

stoff\*), Bildung eines höheren Ru-Chlorid-Komplexes mit geringerer katalytischer Wirksamkeit oder Verminderung der Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung (1).

Der lineare Anstieg der Geschwindigkeiten des D<sub>2</sub>-Austausches und der p-H<sub>2</sub>-Umwandlung mit der Ru-Konzentration und dem Wasserstoffdruck (Abb. 2 und 3; infolge des Isotopieeffektes verläuft die p-H<sub>2</sub>-

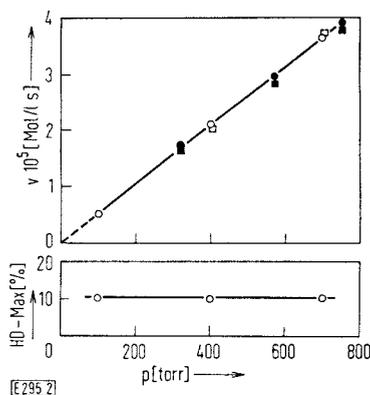


Abb. 2

Ru-Chlorid in Salzsäure: Geschwindigkeiten des D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausches (○) und der Reduktion von Fe<sup>III</sup> mit D<sub>2</sub> (●), durch 1,5 dividierte Geschwindigkeiten der p-H<sub>2</sub>-Umwandlung (◻) und Reduktion von Fe<sup>III</sup> mit H<sub>2</sub> (■) sowie HD-Maximum beim D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausch in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (0,05 m Ru, 4 m HCl, 85 °C)

Umwandlung immer etwa 1,5mal schneller als der D<sub>2</sub>-Austausch) führt zu dem Geschwindigkeitsansatz

$$v = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Ru}} \quad (1)$$

\*) Aus einigen Vergleichsmessungen folgt, daß bei 15 °C die Wasserstofflöslichkeit in 10 m HCl etwa 40 ± 10% niedriger ist als in 4 m HCl. Damit könnte die Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 50% beim Übergang von 4 m auf 10 m HCl hinreichend gedeutet werden.

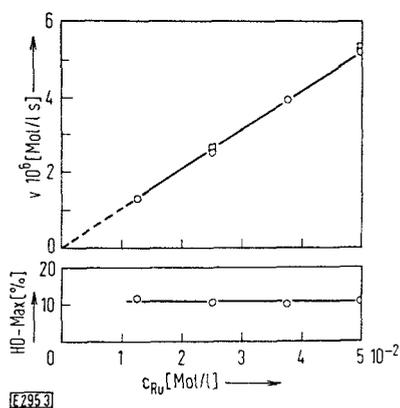


Abb. 3

Ru-Chlorid in Salzsäure: Geschwindigkeiten und HD-Maximum wie in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Ru-Konzentration (4 m HCl, 100 Torr Wasserstoff, 85 °C)

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des  $D_2$ -Austausches [Geschwindigkeit\*] bezogen auf  $c_{Ru}$  und  $c_{D_2} = 1$  m], die aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit folgende Aktivierungsenergie  $E$  und der aus beiden Werten berechnete Frequenzfaktor  $A$  der Arrhenius-Gleichung  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  sind in Tab. 3 angegeben.

Der Geschwindigkeitsansatz (1) deutet darauf hin, daß die Aktivierung des Wasserstoffs bei beiden Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist und durch Reaktion eines Wasserstoffmoleküls mit einem Ru-Komplex-Ion erfolgt. Die Ergebnisse der folgenden Experimente bestätigen diese Annahme.

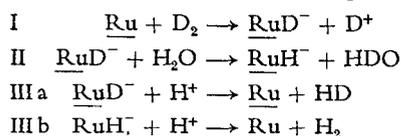
Zur Ru-Chlorid-Lösung gegebenes  $Fe^{III}$ -Chlorid wird von Wasserstoff bzw. Deuterium zu  $Fe^{II}$ -Chlorid reduziert, die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung bzw. der Isotopenaustausch können dabei nicht beobachtet werden. Die Reduktionsgeschwindigkeiten sind aber ebenso groß wie die unter gleichen Versuchsbedingungen vor der Fe-Zugabe gemessenen Umwandlungs- bzw. Austauschgeschwindigkeiten (Abb. 2). – Auf Grund umfangreicher Untersuchungen gibt Halpern<sup>3)</sup> für die durch Ru-Chlorid in Salzsäure katalysierte Reduktion von  $Fe^{III}$  und  $Ru^{IV}$  mit Wasserstoff die gleiche Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Wasserstoffdruck, der Ru- und HCl-Konzentration und der Temperatur und innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Frequenzfaktor an, wie sie hier für den Isotopenaustausch und die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung gefunden wurden.

Die Übereinstimmung sämtlicher Ergebnisse legt nahe, daß die Geschwindigkeiten der durch Ru-Chlorid katalysierten Isotopenaustauschreaktion, der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung, der  $Fe^{III}$ - und  $Ru^{IV}$ -Reduktion durch den gleichen Reaktionsschritt kontrolliert werden. Dieser

\*)  $c$  = Konzentration in Mol/l; zur Berechnung wurde angenommen, daß das gesamte Ruthenium in Form des katalytisch aktiven Komplexes vorliegt. Die Löslichkeit von  $H_2$  in 4 m HCl bei 85 °C wurde aus der bekannten Löslichkeit bei 25 °C unter der Annahme gleicher Temperaturabhängigkeit wie in Wasser abgeschätzt.

geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß die katalytische Aktivierung des Wasserstoffs sein, da nur diese den untersuchten Reaktionen gemeinsam ist. An die Aktivierung des Wasserstoffs schließen sich dessen schnell ablaufende Reaktionen mit den Reaktionspartnern an. Dabei wird in Gegenwart reduzierbarer Substanzen der aktivierte Wasserstoff so schnell auf diese übertragen, daß die Rückbildung von Wasserstoff nicht mehr erfolgt und damit der Isotopenaustausch und die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung nicht mehr zu beobachten sind.

Für die Aktivierung des Wasserstoffs durch Ru-Chlorid und eine Anzahl anderer Komplexe (Cu, Rh, Pd, Ag, Hg) schlug Halpern<sup>2-5)</sup> einen Mechanismus vor, nach dem der Wasserstoff heterolytisch gespalten wird und das entstandene negative Wasserstoffion vom Metallkomplex gebunden wird. Damit kann der Isotopenaustausch durch die Reaktionsfolge



beschrieben werden ( $\underline{Ru}$  steht für das katalytisch aktive Ru-Komplex-Ion).

Aus dem HD-Maximum von 10 bis 25% (Abb. 1–3) folgt, daß der Austausch des aktivierten Wasserstoffs mit Wasser nach Reaktion (II) schneller als die Rückbildung des Wasserstoffs nach Gleichung (III) abläuft. – Die Zunahme des Verhältnisses der Geschwindigkeiten der Wasserstoffrückbildung (III) und der Austauschreaktion (II) mit steigender HCl-Konzentration, die aus dem Anstieg des HD-Maximums (Abb. 1) folgt, stützt die angegebene Reaktionsfolge und damit die Vorstellung, daß die Aktivierung des Wasserstoffs durch heterolytische Spaltung nach Reaktion (I) abläuft. Denn der beschleunigende Einfluß der  $H^+$ -Ionen auf die HD-Bildung ist entsprechend dem gegebenen Reaktionsschema zu erwarten. – Erhöhung der Konzentration von  $\underline{RuD}^-$  (durch Erhöhung der Ru-Konzentration oder des Wasserstoffdruckes) steigert die Geschwindigkeiten der Reaktionen (II) und (III) in gleichem Maße und hat deshalb keinen Einfluß auf das HD-Maximum (Abb. 2 und 3).

Neben den beschriebenen Reaktionen vermag die Ru-Lösung auch die Hydrierung organischer Substanzen (z. B. Fumarsäure, Akrylsäure) zu beschleunigen, die unter den in Abb. 2 gegebenen Versuchsbedingungen etwa gleich schnell wie sonst der Isotopenaustausch abläuft. Die Messungen sind jedoch nicht mit den vorher mitgeteilten zu vergleichen, da das Katalysatormolekül durch Komplexbildung mit den ungesättigten organischen Substanzen verändert wird<sup>14)</sup>.

#### b) $Co^{II}$ -Cyanid in Kaliumcyanidlösung

Die durch Mischen von  $Co^{II}$ -Chlorid und Alkali-cyanid hergestellten  $Co^{II}$ -Cyanid-Lösungen zeigen an-

<sup>14)</sup> J. Halpern, J. F. Harrod und B. R. James, J. Amer. chem. Soc. 83, 753 (1961).

fangs keine katalytische Wirksamkeit, erreichen jedoch nach einer kurzen Induktionsperiode, in der Wasserstoff aufgenommen wird, eine maximale Aktivität, die sie nach längerem Altern wieder verlieren. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt dabei, wie schon früher beobachtet<sup>7)</sup>, mit sehr viel kürzerer Halbwertszeit als der Isotopenaustausch (z.B. 2 min gegenüber 300 min bei 500 Torr).

Die zeitliche Änderung der katalytischen Aktivität der Lösungen ist bedingt durch langsame Reaktionen des Co-Cyanids mit Wasserstoff, Wasser, Cyanid und weiterem Co-Cyanid, wobei Hydrierungs-, Oxydations- und Polymerisationsprodukte des Co-Cyanids entstehen<sup>8)</sup>. Intermediär tritt dabei das Co-Pentacyanid-Ion  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  auf (im folgenden durch Co symbolisiert), das unter Bildung eines Co-Hydrocyanid-Ions reversibel Wasserstoff aufzunehmen vermag und über das wahrscheinlich der Isotopenaustausch<sup>7)8)</sup>, die  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung und die Hydrierreaktionen ablaufen.

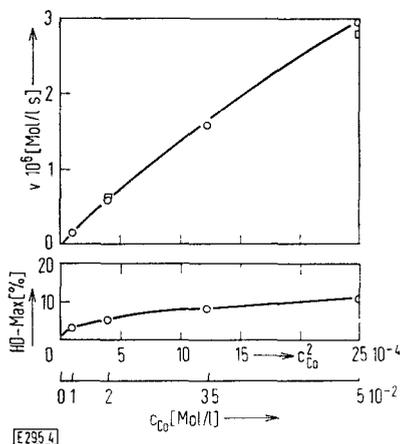


Abb. 4

Co-Cyanid in KCN-Lösung: Geschwindigkeiten und HD-Maximum wie in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Quadrat der Co-Konzentration (0,5 m KCN, 100 Torr Wasserstoff, 30 °C, Alterungszeit 1 Stunde)

Die Geschwindigkeiten\*) des  $\text{D}_2$ -Austausches und der  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung steigen fast quadratisch mit der Co-Konzentration und schwächer als linear mit dem Druck an (Abb. 4 und 5; infolge des Isotopieeffektes verläuft die  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung immer etwa 1,5mal schneller als der  $\text{D}_2$ -Austausch). Das bedeutet, daß die Aktivierung des Wasserstoffs durch Reaktion mit zwei komplexen Co-Cyanid-Ionen erfolgt, die je ein H-Atom aufnehmen (homolytische Spaltung des Wasserstoffs), und daß bei

\*) Die verschiedenen Absolutwerte der Austauschgeschwindigkeiten unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in den Abb. 4-6 sind durch verschiedene Alterungszeiten der Co-Cyanid-Lösungen bedingt. - Messungen bei höheren Co- und KCN-Konzentrationen (z.B. 0,5 m Co in 5 m KCN) sind wegen Zersetzung des Co-Cyanids nicht möglich. Die Austauschversuche bei hohen Drucken gaben infolge teilweiser Selbstreduktion des Co-Cyanids (Ammoniakbildung) keine reproduzierbaren Werte.

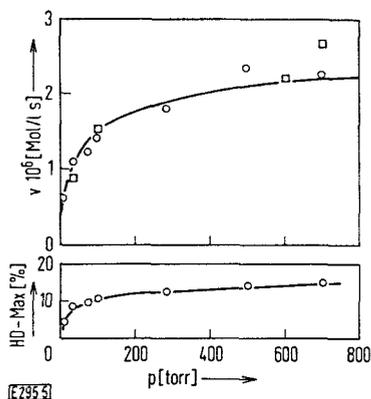
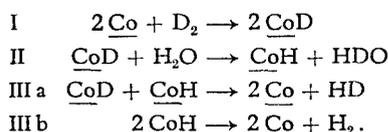


Abb. 5

Co-Cyanid in KCN-Lösung: Geschwindigkeiten und HD-Maximum wie in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (0,05 m Co, 0,5 m KCN, 30 °C, Alterungszeit 15 Stunden)

beiden Reaktionen die Rückbildung des Wasserstoffs durch Rekombination der Wasserstoff-Atome geschwindigkeitsbestimmend ist\*). Das unter diesen Bedingungen gültige Reaktionsschema für den  $\text{D}_2$ -Austausch lautet daher:



Entsprechend ist der Geschwindigkeitsansatz durch

$$v = k \cdot c_{\text{CoH}}^2 \quad (2)$$

gegeben, wobei sich die Konzentration des Co-Hydrocyanid-Ions  $c_{\text{CoH}}$  aus dem Ausdruck der Gleichgewichtskonstanten  $K$  der Reaktion



berechnen läßt:

$$c_{\text{CoH}} = c_{\text{Co}} \frac{\sqrt{K \cdot p}}{\sqrt{K \cdot p} + 1} \quad (4)$$

( $c_{\text{Co}} = c_{\text{Co}} + c_{\text{CoH}}$  = Gesamtkonzentration des Co-Pentacyanid- und Hydropentacyanidkomplexes)

Die direkte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (3) durch Messung der von frisch angesetzten Co-Cyanid-Lösungen aufgenommenen Mengen Wasserstoff ergab den Wert  $K = 48 \pm 5 \text{ at}^{-1}$  (Tab. 1).

\*) Da Reaktion (I) als trimolekulare Reaktion wahrscheinlich nicht schneller als (III) sein kann, ist sie vielleicht besser als Reaktion des Wasserstoffs mit einem dimeren Katalysatormolekül  $\text{Co}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CoH}$  ( $\text{Co}_2 = [\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ ) oder durch zwei hintereinandergeschaltete Reaktionen:  $\text{Co} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CoH}_2$ ;  $\text{CoH}_2 + \text{Co} \rightarrow 2 \text{CoH}$  zu beschreiben. - Die Existenz des Co-Hydrocyanid-Ions mit einer CoH-Bindung ist durch kernmagnetische Resonanzmessungen nachgewiesen worden<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> W. P. Griffith und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 2757.

Tabelle 1

Bis zur Sättigung von einer Co-Cyanid-Lösung mit  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol Co aufgenommene Menge  $H_2$  und daraus berechnete Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3) (0,05 m Co, 0,5 m KCN, 30 °C)

$p_{H_2}$ (Torr)	Aufgenommene Menge $H_2$ (Mol)	$K$ (at $^{-1}$ )
430	$1,04 \cdot 10^{-3}$	43
127	$0,98 \cdot 10^{-3}$	53
30	$0,73 \cdot 10^{-3}$	49

Mittel: 48

Der aus Gleichung (2) und (4) mit  $c_{Co} = 0,05$  m und  $K = 48$  at $^{-1}$  und  $k = 1,2 \cdot 10^{-3}$  l/Mol · sec berechnete Zusammenhang zwischen Wasserstoffdruck und Austauschgeschwindigkeit ist in Abb. 5 als ausgezogene Kurve eingezeichnet. Die Übereinstimmung der Messungen mit den berechneten Werten stützt die Annahme, die über den Reaktionsmechanismus und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gemacht worden sind.

Durch Elektrolytzusätze (KCl, NaOH, KCN, gemessen bis zu 2 m) wird die Austauschgeschwindigkeit stark erhöht (Abb. 6). Das ist wahrscheinlich nicht durch

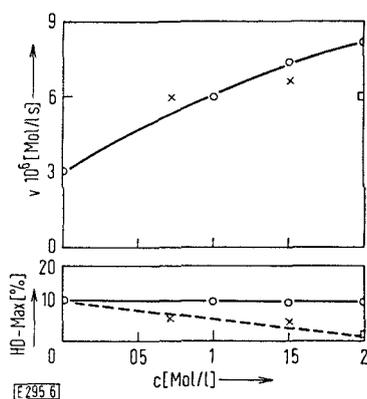


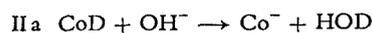
Abb. 6

Co-Cyanid in KCN-Lösung: Geschwindigkeit des  $D_2$ - $H_2O$ -Austausches und HD-Maximum in Abhängigkeit von Elektrolytzusätzen:  $\circ$  = KCl,  $\times$  = KCN,  $\square$  = NaOH (Ausgangslösung 0,05 m Co, 0,5 m KCN, 100 Torr Wasserstoff, 30 °C, Alterungszeit 1 Stunde)

Änderung der Konzentration des den Wasserstoff aktivierenden Metallkomplexes (wie im Falle des Ru-Chlorids mit Salzsäure) bedingt, sondern durch den positiven Einfluß der Elektrolyte auf die Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffrückbildung, die den Zusammenstoß zweier dreifach negativ geladener Co-Hydrocyanid-Ionen voraussetzt.

Die Menge des beim  $D_2$ -Austausch intermediär gebildeten HD hängt ab vom Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen (II) und (III). Die Geschwindigkeit von (II) steigt linear, aber die von (III) quadratisch mit der Konzentration der Co-Hydrocyanid-Ionen an. Deshalb ist der Anstieg des HD-Maximums mit der Erhöhung der Co-Konzentration oder des  $D_2$ -Druckes (Abb. 4 und 5) verständlich. Da bei  $p_H$ -Erhöhung durch

NaOH- oder KCN-Zusätze trotz größerer Austauschgeschwindigkeit kein oder weniger HD gebildet wird (Abb. 6), muß Reaktion (II) stärker als (III) durch eine Erhöhung des  $p_H$  beschleunigt werden. Das wäre zu erwarten, wenn die Austauschreaktion (II) über das Hydrolysegleichgewicht des Co-Hydrocyanids, das als schwache Säure aufzufassen ist, abläuft:



In Tab. 3 sind für den  $D_2$ - $H_2O$ -Austausch neben der bereits mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  die gemessene Aktivierungsenergie  $E$  und der daraus berechnete Frequenzfaktor  $A$  angegeben. Der Frequenzfaktor  $A \approx 10^8$  l/Mol · sec, der im Vergleich zu den  $A$ -Werten normaler bimolekularer Reaktionen ( $10^{10}$  bis  $10^{12}$  l/Mol · sec) extrem klein ist, kann als weitere Stütze dafür angesehen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion zweier gleichsinnig geladener Co-Hydrocyanid-Ionen ist. Denn in Übereinstimmung mit theoretischen Ansätzen<sup>16)</sup> sind solche Reaktionen infolge der Coulombschen Abstoßung je nach der Höhe der Ionenladung bis zu  $10^{10}$ mal langsamer als die ungeladener Teilchen; außerdem werden sie – wie auch hier gefunden – durch Elektrolytzusätze wegen Abschirmung der Ladung stark beschleunigt.

Versuche,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (als Cyanid-Komplex) mit Wasserstoff durch Co-Cyanid zu reduzieren, mißlingen wegen Oxydation des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Cyanids zum stabileren und katalytisch inaktiven  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Cyanid. In einigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß Wasserstoff durch Co-Cyanid auf ungesättigte organische Verbindungen (N-Salze der Fumarsäure, Akrylsäure, Zimtsäure; Versuchsbedingungen wie in Abb. 5) übertragen wird. Die Hydriergeschwindigkeiten dieser Verbindungen waren unter gleichen Versuchsbedingungen unterschiedlich und langsamer als der Isotopenaustausch. Falls diese Hydrierungen auch über den Co-Hydrocyanid-Komplex verlaufen, ist dessen Reaktion mit dem Substrat geschwindigkeitsbestimmend. Dabei ist wegen der nur geringen Zunahme der Konzentration des Hydrocyanids mit dem Wasserstoffdruck nach Gleichung (4) nur eine geringe Steigerung der Hydriergeschwindigkeit mit dem Druck zu erwarten. – Über Hydrierung organischer Substanzen mit Co-Cyanid als Katalysator ist inzwischen von anderer Seite<sup>9)</sup> berichtet worden.

### c) Alkalische Systeme

Die früheren Untersuchungen von Wilmarth<sup>11)</sup> über den Wasserstoff-Isotopenaustausch und die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung in wäßriger Alkalilauge wurden erweitert und auf die Systeme NaOD in schwerem Wasser, Na-Methylat und NaOH in Methylalkohol und Na-Azetat in Essigsäure ausgedehnt.

Die Geschwindigkeiten des  $D_2$ -Austausches und der  $p$ - $H_2$ -Umwandlung steigen linear mit dem Wasserstoffdruck und bis etwa 2 m NaOH linear mit der  $\text{OH}^-$ -<sup>16)</sup> Siehe E. A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, Pergamon Press, London 1957.

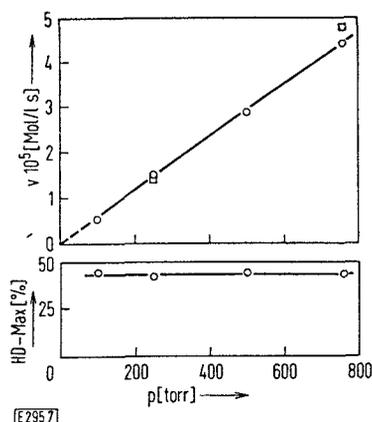


Abb. 7

Natronlauge: Geschwindigkeiten und HD-Maximum wie in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (3 m NaOH, 115 °C)

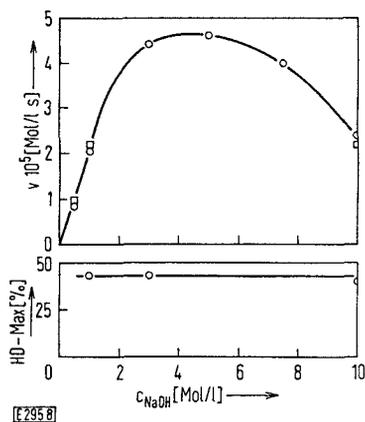


Abb. 8

Natronlauge: Geschwindigkeiten und HD-Maximum wie in Abb. 1 in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration (760 Torr Wasserstoff, 115 °C)

Ionen-Konzentration an (Abb. 7 und 8; entsprechend dem Isotopieeffekt ist die  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung immer etwa 1,5mal schneller als der  $\text{D}_2$ -Austausch). Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Steigerung der Basenkonzentration kann eine oder mehrere der folgenden Ursachen haben: Abnahme der Löslichkeit des Wasserstoffs\*), unvollständige Dissoziation der Base oder Abnahme der Geschwindigkeitskonstante in Gleichung (5). Die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich – wie von Wilmarth ohne Untersuchung der Druckabhängigkeit angegeben worden ist – bis etwa 2 m NaOH durch den Ansatz

$$v = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (5)$$

beschreiben. – Das HD-Maximum beim  $\text{D}_2$ -Austausch ist nahezu 50% (Abb. 7 und 8) und erreicht damit den in der Einleitung diskutierten Grenzwert, der bei langsamem Austausch des aktivierten Wasserstoffs mit

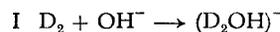
\*) In Vergleichsmessungen wurde gefunden, daß die  $\text{H}_2$ -Löslichkeit bei 15 °C in 10 m NaOH etwa  $8 \pm 2$ mal niedriger ist als in 1 m NaOH. Damit wäre bereits verständlich, daß in 10 m NaOH die Reaktionsgeschwindigkeiten nur wenig höher als in 1 m NaOH sind.

Wasser oder schneller Rückbildung des Wasserstoffs zu erwarten ist.

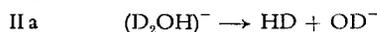
Die Geschwindigkeitskonstante  $k$ , die Aktivierungsenergie  $E$  und der daraus berechnete Frequenzfaktor  $A$  für den durch  $\text{OH}^-$ -Ionen katalysierten  $\text{D}_2$ -Austausch sind in Tab. 3 angegeben.  $A$  ist in der für normale bimolekulare Reaktionen in Lösungen erwarteten Größenordnung. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den von Wilmarth<sup>11)</sup> gemessenen überein.

In Methylalkohol verläuft der durch  $\text{OH}^-$ -Ionen katalysierte Austausch infolge der höheren Wasserstofflöslichkeit bei ungefähr gleicher Aktivierungsenergie etwa dreimal schneller als in Wasser. Methoxylat-Ionen und  $\text{OH}^-$ -Ionen in Methanol haben die gleiche katalytische Wirksamkeit. Ein Austausch mit den H-Atomen der Methylgruppe war nicht nachweisbar. – Aus der geringen Austauschgeschwindigkeit im System Azetat-Essigsäure wird unter der Annahme des gleichen Frequenzfaktors wie in wäßrigen Systemen eine Aktivierungsenergie von mehr als 35 kcal/Mol abgeschätzt.

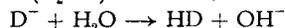
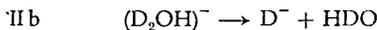
Die im wäßrigen System erhaltenen Ergebnisse zeigen daß bei beiden untersuchten Reaktionen die Aktivierung des Wasserstoffs durch Reaktion eines Wasserstoffmoleküls mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion geschwindigkeitsbestimmend ist. Der bei der Aktivierung durchlaufene Reaktionszwischenzustand



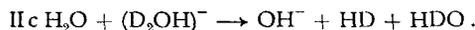
könnte durch eine der folgenden Reaktionen zerfallen und dabei zum Isotopenaustausch (oder entsprechend zur  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung) führen:



oder



oder



Mechanismus (IIa) ist nicht denkbar für den durch Na-Methylat katalysierten Austausch in Methylalkohol [ $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{D}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{OD}_2)^-$ ], der gleich schnell wie der durch  $\text{OH}^-$ -Ionen in Methylalkohol katalysierte Austausch abläuft. Deshalb kann der Mechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit auch für den  $\text{OH}^-$ -katalysierten Austausch in Wasser ausgeschlossen werden.

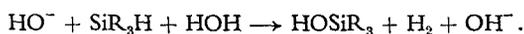
In den beiden anderen Mechanismen (IIb) und (IIc) wird die Polarisierung des Wasserstoffs durch  $\text{OH}^-$ -Ionen angenommen. Nach Wilmarth<sup>11)</sup> führt diese durch heterolytische Spaltung des Wasserstoffs zur Bildung von Wasserstoff-Anionen, die hydratisiert werden und erst in einem weiteren Reaktionsschritt – ähnlich wie beim Ru-Chlorid – mit Wasser unter Rückbildung von Wasserstoff reagieren. Für diesen Mechanismus wurde eine Aktivierungsenergie von 20 bis 24 kcal/Mol unter der Annahme berechnet<sup>1)</sup>, daß das negative Wasserstoff-Ion das Hydratationsgleichgewicht erreicht, bevor es weiter reagiert. Die gemessene Aktivierungsenergie von 24 kcal/Mol (Tab. 3) scheint diesen Mechanismus zu stützen.

Wenn aber das negative Wasserstoff-Ion bei der Aktivierung des Wasserstoffs durch OH<sup>-</sup>-Ionen als Zwischenprodukt auftreten und eine genügend lange Lebensdauer zur Erreichung des Hydratationsgleichgewichtes haben würde, sollten durch Laugen katalysierte Reduktionen oder Hydrierungen mit Wasserstoff möglich sein. Es gelang jedoch nicht, die Reduktion von Fe<sup>III</sup> (als Cyanid-Komplex) oder die Hydrierung von Fumarsäure, Maleinsäure oder Zimtsäure (als Na-Salze) unter den Bedingungen der Isotopenaustauschversuche nachzuweisen\*). Falls diese Reaktionen überhaupt ablaufen, sind ihre Geschwindigkeiten wenigstens 10<sup>4</sup>mal niedriger als die des Isotopenaustausches und der *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung.

Das zeigt, daß das bei der heterolytischen Spaltung gebildete negative Wasserstoff-Ion wegen der sich anschließenden Umsetzung mit Wasser eine sehr kurze Lebensdauer haben muß oder gar nicht in einer reaktiven Form in freiem Zustand gebildet wird.

Deshalb erscheint der modifizierte, schon von Wirtz und Bonhoeffer<sup>10)</sup> vorgeschlagene Mechanismus (IIc) wahrscheinlicher. Auch hier wird die heterolytische Spaltung des Wasserstoffs angenommen; sie ist aber nur möglich, wenn das durch ein OH<sup>-</sup>-Ion reaktionsbereit gemachte, polarisierte Wasserstoffmolekül (HO<sup>-</sup> · <sup>+</sup>DD) mit Wasser reagieren kann. Der Reaktionszwischenzustand sollte demnach die Zusammensetzung (HO · D | - D · H | - OH)<sup>-</sup> haben. Der Austausch erfolgt durch Lösen der ursprünglichen und Bildung von neuen Bindungen an den durch die punktierten Linien bzw. durch die Punkte gezeichneten Stellen. - Formal erfordert dieser Austauschmechanismus einen Dreierstoß, er kann jedoch wegen der starken Hydratisierung des OH<sup>-</sup>-Ions wie eine normale bimolekulare Reaktion behandelt werden.

Obwohl auf Grund der mitgeteilten Messungen nicht mit Sicherheit zwischen den Mechanismen (IIb) und (IIc) unterschieden werden kann, wird dem letzteren der Vorzug gegeben, zumal in der Literatur ähnlich ablaufende Reaktionen beschrieben sind. Zum Beispiel kann die durch OH<sup>-</sup>-Ionen katalysierte Hydrolyse von Silan SiR<sub>3</sub>H in wäßriger Lösung ähnlich wie der Isotopenaustausch (IIc) formuliert werden (SiR<sub>3</sub>H anstatt DD):



Aus Messungen des kinetischen Isotopieeffektes (normales, deuteriertes, tritiertes Silan) und des Einflusses des Lösungsmittels folgt mit Sicherheit, daß hierbei der Zwischenzustand aus den drei reagierenden Teilchen zusammengesetzt ist und daß unter dem Einfluß des

\*) Walling und Bollyky<sup>17)</sup> gelang bei 200 °C und einer Versuchsdauer von einigen Tagen die teilweise Reduktion von Benzophenon und Nitrobenzol in Butylalkohol mit Butylalkoholat und Wasserstoff. Es ist dabei aber nicht sichergestellt, daß die Reduktionen durch Basen-aktivierten Wasserstoff und nicht durch das Alkoholat-Ion auch ohne Wasserstoff erfolgen.

<sup>17)</sup> C. Walling und L. Bollyky, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2968 (1961).

OH<sup>-</sup>-Ions der Wasserstoff aus dem Silan unter Mitnahme seiner Bindungselektronen verdrängt wird, wenn er gleichzeitig mit Wasser reagieren kann<sup>18)</sup>.

Beim durch Basen katalysierten D<sub>2</sub>-Austausch sollte entsprechend dem gegebenen Reaktionsschema für jedes reagierende D<sub>2</sub>-Molekül ein HD-Molekül entstehen, das sich erst in einer nachfolgenden Austauschreaktion in ein H<sub>2</sub>-Molekül umwandelt. Unter dieser Bedingung gilt für den zeitlichen Verlauf der Konzentration  $c_{\text{HD}}$  des als Zwischenprodukt gebildeten HD die integrierte Form des kinetischen Ansatzes für zwei aufeinanderfolgende Reaktionen 1. Ordnung:

$$c_{\text{HD}} = c_{\text{D}_2}^0 \frac{k_{\text{D}_2}}{k_{\text{HD}} - k_{\text{D}_2}} \{ \exp(-k_{\text{D}_2} t) - \exp(-k_{\text{HD}} t) \} \quad (6)$$

( $c_{\text{D}_2}^0$  = Ausgangskonzentration des D<sub>2</sub>;  $k_{\text{D}_2}$  und  $k_{\text{HD}}$  = Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch von D<sub>2</sub> und HD mit H<sub>2</sub>O). Da nach Gleichung (6) die Menge des intermediär gebildeten HD nur vom Verhältnis  $k_{\text{HD}}$  und  $k_{\text{D}_2}$  abhängt, hat man die Möglichkeit, dieses aus dem HD-Maximum zu bestimmen. In Tab. 2 sind die

Tabelle 2

HD-Maximum und Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des HD- und des D<sub>2</sub>-Austausches mit H<sub>2</sub>O und des HD- und H<sub>2</sub>-Austausches mit D<sub>2</sub>O

Austausch	HD-Maximum		Aus HD-Maximum	Direkt
D <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	43 ± 1%	$k_{\text{HD}}/k_{\text{D}_2}$	0,71 ± 0,03	0,73 ± 0,04
H <sub>2</sub> - D <sub>2</sub> O	52 ± 1%	$k_{\text{HD}}/k_{\text{H}_2}$	0,46 ± 0,02	0,44 ± 0,06

aus den HD-Maxima beim D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausch bzw. beim H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O-Austausch berechneten Verhältnisse  $k_{\text{HD}}/k_{\text{D}_2}$  bzw.  $k_{\text{HD}}/k_{\text{H}_2}$  mit den in direkter Messung (Verhältnis der Geschwindigkeiten des HD- und des D<sub>2</sub>-Austausches mit H<sub>2</sub>O bzw. des HD- und des H<sub>2</sub>-Austausches mit D<sub>2</sub>O) erhaltenen verglichen. Die Übereinstimmung der direkt und indirekt erhaltenen Werte bestätigt die Annahme, daß der D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Austausch bzw. der H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O-Austausch über HD verläuft. [Die gleichen HD-Maxima und damit die gleichen Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten wurden auch beim durch einen Palladium-Katalysator beschleunigten Wasserstoff-Wasser-Austausch gefunden<sup>18)</sup>.]

In einigen Experimenten wurden die Geschwindigkeiten der durch NaOD in D<sub>2</sub>O katalysierten H<sub>2</sub>-Austausch- und *o*-D<sub>2</sub>-Umwandlungsreaktion miteinander verglichen: der H<sub>2</sub>-Austausch verläuft etwa 1,5mal schneller als die *o*-D<sub>2</sub>-Umwandlung\*) (Tab. 3). Damit tritt auch hier der gleiche Isotopieeffekt wie bei den anderen beschriebenen Reaktionen auf.

<sup>18)</sup> L. Kaplan und K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1297 (1955).

\*) Wegen des geringeren Unterschiedes der Wärmeleitfähigkeiten von *o*-D<sub>2</sub> und *p*-D<sub>2</sub> und wegen der geringeren Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen beiden Modifikationen bei den Temperaturen, bei denen *o*-D<sub>2</sub> und *p*-H<sub>2</sub> hergestellt wurden, sind die Messungen der *o*-D<sub>2</sub>-Umwandlung mit einem größeren Fehler behaftet als die der *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung.

Tabelle 3

Kinetischer Geschwindigkeitsansatz, Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ , Geschwindigkeitskonstante  $k$ , Aktivierungsenergie  $E$  und Frequenzfaktor  $A$  für den  $D_2$ - $H_2O$ -Austausch und das Verhältnis der Geschwindigkeiten  $v_{H_2}/v_{D_2}$  der untersuchten Reaktionen von  $H_2$  und  $D_2$  an verschiedenen Katalysatorsystemen. Die Geschwindigkeiten beziehen sich bei den angegebenen Temperaturen  $T$  auf den Wasserstoffdruck 1 at und 1 l Lösung oder Suspension mit 0,01 Mol Katalysator. Die Geschwindigkeitskonstante gilt ebenfalls für die angegebene Temperatur. Alle Werte sind das Mittel von wenigstens 3 Messungen

Katalysator	Kinetischer Ansatz	$T$ °C	$v$ Mol/l · s	$k^*$ l/Mol · s	$E^{**}$ kcal/Mol	$A$ l/Mol · s	$v_{H_2}/v_{D_2}^{***}$	Reduktion Hydrierung
Ru-Chlorid in 4 m HCl	$v = k c_{D_2} c_{Ru}$	85	$8 \cdot 10^{-6}$	1,5	24	$5 \cdot 10^{14}$	1,51	ja
Co-Cyanid in 0,5 m KCN	$v = k c_{Co}^2 c_{OH}$	30	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$	7	$1 \cdot 10^{12}$	1,54	ja
Na-Hydroxyd in Wasser	$v = k c_{D_2} c_{OH^-}$	115	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-2}$	24	$1 \cdot 10^{12}$	1,54	nein
NaOD in $D_2O$	—	115	—	—	—	—	1,5 <sup>†</sup> )	nein
K-Amid in Ammoniak <sup>19)</sup>	$v = k c_{D_2} c_{NH_2^-}$	-50	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10	$\sim 10^{12}$	1,50	?
Pt auf Aktivkohle in Wasser <sup>13)</sup>	—	30	$1 \cdot 10^{-3}$	—	5,6	—	—	ja

\*) Fehler 20%.

\*\*) Fehler 1 kcal/Mol.

\*\*\*) Fehler 0,15.

†) Fehler 0,3.

### Zusammenfassende Diskussion

In Tab. 3 sind die Ergebnisse für den Isotopenaustausch und die para-Wasserstoffumwandlung an den drei hier untersuchten wäßrigen Homogenkatalysatoren, an dem von Wilmarth<sup>19)</sup> bearbeiteten System Kaliumamid-flüssiges Ammoniak und an einem heterogenen, in Wasser suspendierten Platinkatalysator<sup>13)</sup> zusammengefaßt.

Trotz weiter Variation der Temperatur, sehr unterschiedlicher Absolutgeschwindigkeiten und verschiedener Reaktionsmechanismen reagiert in allen untersuchten Fällen das  $H_2$ -Molekül ( $p$ - $H_2$ -Umwandlung,  $H_2$ - $D_2O$ -Austausch,  $Fe^{III}$ -Reduktion mit  $H_2$ ) etwa 1,5mal schneller als das doppelt so schwere  $D_2$ -Molekül ( $D_2$ - $H_2O$ -Austausch,  $o$ - $D_2$ -Umwandlung,  $Fe^{III}$ -Reduktion mit  $D_2$ ). Das Verhältnis  $v_{H_2}/v_{D_2}$  der Geschwindigkeiten der Reaktionen der beiden Wasserstoff-Isotope ist von der Größenordnung der Wurzel aus dem Massenverhältnis  $m_{D_2}/m_{H_2} = 1,41$ .

Die drei wäßrigen homogenen Systeme haben wegen der hohen Aktivierungsenergie bzw. wegen des niederen Frequenzfaktors keine guten katalytischen Eigenschaften und kommen wegen ihrer im Vergleich zu den heterogenen Edelmetallkatalysatoren geringen katalytischen Wirksamkeit für wirtschaftliche Anwendungen (Hydrierungen, Reduktionen, Schwerwasseranreicherung durch Isotopenaustausch) nicht in Frage.

Bei der Basenkatalyse ist die Protonenaffinität die treibende Kraft der Wasserstoffaktivierung, also das Bestreben der Base, ein Proton aufzunehmen. Entsprechend nimmt die Aktivierungsenergie der untersuchten Reaktionen mit zunehmender Stärke (im Sinne der Brönstedtschen Definition) der katalysierenden Base ab: die Aktivierungsenergie ist im stark basischen System Kaliumamid-Ammoniak etwa 15 kcal/Mol niedriger, im sehr schwach basischen System Natriumazetat-Essig-

<sup>19)</sup> W. K. Wilmarth und J. C. Dayton, J. Amer. chem. Soc. 75, 4553 (1953).

säure mindestens 10 kcal/Mol höher als im wäßrigen System mittlerer Basenstärke.

Da das  $OH^-$ -Ion in Wasser die stärkste stabile Base ist (stärkere setzen sich mit Wasser um), ist eine Verbesserung der Basenkatalyse in wäßrigen Lösungen nicht möglich. Nur durch Übergang in andere Systeme, z.B. Ammoniak, stehen stärkere Basen mit besserer katalytischer Wirkung zur Verfügung.

Das  $Co^{II}$ -Pentacyanid-Ion  $[Co(CN)_5]^{3-}$  hat infolge seiner Koordinationslücke und seiner Elektronenlücke (es enthält ein Elektron weniger als die Elektronenschale des Kryptons) Radikalcharakter und ist damit instabil. Seine bemerkenswerteste Eigenschaft ist die große Affinität zu Wasserstoff-Atomen, die schon bei Zimmertemperatur in wäßriger Lösung zur reversiblen Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase unter Aufspaltung in die Atome führt. Das dabei gebildete Co-Hydropentacyanid-Ion  $[CoH(CN)_5]^{3-}$  mit stabiler Koordinations- und Elektronenzahl ist verhältnismäßig beständig. Es kann jedoch seinen Wasserstoff auf andere Verbindungen übertragen, mit Wasser austauschen oder durch Rekombination an die Gasphase zurückgeben. Die langsame Rückbildung des Wasserstoffs aus dem Co-Hydropentacyanid-Ion und die Beständigkeit des Co-Pentacyanid-Ions gegen Dimerisierung sind durch die negative Ladung der Ionen bedingt, die die Geschwindigkeiten der entsprechenden Reaktionen bis zum Faktor  $10^{10}$  gegenüber entsprechenden Reaktionen ungeladener Moleküle herabsetzt.

Damit sollte ein gelöster, den Wasserstoff homolytisch spaltender Katalysator die folgenden Voraussetzungen erfüllen: der Katalysatorkomplex sollte eine Koordinations- und eine Elektronenlücke haben; die Tendenz zur Dimerisierung sollte durch eine elektrische Ladung oder durch sterische Hinderung (große, sperrige Molekeln) verringert werden.

Die Bedeutung der Geometrie (a), der Elektronenstruktur (b) und der Ladung (c) der Komplexverbindun-

gen für die Aufnahme von Wasserstoff folgt aus den Beispielen:

a) Das mit sechs Liganden koordinativ gesättigte Ferrihexacyanid-Ion  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  kann trotz gleicher Elektronenkonfiguration wie  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  selbst bei Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  in vergleichbaren Zeiten weder Wasserstoff aufnehmen noch den Isotopenaustausch beschleunigen.

b) Ebenso ist Eisenpentacarbonyl  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mit einer Koordinationslücke, aber gefüllter Elektronenschale nicht in der Lage, ein Wasserstoff-Atom zu addieren.

a, b) Der Komplex  $[\text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})\text{P}_2]$  (P = Triphenylphosphin), dem zwei Elektronen an der gefüllten Edelgasschale fehlen, kann schon bei Zimmertemperatur Wasserstoff aufnehmen<sup>20)</sup>, wobei der Hydrido-Komplex mit gefüllter Elektronenschale und der stabileren Koordinationszahl 6 entsteht:  $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})\text{P}_2]$ .

c) Das Kobalttetracarbonyl-Radikal  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{\cdot}$  (gleiche Elektronenzahl wie  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ , das aus dem Co-Hydrocarbonyl durch Wasserstoffabgabe entsteht, lagert sich zum dimeren Co-Oktacarbonyl  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  zusammen. Dieses Dimere nimmt merkliche Wasserstoffmengen erst unter extremeren Bedingungen auf (höherer Druck und höhere Temperatur).

Entsprechend diesen Ausführungen wäre trotz einer Elektronenlücke für den  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Chlorid-Komplex, der in den untersuchten Lösungen die Strukturen  $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$  und  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$  hat<sup>21)</sup>, keine katalytische Aktivität für Wasserstoff-Reaktionen zu erwarten, da er koordinativ gesättigt ist.

Die beobachtete Aktivierung von Wasserstoff durch die  $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexe ist demnach nicht durch Anlagerung von einem oder zwei Wasserstoff-Atomen möglich, sondern nur durch Austausch eines Liganden gegen ein negatives Wasserstoff-Ion, dessen Elektronenpaar an Stelle des Elektronenpaares des verdrängten Liganden in den Komplex eingebaut wird. Dabei wird der Wasserstoff heterolytisch gespalten, z. B.:

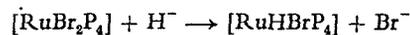


Das entstehende Proton muß von der Umgebung aufgenommen werden.

<sup>20)</sup> L. Vaska und J. W. Di Luzio, J. Amer. chem. Soc. 84, 679 (1962).

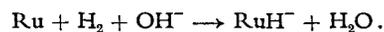
<sup>21)</sup> D. A. Fine, Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley 1960.

Die Möglichkeit des Austausches eines Liganden gegen ein negatives Wasserstoff-Ion ist neuerdings an einer Anzahl von Edelmetall-Komplexen gezeigt worden, die durch Reaktion mit Lithium-Aluminium-Hydrid ( $\text{H}^-$ -Ionen) in guter Ausbeute isolierbare Hydrido-Komplexe bilden<sup>22)</sup>, z. B.:



(P = Triphenylphosphin).

Aus der oben gegebenen Gleichung ist ersichtlich, daß die Aktivierung des Wasserstoffs um so leichter erfolgen sollte, je lockerer die Liganden gebunden sind und je basischer das Medium ist. – Die Kombination des Metall-Komplexes mit einer starken Base sollte zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität von beiden führen, da sie sich bei der heterolytischen Spaltung des Wasserstoffs gegenseitig unterstützen sollten: das bei der Spaltung des Wasserstoffs durch das eine System frei werdende Wasserstoff-Ion sollte von dem anderen gebunden werden und umgekehrt; z. B.:



Zur Vermeidung der Notwendigkeit von Dreierstößen wäre hierbei die Bildung von Komplexen zwischen der Base und dem Metall wünschenswert.

Ein Hinweis in diese Richtung ist von Halpern gegeben worden: die katalytische Wirksamkeit des den Wasserstoff heterolytisch spaltenden Cu-Äthylendiamin-Komplexes ist wegen der festen Bindung des Amins etwa zehnmal geringer, die des Cu-Azetat-Komplexes wegen der stärkeren Basizität des Azetat-Ions mehr als hundertmal höher als die des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ions in neutraler Lösung<sup>2)</sup>.

*Nachtrag bei der Korrektur:* Nach Einsendung des Manuskriptes erschien eine Arbeit von Bar-Eli und Klein<sup>23)</sup>, in der auch der  $\text{D}_2$ -Austausch mit Na-Methylat in Methylalkohol beschrieben wird. Auf Grund ihrer Ergebnisse, die mit den hier mitgeteilten übereinstimmen, kommen die Autoren zu den gleichen Schlußfolgerungen über den Mechanismus des basenkatalysierten Isotopenaustausches wie wir.

Herrn Prof. Dr. E. W. Becker danke ich für viele Diskussionen und Anregungen, Herrn K. Maurer für die Hilfe bei der Durchführung eines Teils der Versuche.

<sup>22)</sup> J. Chatt und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] 1961, 2605.

<sup>23)</sup> K. Bar-Eli und F. S. Klein, J. chem. Soc. [London] 1962, 3083.