

Prom. Nr. 2895

**Über die Anlagerung von
Kohlenoxyd/Wasserstoff an Alkohole
(Oxosynthese mit Alkoholen)**

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Hansruedi Friedli

dipl. Ingenieur-Chemiker ETH
von Lützelfüh (Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Zürich 1959

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

unter dessen Leitung diese Arbeit am technisch-
chemischen Laboratorium der ETH ausgeführt
wurde, möchte ich für seine wertvollen Anregungen
und sein Interesse meinen herzlichen Dank aus-
sprechen.

Besonders möchte ich auch

Herrn Dr. P. GUYER

für seine Ratschläge und seine bereitwillige Hilfe
herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	1
2 Die Reaktion von Alkoholen mit Synthesegas	1
21 Literatur	1
22 Reaktionshypothese - Versuchsplanung	5
23 Thermodynamische Betrachtungen	8
3 Chemie der Kobaltcarbonyle	9
31 Aufbau der Metallcarbonyle	9
32 Carbonylverbindungen des Kobalts	11
33 Reaktionen des Dikobaltoctacarbonyls	13
34 Synthese von Dikobaltoctacarbonyl	15
35 Eigenschaften und Synthese des Kobalhydrogencarbonyls	22
36 Reaktion von stöchiometrischen Mengen Kobalhydrogen- carbonyl mit Methanol	24
37 Untersuchungen über den Zerfall von Kobalhydrogencarbonyl	27
38 Konstitution und Eigenschaften der Zwischenverbindungen	32
4 Grundlagen für die Syntheseversuche mit Methanol	37
41 Apparatur	37
42 Kinetik	39
43 Analytik	45
44 Definition der Kenngrößen der Synthese	50
5 Syntheseversuche mit Methanol	52
51 Einfluss des Partialdruckverhältnisses	53
52 Einfluss der Reaktionsdauer	55
53 Einfluss der Reaktionstemperatur	57
54 Einfluss der Katalysatorkonzentration	60
55 Einfluss des Gesamtdruckes	60
56 Syntheseversuche mit Eisenpentacarbonyl	62
57 Schlussfolgerungen	63
6 Syntheseversuche mit höheren Alkoholen	63
61 Arbeitsmethodik und Ausgangsprodukte	63
62 Durchführung der Versuche	64
63 Das Verhalten homologer n-Alkohole bei der Alkohol-Oxosynthese	69
7 Reaktionsmechanismen	72
8 Zusammenfassung	75
9 Literaturzusammenstellung	77

1 EINLEITUNG

Aethanol und Acetaldehyd spielen in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle, zum Beispiel als Lösungsmittel oder als Ausgangsprodukte für chemische Synthesen. Die Herstellung von Acetaldehyd beruht heute hauptsächlich auf der Basis von Acetylen, während Aethanol aus vergärbaren Abfallprodukten oder Aethylen hergestellt wird.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Alkohole direkt aus den in Europa von der Kohlebasis her üblichen Synthesegasen aufzubauen. Erfolgreich sind nur die Methanol- und die Isosynthese verlaufen. Eine selektive Aethanolsynthese ist bisher nicht gelungen: die Synol (Oxyl)-Synthese und die FISCHER-TROPSCH-Synthese an Eisennitridkatalysatoren als technische Alkoholsynthesen liefern bloss maximale Anteile an Aethanol in einem Gemisch homologer Alkohole.

Die vorliegenden Arbeiten gingen von Versuchsergebnissen in der Literatur aus, die aussagten, dass Aethanol aus Methanol mit Hilfe von Synthesegas und Kobaltkatalysatoren synthetisiert werden könne. Das Studium dieser in der beschriebenen Form sehr uneinheitlichen Reaktion führte zu einem neuen Reaktionstyp, der aus Alkoholen die nächsthöheren Aldehyde zu bilden vermag.

In dieser Arbeit soll nun die Reaktion von Alkoholen mit Synthesegas und Kobaltkatalysatoren im Hinblick auf ihre Reaktionsprodukte, ihre Katalyse und ihre Kinetik untersucht werden.

2 DIE REAKTION VON ALKOHOLEN MIT SYNTHESEGAS

21 LITERATUR

Ueber die Reaktion von Synthesegas mit Alkoholen, vornehmlich Methanol, finden sich in der Literatur nur sehr wenige wissenschaftliche Arbeiten und Patente. Es handelt sich in den meisten Fällen um Zweckforschungen mit dem Ziel, Aethanol oder Acetaldehyd aus dem billigen Methanol zu gewinnen.

Die Versuche mit Methanol und Synthesegas, die hier gemeinsam behandelt werden, wurden bei so verschiedenen Bedingungen durchgeführt, dass sie auf den ersten Blick nicht vergleichbar, ja zum Teil sogar widersprechend erscheinen. Tabelle 1 gibt einen Ueberblick über die Bedingungen der Reaktion von Methanol mit Synthesegas, wie sie durch die verschiedenen Autoren gehandhabt wurden.

Tabelle 1: Uebersicht über die Reaktionsbedingungen verschiedener Autoren für die Reaktion von Methanol mit Synthesegasen.

Autor	P(atm)	T(°C)	H ₂ :CO	t (Std)
ZIESECKE (1)	7-1200	200-225	2 : 1	6 - 8
WIETZEL (2)	2-300	100-230	1 : 1	-
BERTY (3)	250	200	2 : 1	2
WENDER (5,6)	238	185	1 : 1	9

Katalysatoren:

ZIESECKE: Kobaltcarbonat, Kobaltmetall

WIETZEL: Kobalt- und Nickelsalze und -Oxyde

BERTY: Kobaltacetat mit Jod verstärkt

WENDER: Dikobaltoctacarbonyl

Die Arbeiten von ZIESECKE (1) sind durch extrem hohe Drucke gekennzeichnet: 700 - 1200 atm. Bei kleineren Drucken konnten keine genügenden Umsätze erreicht werden. Die Temperaturen betragen 200^o und es wurden kohlenoxydreiche Gase verwendet. Als Katalysatormetall wurde Kobalt benützt und zwar sowohl in ionischer wie in metallischer Form (FISCHER-TROPSCH-Katalysator). Als Produkte der Reaktion von Methanol mit Synthesegas und Kobaltkatalysatoren konnte ZIESECKE Ester der Essigsäure, Aldehyde, Alkohole, aber auch Aether und Kohlenwasserstoffe nachweisen. Die Synthese liess sich auf andere Alkohole, aber auch auf Aldehyde und Ketone ausdehnen. WIETZEL (2) bearbeitete ebenfalls die Reaktion von Methanol mit Synthesegas. Das eine seiner beiden Patente schützt generell ein "Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger aliphatischer Verbin-

dungen", das zweite geht bereits selektiver auf ein "Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd" aus. Es handelt sich bei beiden Verfahren um Hochdrucksynthesen im Bereiche von 2 - 300 atm, wobei nach WIETZEL dem Druck eine gewisse selektive Wirkung zukommt. Hoher Druck fördert die Carbonylierung und drängt die Acetaldehydbildung zurück. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt stark hydrierungsfördernd. Der Einfluss des hohen Wasserstoff-Kohlenoxydverhältnisses soll in der Zurückdrängung der Essigsäure- und Essigsäureesterbildung bestehen. Allerdings gelang es WIETZEL nie, eine befriedigende Unterdrückung der Carbonylierungsreaktion zu erreichen. Die Katalysatoren, Kobalt-(Nickel)-Salze und -Oxyde, gingen unter Synthesebedingungen teilweise in lösliche Carbonyle über. Zur Abscheidung dieser Kobaltcarbonyle aus dem Endprodukt wurde eine nachfolgende Hydrierung vorgeschlagen. Interessant sind die Ansätze, die Katalysatoren so zu formieren, dass wohl die Synthese genügend beschleunigt wird, aber nur ein bis zwei Prozent des Kobalts in Lösung gehen. Man gelangt damit ins Gebiet der heterogenen Katalyse an metallischem Kobalt, das nur oberflächlich Carbonyle gebildet hat. Diese Oberflächencarbonyle dürften bei allen Synthesen an carbonylbildenden Metallen und Kohlenoxyd als eine der Gasbestandteile von hervorragender Bedeutung sein. BERTY (3) konnte aus Methanol bis 70 % C₂-Verbindungen synthetisieren: Essigsäureester, Aethanol und Acetaldehyd wurden isoliert. Seine Versuche sind durch milde Reaktionsbedingungen (250 atm, 200°) ausgezeichnet. Diese konnten durch Zusatz des Promotors Jod erreicht werden, der die Bildung freier Carbonyle stark beschleunigt (4). Man kann daraus schliessen, dass die Anwesenheit freier Carbonyle für die Synthese von grosser Bedeutung ist. Allerdings hat Jod gravierende Folgen für den Gesamtreaktionsverlauf, indem es die Carbonylierung des Methanols zu Essigsäure stark beschleunigt. BERTY hat denn auch immer hohe Säureausbeuten erhalten. In qualitativen Versuchen konnte gezeigt werden, dass kohlenoxydreiche Gase die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. WENDER (5,6) setzte das Methanol mit reinem Dikobaltoctacarbonyl und Synthesegas bei 185° und 240 atm, also den mildesten aller bisher besprochenen Bedingungen, um. Dieser Katalysator, der offensichtlich den syntheseaktiven Körpern mindestens nahe verwandt sein muss, vermag das Methanol in neun Stunden bis 75 % umzusetzen. Die Aufarbeitung zeigte nun, dass es sich bei dem Syntheseprodukt hauptsächlich um homologe Rei-

hen von Estern und Alkoholen handelt (Homologation of Alcohols). 8.4 % des Umsatzes an Methanol wurden als Methan wiedergefunden. Das Auftreten homologer Reihen hat für die Interpretation des vorliegenden Syntheseverlaufes ausschlaggebende Bedeutung.

BERTY (3) und ZIESECKE (1) haben versucht, einige höhere Alkohole mit Synthesegas umzusetzen. Die Resultate sind aber lückenhaft und ohne allgemeine Gesichtspunkte. WENDER (6) hat t-Butanol umgesetzt und eine sehr rasche Reaktion zu i-Amylalkohol beobachtet. Man hat daraufhin eine Reaktionsgeschwindigkeitszunahme von den primären zu den sekundären und tertiären Alkoholen entsprechend ihrer Dehydratationsleichtigkeit postuliert. Eine Reihe von Untersuchungen (6,7,8) befassen sich mit der Reaktion von Benzylalkohol mit Synthesegas, wobei der Einfluss von p- und m-ständigen Substituenten am Kern studiert wurde. Benzylalkohol ist wie Methanol von theoretischem Interesse, weil es kein Olefin zu bilden vermag.

Die Sichtung der besprochenen Arbeiten nach gemeinsamen Merkmalen ergibt folgendes Bild:

Alle Verfahren arbeiten mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren. Diese liegen zum Teil als Oberflächencarbonyle (WIETZEL) oder als vollständig freie Carbonyle (alle andern Autoren) in homogener Lösung vor. Die Synthese wird begünstigt durch hohe Carbonylkonzentration. Um eine solche zu erreichen, sind Promotoren wie Jod (BERTY) oder relativ hohe Temperaturen und Drucke notwendig. In allen Versuchen sind aber die Variablen so gewählt, dass am Ende der Reaktion das Kobalt teilweise metallisch vorliegt. Die Carbonyle sind sehr empfindlich gegenüber hohen Temperaturen.

Die Produktozusammensetzung ist in allen Fällen ähnlich: Ester, Alkohole, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe. Charakteristisches Merkmal sind die homologen Reihen. Bei speziellen Bedingungen, zum Beispiel extrem hohen Drucken (ZIESECKE) treten zusätzlich Aether auf, die sich aber leicht ins allgemeine Bild einfügen lassen.

Die Partialdruckverhältnisse bewegen sich in sehr engem Rahmen, die Reaktionstemperaturen bedingen in allen Fällen eine teilweise Reduktion der Carbonyle. Die Gesamtdrucke variieren in einem grossen Intervall.

22 REAKTIONSHYPOTHESE - VERSUCHSPLAN

Für die Reaktion von Alkoholen mit Synthesegas und Kobaltkatalysatoren kann auf Grund der Produktzusammensetzung folgende Reaktionshypothese aufgestellt werden: das Synthesegeschehen ist aus drei verschiedenen Reaktionen zusammengesetzt. Die erste ist eine der Oxoreaktion der Olefine analoge Reaktion, die aus Alkoholen die nächsthöheren Aldehyde synthetisiert. Parallel dazu verläuft die Carbonylierung der Alkohole zu den nächsthöheren Säuren. Als dritte Reaktion findet eine Kohlenwasserstoffbildung statt, die man sich durch die Hydrierung von Alkoholen oder durch die Kohlenoxydabspaltung aus Aldehyden denken muss. Am Beispiel des Methanols können diese Reaktionen folgendermassen formuliert werden:

Tabelle 2: Uebersicht über die parallel verlaufenden Reaktionen von Methanol mit Synthesegas und Kobaltkatalysatoren.

Primärreaktion	Folgereaktionen
I. $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{CO} + \text{H}_2) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ "Oxo"-Reaktion	Hydrierung Acetalisierung Polymerisation Veresterung
II. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ Carbonylierung	
III. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Hydrierung	

Die Bildung der homologen Reihen beruht auf einer Folgereaktion der Aldehydsynthese, der Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen, die Startpunkte für die Bildung der homologen Reihen sind.

Aus dieser Hypothese leiten sich nun die Grundideen zur Durchführung der eigenen Versuche ab. Sie bezwecken die Abtrennung der Carbonylierungsreaktion aus dem Synthesegeschehen und das Studium der verbleibenden "Oxoreaktion". Diese Absicht kann durch folgende drei Punkte umschrieben werden:

- Einhaltung von Oxobedingungen
- Unterdrückung der Carbonylierung
- Erhaltung des Acetaldehyds

Falls diese drei Forderungen eingehalten werden könnten, würde eine selektive Aldehydsynthese resultieren. Die Bildung der homologen Reihen kann nur durch die quantitative Erhaltung des Aldehyds unterbunden werden.

- Einhaltung von Oxobedingungen:

Bei den besprochenen Literaturversuchen war am Ende der Synthese immer metallisches Kobalt abgeschieden. Dieses besitzt einerseits katalytische Hydrier-eigenschaften, andererseits vermag es Reaktionen vom Typ der FISCHER-TROPSCH-Synthese einzuleiten. Beide Reaktionen komplizieren die Produktezusammensetzung. Als weitere Schwierigkeit kommt dazu, dass die Konzentration des carbonylischen Kobalts während der Synthese nie genau bekannt und variabel ist. Für unsere Versuche wurde als Kriterium für den Begriff "Oxosynthese" gefordert, dass das Kobalt quantitativ in Carbonylform vorhanden sein müsse. Die Reaktionsvariablen aller Versuche wurden in Grenzen variiert, die diese Forderungen zuließen. Das Einhalten der Oxobedingungen bei der Reaktion von Alkoholen mit Synthesegas zieht neben der gewünschten Aldehydsynthese zwangsläufig eine teilweise Acetalisierung (9) und Hydrierung der Aldehyde (10,11) nach sich. Die Hydrierung der Aldehyde ist Bestandteil jeder Oxosynthese, da ihre Katalysatoren gleichzeitig starke und selektive Hydrierkatalysatoren sind, wenn als Hydrierungsgas Synthesegas verwendet wird. Für unsere Versuche wurde Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator gewählt. Dieses spielt im Syntheseverlauf eine wichtige Rolle und bietet gegenüber andern Kobaltdonatoren zusätzliche Vorteile, indem es leicht in grosser Reinheit hergestellt, genau dosiert und ohne Einschränkung des Temperaturbereiches eingesetzt werden kann. Kobaltsalze und metallisches Kobalt benötigen zur Carbonylbildung mindestens 150°.

Die nach diesen Gesichtspunkten durchgeführten Versuche ergaben Resultate, die sich in den Produkten und deren Isomerenverteilung stark an die Oxosynthese der Olefine anschliessen, in der Kinetik aber spezifische Eigenschaften aufweisen. Die Abweichung in der Kinetik ist aber leicht zu begründen und es ist deshalb angezeigt, die vorliegende Reaktion der Alkohole mit Synthesegas und

Kobaltkatalysatoren als Alkohol-Oxosynthese zu bezeichnen, wie dies im Folgenden geschieht.

- Unterdrückung der Carbonylierung:

Das Studium der Carbonylierung und der Oxoreaktion liess erkennen, dass die beiden Reaktionen bei unterschiedlichen optimalen Bedingungen verlaufen. Der Plan, die eine der Synthesen, die Oxosynthese, zu fördern und die Carbonylierung zu unterdrücken, erhielt dadurch einige Wahrscheinlichkeit zum Gelingen.

Die Oxoreaktion ist durch folgende Bedingungen festgelegt:

- homogene Reaktion in flüssiger Phase
- Kobaltcarbonyl als Katalysatoren
- wasserstoffreiche Synthesegase (5:1)
- tiefe Temperaturen (110 - 150°)

Zum Vergleich die Bedingungen der Carbonylierung:

- homogene Reaktion in flüssiger Phase
- Nickel-(Kobalt)-carbonyl, verstärkt mit Halogen, als Katalysatoren
- hohe Kohlenoxyddrucke (300 atm)
- hohe Temperaturen

Aus der Gegenüberstellung der Reaktionsbedingungen der beiden Konkurrenzreaktionen ist ersichtlich, dass der Temperatur und dem Partialdruckverhältnis die entscheidende Bedeutung zukommen. Da Oxobedingungen eingehalten werden sollen, ist die Temperatur beschränkt: die Stabilität des Katalysators erlaubt maximal 170°. Dieser Wert liegt im Hinblick auf die Unterdrückung der Carbonylierung sehr günstig. Als freie Variable bleibt nun als wichtigste das Partialdruckverhältnis, von dem die Möglichkeit der Durchführung einer selektiven Oxosynthese abhängt.

Es muss noch gesagt werden, dass unter Synthesebedingungen alle gebildeten Säuren sofort verestert werden.

- Erhaltung der Aldehyde:

Diese Forderung, die über die homologenfreie Durchführung der Synthese entscheidet, kann unter Oxobedingungen nicht eingehalten werden, da Kobaltcarbonyl und Synthesegas eine grosse Hydrieraktivität aufweisen und die durch die Aldehydhydrierung entstehenden Alkohole Startpunkte für die Homologenbildung

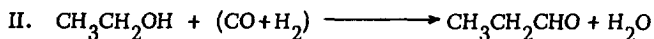
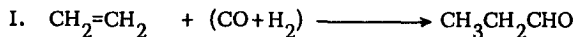
sind. Für unsere Versuche ist also immer mit homologen Reihen zu rechnen. In der Praxis erhält man zum Beispiel bei der Oxosynthese mit Methanol zusätzlich zum Aethanol noch fassbare Mengen an Propanol und Butanol. Eine Methode zum Abfangen der Aldehyde ist in der Literatur beschrieben. Durch Orthoameisensäureester können die Aldehyde quantitativ in ihre Acetale übergeführt werden (9).

Es muss betont werden, dass für unsere Versuche nicht im Hinblick auf eine maximale Ausbeute an einem der beiden Produkte Aldehyd oder Alkohol gearbeitet wurde. Da die Hydrieraktivität des Katalysators von den Reaktionsvariablen abhängt, ist auch das Verhältnis Aldehyd/Alkohol von der Grösse der Reaktionsvariablen abhängig.

Es ist zu bemerken, dass die Aldehyde nicht nur durch Hydrierung, sondern auch durch Polymerisation entfernt werden können. Diese Reaktion ist bei hohen Temperaturen besonders ausgeprägt.

23 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN

Es ist praktisch unmöglich, die Gleichgewichte für eine flüssige Phase von derart komplizierter Zusammensetzung, wie sie bei unseren Syntheseversuchen vorliegt, zu berechnen. Die experimentelle Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten würde auf ausserordentliche Schwierigkeiten stossen. Es wurde deshalb lediglich der Vergleich der thermodynamischen Normalpotentiale für die Gasphase für die Olefin- und die Alkohol-Oxosynthese berechnet. Als Vergleichsbasis wurden die C₂-Verbindungen gewählt.



In der Tabelle 3 sind die thermodynamischen Daten für die Komponenten und die Reaktionen zusammengestellt.

Tabelle 3: ΔH° - und ΔG° -Werte der Komponenten und der Reaktionen I und II

	EDUKTE			PRODUKTE		REAKTION
Reakt. I.	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CO	H_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	H_2O	—
ΔG°	+16.28	-32.81	O.	-33.96	-	-17.43
ΔH°	+12.49	-26.42	O	-49.15	-	-35.32
Reakt. II.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CO	H_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	H_2O	—
ΔG°	-40.3	-32.81	O	-33.96	-54.64	-15.49
ΔH°	-56.24	-26.42	O	-49.15	-57.8	-24.29

Die Reaktion II., die Alkohol-Oxosynthese, ist viel weniger exotherm als die Olefin-Oxosynthese.

Aus den ΔG° -Werten der beiden Reaktionen berechnen sich die Gleichgewichtskonstanten zu

$$\text{Reaktion I. } K_p = 0.9 \cdot 10^{13}$$

$$\text{II. } K_p = 0.5 \cdot 10^{12}$$

Die Werte sind nahezu gleich groß. Da bekannt ist, dass die Olefin-Oxosynthese praktisch quantitativ verläuft, kann auch für die Alkohole ein weitgehender Umsatz erwartet werden.

3 CHEMIE DER KOBALTCARBONYLE

31 AUFBAU DER METALLCARBONYLE

Die Bildung einfacher Metallcarbonyle lässt sich leicht erklären, wenn man ihr die Elektronenstruktur des Kohlenoxyds zugrunde legt.



Man nimmt an, dass die Elektronen der Metallatome mit dem freien Elektronenpaar des Kohlenoxyds ein Elektronensystem eingehen können, das Edelgascharakter aufweist. Die Zahl der Kohlenoxydmoleküle, die sich mit einem Metallatom verbinden können, ist also nicht sterisch, sondern valenzmässig begrenzt und so von der Stellung des Metalls im periodischen System abhängig. Die Summe der Elektronen des Metalls und der durch das Kohlenoxyd beigesteuerten (2 pro Molekül) ist gleich der Atomzahl des Edelgases, welches dem Metall im periodischen System folgt. Im Falle von Metallen mit geradzahlgiger Atomzahl entstehen einkernige Carbonyle, deren auffallende Zusammensetzung ($\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$) aus der Lage im periodischen System hervorgeht. Einkernige Carbonyle sind meist farblose und flüssige Körper mit hohem Dampfdruck, die trotz des hohen Molekulargewichtes ohne Zersetzung destillieren oder sublimieren. Das Metall ist mit den gewohnten Ionenreaktionen nicht nachzuweisen. Die Substanzen sind Nichtleiter, sie sind unlöslich in polaren, aber gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Gegenüber Oxydationsmitteln sind sie ausserordentlich empfindlich.

Die elektronentheoretische Deutung der Carbonyle macht auch richtig verständlich, dass Carbonyle von Metallen mit ungerader Atomzahl dimer gebaut sein müssen. Beim Kobalt beispielsweise (Atomzahl 27) ist die Kryptonschale durch die Aufnahme von vier Kohlenoxydmolekülen, wie sie durch die Bruttoanalyse angegeben wird, nicht aufgefüllt. Das Kobaltatom kann neun Elektronen zur Verfügung stellen, sodass statt 18 nur 17 Elektronen vorhanden wären. Durch dieses Defizit von einem Elektron wird das Kobalttetracarbonylradikal mit einem Halogenatom vergleichbar. Es ist wie jenes bestrebt, durch Dimerisierung den massgeblichen 18er Verband der Kryptonschale zu erreichen. Durch wechselseitiges Beisteuern von je einem Elektron entsteht das verbindende Elektronenpaar, das beiden Kernen angehört. Diese Auffassung bedingt keine Metall-Metallbindung; die zur Verfügung gestellten Elektronen gehören nicht dem Metall als solchem, sondern dem ganzen Komplex an. Es ist anzunehmen, dass je zwei Kohlenoxydmoleküle als Brückenliganden die Verkettung der Metallatome bewirken, indem die Elektronen ihrer Dublette am C-atom nicht mehr einem, sondern gleichzeitig beiden Metallatomen überlassen werden. Dies bedingt verschiedenartige Bindungszustände für die Kohlenoxydmoleküle, wie sie aus spektroskopischen Messungen tatsächlich gefunden werden konnten (12,13).

Dimere Carbonyle sind tieffarbig, fest und reaktionsfreudiger als monomere Carbonyle. Ihre Flüchtigkeit ist geringer.

Für Metalle mit ungerader Atomzahl bieten sich noch andere Möglichkeiten zur Komplettierung der Edelgasschale. In Lösung kann durch Aufnahme eines Elektrons ein stabiles Anion ausgebildet werden. Solche Anionen sind für verschiedene Metallcarbonyle bekannt. Eine weitere Stabilisierungsart ist die Ausbildung eines Carbonylwasserstoffs, wobei das fehlende Elektronenpaar durch das Elektron des Wasserstoffs ergänzt wird. Spezielles Interesse beansprucht der Bindungszustand des Wasserstoffs. Eine Reihe von spektrografischen Untersuchungen (13 - 16) zeigten, dass der Wasserstoff nicht an Sauerstoff oder Kohlenstoff gebunden ist, sondern lose eingelagert als Brücke zu drei Kohlenoxydmolekülen vorliegt. In Lösung wird der Wasserstoff als Proton abdissoziiert: Metallcarbonylwasserstoffe reagieren als starke Säuren. Auch Metalle mit gerader Atomzahl können Carbonylwasserstoffe bilden. Dabei treten zwei Wasserstoffatome an die Stelle eines Kohlenoxyds ($\text{Fe}(\text{CO})_5 \dots \text{FeH}_2(\text{CO})_4$).

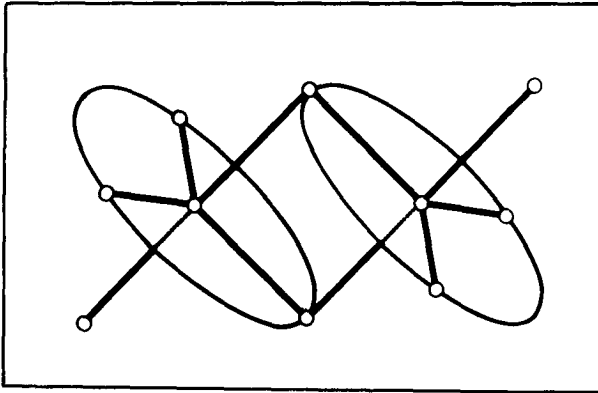
Metallcarbonylwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten von ausserordentlicher Flüchtigkeit. Sie sind stark giftig.

32 DIE CARBONYLVERBINDUNGEN DES KOBALTS

Kobalt hat die Atomzahl 27. Nach theoretischen Ueberlegungen sind drei stabile Carbonyle zu erwarten: Dikobaltoctacarbonyl, Kobalttetracarbonylanion, Kobaltcarbonylwasserstoff. Zu diesen Verbindungen tritt zusätzlich noch eine polymere Carbonylform, das Tetrakobaltdodecacarbonyl, auf.

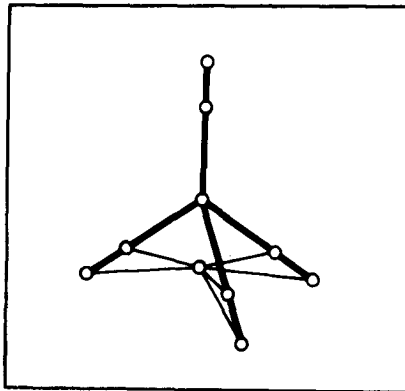
Aus spektroskopischen und röntgenografischen Arbeiten (12,13) ist bekannt, dass es sich bei Dikobaltoctacarbonyl um die trans-Konfiguration zweier trigonaler Bipyramiden handelt, die eine gemeinsame Kante aufweisen. Als Brückenliganden figurieren zwei äquatoriale Kohlenoxydmoleküle.

Dikobaltoctacarbonyl kristallisiert in goldgelben bis orangen Schuppen oder Stäbchen, die sich bei 51° ziemlich scharf zersetzen. Es ist praktisch un-



löslich in Wasser, gut löslich in Aromaten und Paraffinen, Eisenpenta- und Nickel-tetracarbonyl. In allen Lösungsmitteln mit Elektronenlücken (Lewisbasen) wird das Carbonyl zersetzt. Dikobaltoctacarbonyl ist sehr oxydationsempfindlich. Freies Halogen setzt alles Kohlenoxyd frei und bildet ionisches Kobalt. An der Luft können die Kristalle unter Feuererscheinung verbrennen.

Kobaltcarbonylwasserstoff oder Kobalhydrogencarbonyl hat räumlich tetrahedralen Aufbau. Aus der neuesten Literatur (14,15,16) geht hervor, dass das Wasserstoffatom als Brücke zwischen drei Kohlenoxydgruppen angeordnet ist.



Kobalhydrogencarbonyl ist ausserordentlich flüchtig. Die farblosen Kristalle schmelzen bei -33° . Bei -21° zerfällt die Flüssigkeit in Wasserstoff und Dikobaltoctacarbonyl. In der Gasphase in Gegenwart von Kohlenoxyd ist Kobalhydrogencarbonyl stabil; es kann im Kohlenoxydstrom destilliert werden.

Das Kobaltcarbonylanion ist in Lösung unter Luftabschluss vollständig stabil. Seine Konfiguration ist vergleichbar mit der des Nickeltetracarbonyls: es ist tetrahedral aufgebaut und enthält das Kohlenoxyd in einheitlicher Form gebunden.

Tetrakobaltdodecacarbonyl ist von komplizierterem Aufbau. Aus spektrografischen Messungen weiss man, dass zweierlei Bindungszustände des Kohlenoxyds vorliegen: endständiges und Brückenkohlenoxyd. Die Substanz bildet sich beim Erhitzen von Dikobaltoctacarbonyl und zersetzt sich weiter, wenn sie über 60° erwärmt wird. Sie ist schwerlöslich und reaktionsträge.

In einem Teil der besprochenen Carbonyle kann das Kohlenoxyd partiell durch andere Moleküle mit Elektronenlücken ersetzt werden. Es entstehen dabei definierte substituierte Carbonyle, die zum Beispiel Nitrosogruppen enthalten. Für die vorliegende Arbeit sind die Dikobaltheptacarbonyl-Olefin-Komplexe wichtig.

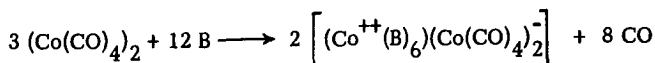
33 DIE REAKTIONEN DES DIKOBALTOCTACARBONYLS

In diesem Kapitel werden nur die wichtigsten Reaktionen des Dikobaltoctacarbonyls besprochen, die für den Verlauf unserer Arbeit von grosser Bedeutung sind.

331 Die Basenreaktion

HIEBER (17) hatte festgestellt, dass Dikobaltoctacarbonyl durch die Einwirkung von Ammoniak in kationisches und anionisches Kobalt disproportioniert wird. WENDER (18) gelang es, diese Reaktion als allgemeine Reaktion aller Lewisbasen darzustellen.*

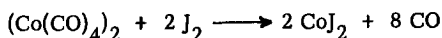
*Anmerkung: Es gibt noch eine allgemeinere Gleichung, die ebenfalls von WENDER (18) stammt.



Diese Gleichung stellt die homomolekulare Disproportionierung des ungeladenen Dikobaltoctacarbonyls in Kobaltkation und Kobaltcarbonylanion dar. B muss eine Komponente mit einem freien Elektronenpaar sein. Die Koordinationszahl von zweiwertigem Kobalt ist 6; je nach der Anzahl der funktionellen Gruppen in B werden deren drei oder sechs eingebaut. Diese Basenreaktion, wie sie allgemein geheissen wird, stellt sich am Anfang der Oxosynthese, also beim Lösen des Katalysators Dikobaltoctacarbonyl im Olefin oder Alkohol, spontan ein. Auch beim Zerfall des Kobalhydrogencarbonyls in Lösungsmitteln spielt sie eine dominierende Rolle.

332 Die Oxydation

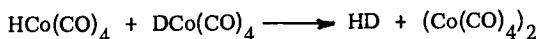
Dikobaltoctacarbonyl reagiert wie alle Carbonylverbindungen rasch und quantitativ mit Oxydationsmitteln. Meist werden die Halogene Brom oder Jod dazu verwendet.



Diese Reaktion ist für die Analytik der Carbonyle wichtig, indem sie eine volumetrische Kohlenoxydbestimmung und eine beispielsweise komplexometrische Co^{++} -Bestimmung erlaubt.

333 Ueberführung in Kobalhydrogencarbonyl

In der Gasphase gelang die Ueberführung des Dikobaltoctacarbonyls in Kobalhydrogencarbonyl nicht. STERNBERG (25) untersuchte das Gleichgewicht zwischen Kobalhydrogencarbonyl, Kobalt deutero carbonyl und Dikobaltoctacarbonyl, konnte aber spektrografisch kein HD nachweisen, das bei der Einstellung eines Gleichgewichtes auftreten müsste.



In flüssiger Phase wird Dikobaltoctacarbonyl unter den Bedingungen der Oxosynthese quantitativ in Kobalhydrogencarbonyl übergeführt (26), wenn nicht

eine Substanz als Lösungsmittel vorliegt, die einen Komplex mit Dikobaltoctacarbonyl eingehen kann, der nicht mehr in Kobalhydrogencarbonyl überführbar ist. Solche Komplexe bildet Dikobaltoctacarbonyl zum Beispiel mit Alkoholen und Olefinen.

334 Beeinflussung der Isomerisierung

ASINGER (19) und GOLDFARB (20) haben berichtet, dass Dikobaltoctacarbonyl in Gegenwart von Kohlenoxyd Olefine mit endständiger Doppelbindung rasch in solche mit der Doppelbindung im Innern des Moleküls überführt. Da diese Reaktion für die Isomerenverteilung der Olefin-Oxosynthese eine Rolle spielt, wurde in eigenen Versuchen geprüft, ob auch Alkohole durch Dikobaltoctacarbonyl isomerisiert würden. Es konnte sowohl bei Normalbedingungen wie bei Synthesebedingungen keine Isomerisierung festgestellt werden. Die Normaldruckversuche wurden an n- und i-Propanol am Rückfluss durchgeführt. Die Gaschromatogramme zeigten keine Isomerisierung an. Unter Synthesebedingungen blieben die eingesetzten Alkohole bei den Versuchen mit höheren Alkoholen immer in einheitlicher Isomerenform bestehen.

34 DIE SYNTHESE VON DIKOBALTOCTACARBONYL

Kobaltcarbonyle lassen sich sowohl aus metallischem wie aus ionischem Kobalt herstellen. Allgemein werden Carbonyle aus Ionen gebildet; nur Eisen, Kobalt und Nickel erlauben die Bildung aus dem metallischen Zustand. Um aus ionischem Kobalt Dikobaltoctacarbonyl herzustellen, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung:

- | | |
|-----------------------|---|
| HIEBER-SCHULTEN (21): | Kobalthalogenide + Kohlenoxyd
+ Halogenakzeptoren |
| REPPE-SCHLENK (22): | Kobalthalogenide in ammoniakalischer
Lösung + Kohlenoxyd |
| WENDER (23,24): | Kobaltsalze in organischen Lösungsmitteln + Synthesegas |

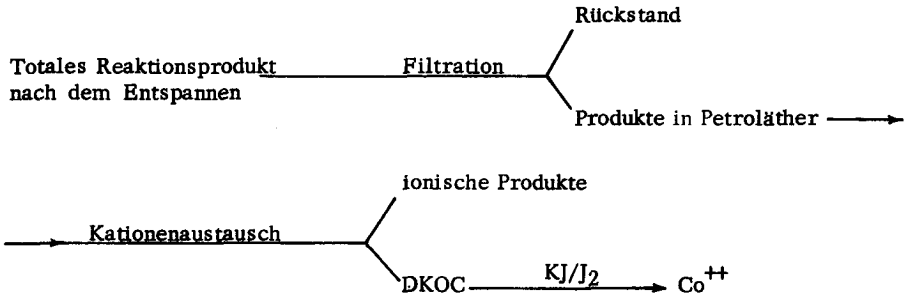
Die dritte Methode geht unter Bedingungen vor sich, die denen der Oxosynthese weitgehend entsprechen. Es war deshalb naheliegend, diese Methode näher zu studieren. Sie gestattet einen Einblick in das Verhalten der Carbonyle gegenüber Synthesegas, was für den Mechanismus der betrachteten Reaktion von grosser Bedeutung ist.

Vorversuche ergaben, dass reinstes, reduziertes Kobaltpulver in Petroläther kaum mit Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht werden kann. Kobaltacetat in Form seines Tetrahydrates klebte während der Reaktion zusammen und wurde so der Weiterreaktion entzogen. Kobaltcarbonat ergab die besten Resultate. Bei der vorgängigen Trocknung musste vermieden werden, dass Kohlendioxyd abgespalten wurde, da Kobaltoxyd mit Synthesegas nur sehr schlecht reagierte. Für die Serienversuche wurde ein Kobaltcarbonat verwendet, das man bei 15 mm Quecksilbersäule auf dem Wasserbade während 10 Stunden trocknete.

341 Syntheseverversuche

Die Versuche wurden in einem 100 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Schneidendichtung durchgeführt. 2.00 g Kobaltcarbonat wurden in 30 ml tiefsiedendem Petroläther (30 - 50°) suspendiert. Die Luft im Autoklaven verdrängte man durch dreimaliges Spülen mit Kohlenoxyd, daraufhin wurden die Gase, Reihenfolge Kohlenoxyd-Wasserstoff, aufgedrückt. Innerhalb einer Stunde heizte man bis 150 - 155° auf, dann setzte die Reaktion plötzlich ein. Nach 20 Minuten war der Druckabfall meist beendet, doch wurde total eine Stunde geschüttelt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Gase entspannt. Sie wurden durch eine Methylenblaulösung geleitet, die, bei Verwendung von Synthesegas, stets durch Kobalhydrogencarbonyldämpfe entfärbt wurde. Die Petrolätherlösung filtrierte man durch Natriumsulfat und das Dikobaltoctacarbonyl wurde bei -78° langsam auskristallisieren gelassen. Die Kristalle nutschte man in einer Glasfilternutsche ab, wusch sie mit tiefgekühltem Petroläther nach und trocknete rasch am Wasserstrahlvakuum. Sie wurden bei -40° aufbewahrt, wo sie meist über lange Zeit stabil blieben. Die Analyse des einmal kristallisierten Produktes zeigt einen Kobaltgehalt von 98 - 100 % der Theorie.

Die Mutterlauge war stets rot und enthielt ionisches Kobalt. Es wurde deshalb eine Analyse der Nebenprodukte nach dem nachfolgenden Schema durchgeführt:

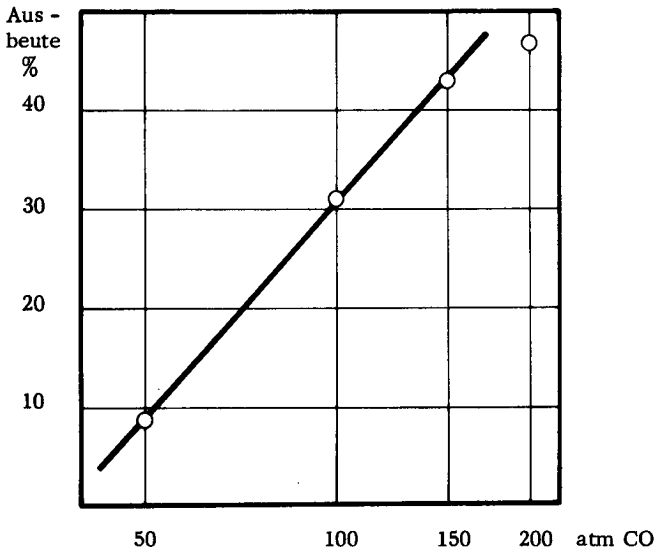


Der Versuch wurde in einem Glaseinsatz mit Schliff durchgeführt. Nach der Reaktion wurde der Autoklav auf 0⁰ gekühlt und vorsichtig entspannt. Der Austrag von nur 92 % des eingesetzten Kobalts zeigt, dass beim Entspannen ein Teil des Kobalt verloren geht. Der Rückstand, das ist das nicht reagierte Kobaltcarbonat, wurde abfiltriert und mit Petroläther ausgewaschen. Das Filtrat, das nun die löslichen Nebenprodukte und das Dikobaltoctacarbonyl enthielt, wurde an einem Kationenaustauscher (Dowex 50, Na⁺-form) entsalzt und die verbleibende Dikobaltoctacarbonyllösung zur Zersetzung in eine Jodlösung in Petroläther eingetropfte. Die organische Phase wurde am Vakuum abgedampft, das übriggebliebene Jod in wässriger Lösung mit Natriumbisulfit reduziert und das Kobalt komplexometrisch bestimmt. Der Kationenaustauscher wurde mit zweinormaler Kochsalzlösung eluiert und das Kobalt ebenfalls bestimmt. Den Rückstand aus dem Autoklaven trocknete man am Vakuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz. Er ist wie das Ausgangsprodukt in verdünnter Salpetersäure löslich und hat praktisch denselben Kobaltgehalt wie jener. Die Bilanz der Analyse ergab eine Umsatzausbeute von 90.5 % Dikobaltoctacarbonyl und 9.5 % an ionischem Kobalt. Die ionischen Nebenprodukte dürften von einer geringen Löslichkeit des Kobaltcarbonats in Petroläther und einer Basenreaktion des Dikobaltoctacarbonyls mit den olefinischen Bestandteilen des Lösungsmittels stammen.

Für die folgenden Versuchsreihen fällt eine ungewohnt schlechte Reproduzierbarkeit auf, die auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten nicht verbessert werden konnte.

3411 Dikobaltoctacarbonyl aus Kobaltcarbonat und Kohlenoxyd allein

In einer ersten Versuchsreihe wurde untersucht, ob in Petroläther Kobaltcarbonat mit Kohlenoxyd allein an Stelle von Synthesegas zu Dikobaltoctacarbonyl umgesetzt werden kann. Diese Versuche verliefen positiv und ergaben eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute vom Logarithmus des Kohlenoxyddruckes.

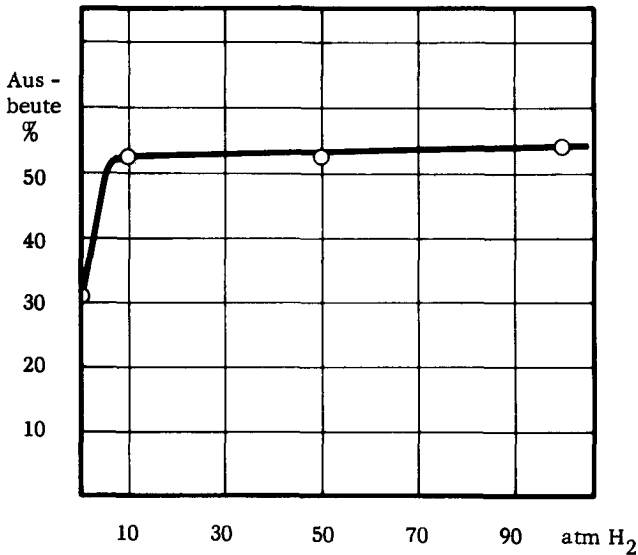


Figur 1: Dikobaltoctacarbonyl aus Kobaltcarbonat und reinem Kohlenoxyd. Ausbeute als Funktion des Druckes

Aus der Figur ist ersichtlich, dass die Ausbeute mit dem Druck rasch ansteigt. Eine Drucksteigerung von 50 auf 100 atm ergibt eine Zunahme der Ausbeute um mehr als das Dreifache. Für 150^o wurde der Schwellenwert des Reaktionsbeginns zu etwa 45 atm Kohlenoxyddruck bestimmt. Am Schlusse der Reaktion lag eine Lösung von Dikobaltoctacarbonyl in Petroläther vor.

3412 Einfluss des Wasserstoffzusatzes auf die Ausbeute an Dikobaltoctacarbonyl

Diese Versuchsreihe sollte Aufschluss geben, ob die Ausbeuten, die bei der Dikobaltoctacarbonylsynthese aus Kobaltcarbonat und reinem Kohlenoxyd erhalten wurden, durch Zusatz von Wasserstoff verbessert werden können. Die Versuche wurden bei einem konstanten Kohlenoxyddruck von 100 atm und steigenden Wasserstoffdrücken durchgeführt. Die Temperatur betrug 150° . Alle Werte in Figur 2 sind Mittelwerte aus drei Versuchen.

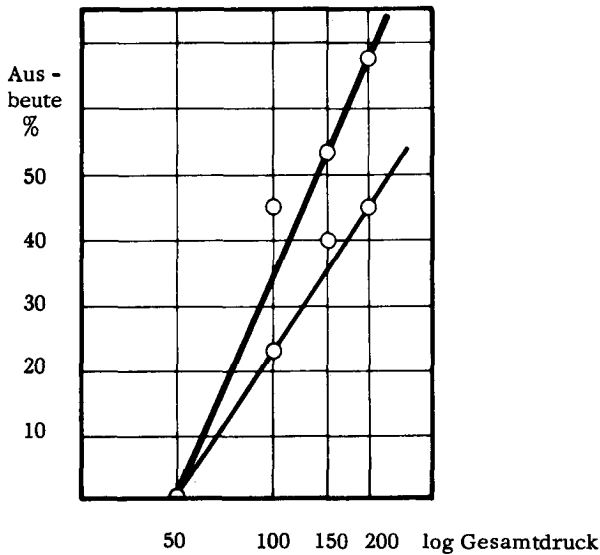


Figur 2: Dikobaltoctacarbonyl aus Kobaltcarbonat und Synthesegas.
Einfluss des Wasserstoffzusatzes bei konstantem Kohlenoxyddruck auf die Ausbeute.

Diese Messreihe zeigte die interessante Tatsache, dass der Zusatz von Wasserstoff die Ausbeute wohl deutlich erhöht, dass aber oberhalb eines Minimalwertes weiterer Wasserstoffzusatz nur noch eine geringe Ausbeuteverbesserung bewirkt. Der Effekt tritt bereits bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10 atm auf. Dieses Verhalten gibt Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

3413 Einfluss des Gesamtdruckes bei konstantem Partialdruckverhältnis

Nach dem Ergebnis des vorhergehenden Abschnittes konnte man theoretisch erwarten, dass bei Anwendung eines Mischgases die Ausbeuten proportional dem Logarithmus des Kohlenoxydpartialdruckes verlaufen müssten. In der vorliegenden Versuchsreihe konnte dies bestätigt werden. In Figur 3 sind die Resultate von Versuchen mit dem Partialdruckverhältnis Wasserstoff/Kohlenoxyd von 0.33 dargestellt. Die Temperatur betrug 150° .

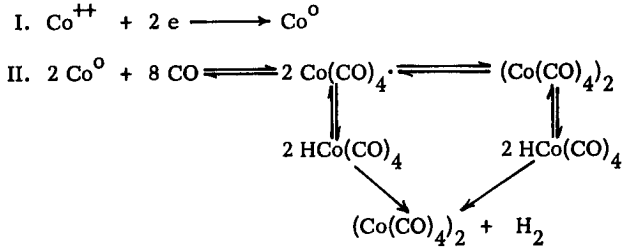


Figur 3: Dikobaltoctacarbonyl aus Kobaltcarbonat und Synthesegas 1:3. Ausbeute als Funktion des Gesamtdruckes. Vergleichskurve: Ausbeute entsprechend dem CO-Partialdruck

Bemerkenswerterweise wird der Schwellenwert des Kohlenoxydpartialdruckes durch den Wasserstoffzusatz nicht verringert, sodass die Ausbeutekurven für das Mischgas und das reine Kohlenoxyd entsprechend seinem Partialdruck durch den gleichen Nullpunkt verlaufen und nur verschiedene Steigung aufweisen.

3414 Reaktionsmechanismus

Die beschriebenen Messreihen ergaben Resultate, die erlauben, die Dikobaltoctacarbonyl-Bildung zu formulieren.



Der erste Schritt der Reaktion muss in der Reduktion des zweiwertigen Kobalts bestehen. Nach unseren Versuchen ist anzunehmen, dass diese Reduktion nicht durch molekularen Wasserstoff, sondern durch Kohlenoxyd erreicht wird, da die Reaktion auch ohne Wasserstoff vor sich geht und der Beginn der Reaktion nur vom Kohlenoxydpartialdruck abhängt. Zudem hat das Ausgangsprodukt Kobaltcarbonat auch bei der Anwendung von Synthesegas keinerlei Vorreaktion im Sinne einer Kohlendioxydabspaltung oder Reduktion erlitten, wie die unveränderte Analyse des nichtreagierten Kobaltcarbonates am Ende der Synthese zeigt. Das Primärprodukt des Kohlenoxydangriffs auf das Kobaltmetall, das man sich als Dikobaltoctacarbonyl oder Kobalttetracarbonylradikal denken muss, wird durch Kobalhydrocarbonylbildung quantitativ aus dem Gleichgewicht entfernt, sobald mit Synthesegas gearbeitet wird. Arbeitet man mit Kohlenoxyd allein, bleibt die Dikobaltoctacarbonylstufe bestehen. Durch diesen Mechanismus ist der geringe notwendige Wasserstoffpartialdruck und die Tatsache, dass ein grösserer Wasserstoffpartialdruck keine weitere Ausbeuteverbesserung ergibt, zu erklären. Am Ende der Synthese liegt Kobalhydrogencarbonyl vor, das erst beim Entspannen in Dikobaltoctacarbonyl und Wasserstoff entfällt.

35 EIGENSCHAFTEN UND SYNTHESE VON KOBALHYDROGENCARBONYL

Für die Oxosynthese ist der Schritt der Wasserstoffanlagerung an eine carbonylische Form des Kobalts, zum Beispiel an Dikobaltoctacarbonyl, von grosser Bedeutung. Sobald dieser Schritt vollzogen ist, enthält die entstandene Verbindung sowohl Kohlenoxyd wie Wasserstoff, die beiden Komponenten, die zur Oxosynthese notwendig sind, in sich vereinigt. Am Beispiel des Kobalhydrogencarbonyls als Verbindung von diesem Typ sollen einige wichtige Reaktionen besprochen werden.

351 Eigenschaften

Das Wasserstoffatom im Kobalhydrogencarbonyl verleiht dem Molekül zwei wichtige Eigenschaften: es kann als Reduktionsmittel wirken und in Lösung den Wasserstoff als Proton dissoziieren. Reduktion tritt zum Beispiel bei der Bildung der Leukoverbindung des Methylenblaus ein, eine Reaktion, die zur analytischen Bestimmung des Kobalhydrogencarbonyls ausgebaut wurde (27,28,29). Man stellt sich dabei die Bildung des Kobalttetracarbonylradikals vor, das spontan zu Dikobaltoctacarbonyl dimerisieren müsste. Tatsächlich fallen bei der Titration wässriger Kobalhydrogencarbonyllösungen mit Methylenblau hellgelbe Kristalle aus. Kobalhydrogencarbonyl verhält sich in wässriger Lösung wie eine starke Säure. Die Titrationskurven wurden durch STERNBERG (30) aufgenommen. Die Löslichkeit in Wasser ist für eine vollständig dissoziierte Säure gering: sie beträgt 56 mMol im Liter.

Nach eigenen Versuchen lässt sich Kobaltcarbonylwasserstoffsäure leicht potentiometrisch titrieren, Azoindikatoren werden reduziert. Die aus den pH-Werten und den Kobaltkonzentrationen berechneten Dissoziationsgrade betragen bei Zimmertemperatur 1 (Tabelle 4).

Die Stabilität wässriger Lösungen ist aber selbst bei tiefen Temperaturen unter Luftabschluss gering. Das Kobalhydrogencarbonyl zerfällt in Wasserstoff und Dikobaltoctacarbonyl. Als starke Säure vermag es die Acetalisierung bereits bei Zimmertemperatur zu katalysieren.

Tabelle 4: Dissoziationsgrade wässriger Kobalhydrogenearbonyllösungen bei 15 und 30°.

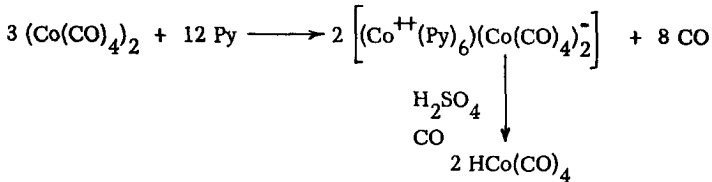
Versuch	W 1	W 2	W 3	W 4	W 5
Temperatur	15	15	15	30	30
Co-Konzentr. mM/1	0.78	3.10	5.70	10.40	9.20
Anfangs-pH	3.11	2.51	2.30	2.00	2.05
H ⁺ -Konzentr. mM/1	0.77	3.09	5.01	10.00	8.91
Dissoz.-Grad	0.99	1.00	0.88	0.96	0.97

352 Die Synthese des Kobalhydrogenearbonyls

Es sind im wesentlichen drei Herstellungsmethoden bekannt, die von Kobaltsalzen ausgehen, während die vierte von Dikobaltoctacarbonyl ausgeht.

- GILMONT (31): Kobaltnitrat + Kohlenoxyd + Kaliumcyanid (Katalysator) $K Co(CO)_4$
- REPPE (22): Kobalthalogenide in ammoniakalischer Lösung + Kohlenoxyd $NH_4 Co(CO)_4$
- WENDER (23,24): Kobaltsalze in organischen Lösungsmitteln + Synthesegas . . . Kobalhydrocarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl
- STERNBERG (30): Dikobaltoctacarbonyl + Pyridin $(Co(CO)_4)^-$

Die drei ersten Methoden sind umständlich durchzuführen, während die vierte in einfacher Art und sehr guter Ausbeute Kobalhydrogenearbonyl aus Dikobaltoctacarbonyl herzustellen gestattet. Sie beruht auf der homomolekularen Umlagerung des Dikobaltoctacarbonyls mit Pyridin zu kationischem und anionischem Kobalt. Mit einer starken Säure wird die Kobaltcarbonylwasserstoffsäure freigesetzt und mit einem Kohlenoxydstrom ausgetrieben.



2.00 g Dikobaltoctacarbonyl wurden in einem 200 ml Kochglas unter Kohlenoxyd-atmosphäre mit 20 ml Pyridin zersetzt. Nach ein paar Minuten war die Reaktion beendet und es lag eine ziemlich viskose braune Flüssigkeit vor, die unter Kohlenoxyd stabil war. Sie wurde langsam in Schwefelsäure 1 : 3 eingetropf, die durch eine Eis-Kochsalzmischung auf 0° gehalten wurde. Das entstehende Kobalhydrogencarbonyl wurde durch einen lebhaften Kohlenoxydstrom ausgetragen. Die Tropfgeschwindigkeit musste so bemessen sein, dass der letzte Tropfen, der in Form eines Oeles auf der Oberfläche schwamm, gerade verschwunden war, wenn der folgende Tropfen zugegeben wurde. Nachdem alle Flüssigkeit eingetropf war, musste der Gasstrom noch längere Zeit weiter belassen werden, weil Kobalhydrogencarbonyl in verdünnter Schwefelsäure relativ gut löslich ist. Das entweichende Kohlenoxyd-Kobalhydrogencarbonylgemisch wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Watte von den eventuell mitgerissenen Phosphorpentoxydpartikeln befreit. Die Abscheidung geschah nach Vorkühlung mit Eis-Kochsalzmischung bei -78° in einer Kondensspirale. Eine Vorlage mit Jod-Kalijodidlösung vernichtete durchgeschlagene Hydrocarbonylspuren und zeigte an, dass die Strömungsgeschwindigkeit zu gross war, wenn sie merkliche Mengen Kobalt enthielt. Die Ausbeute betrug stets über 90 %; sie ist von einer genügenden Kühlung und einem richtig gewählten Kohlenoxydstrom abhängig.

36 DIE REAKTION VON STÖCHIOMETRISCHEN MENGEN KOBALTHYDROGENCARBONYL MIT METHANOL

Für die Olefin-Oxosynthese konnte gezeigt werden, dass stöchiometrische Mengen von Kobalhydrogencarbonyl mit Olefinen Oxoprodukte geben. So konnte Cyclohexen bei Zimmertemperatur und Normaldruck zu Hexahydrogenbenzaldehyd umgesetzt werden (32,33). Die Tatsache, dass diese Reaktion bereits bei Zimmertemperatur vor sich geht, hat die Vermutung ergeben, Kobalhydrogencarbonyl könnte die letzte Zwischenverbindung vor dem Zerfall des Komplexes in den Aldehyd und einen carbonylischen Rest sein. Dies würde bedeuten, dass die Bildung des Hydrogencarbonylkomplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der

Oxosynthese wäre und andererseits, dass die stöchiometrische und die katalytische Reaktion über die gleichen Zwischenprodukte verlaufen würden.

Da wir postuliert haben, die Reaktion von Methanol mit Synthesegas und Kobaltekatalysatoren sei eine Oxosynthese (neben Parallelreaktionen), müsste auch Methanol mit Kobalthydrogencarbonyl zu Oxoprodukten führen.

Die Versuche wurden auf verschiedene Art durchgeführt. Anfänglich versuchte man Kobalthydrogencarbonyl in verdünnter Lösung zu Aldehyden umzusetzen, was aber nicht gelang, da lediglich der Zerfall des Hydrogencarbonyl nach 37 festgestellt werden konnte. Erst als zu konzentrierten, zuletzt stöchiometrischen Verhältnissen übergegangen wurde, konnten Umsetzungen in der gewünschten Richtung erzielt werden.

In den ersten Versuchen wurde der Acetaldehyd im Reaktionsprodukt auf chemischem Wege als Derivat nachgewiesen. Da vermutet wurde, dass gleichzeitig auch die Carbonylierung vor sich gehen könnte, wurde das Reaktionsprodukt auch auf Ester und Säuren untersucht.

Nachweis des Acetaldehyds

1,2 g Kobalthydrogencarbonyl wurden mit 25 ml absolutem Methanol übergossen. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die anfänglich farblose Lösung gelb bis braun. Nach zweitägigem Stehen unter Luftabschluss erhielt man eine hellrot, leicht getrübe Lösung. Die Trübe konnte durch Filtration nicht entfernt werden. 10 ml dieser Reaktionslösung wurden mit 2 ml Reagens für die Herstellung von Dinitrophenylhydrazonen versetzt. (1 g Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und 15 ml Aethanol.) Aus der auf die Hälfte eingedüngten Lösung kristallisierte das gelbe Derivat, Schmelzpunkt 140° , aus. Nach dem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 142° . Der Mischschmelzpunkt mit dem gleichen Derivat des reinen Acetaldehyds ergab keine Depression.

Nachweis der Säuren und Ester

Nach der Destillation der restlichen 15 ml im Brasselkolben wurde das Destillat auf Essigsäure untersucht. Der Siedepunkt (bis 63°) liess vermuten, dass nur deren Ester vorhanden sein können. Der Esternachweis mit der Methode von ANGE-LI-RIMINI mit Hydroxylaminchlorhydrat und Eisenchlorid war negativ. Freie

Essigsäure war weder im Destillat noch im Rückstand mit Lanthannitrat, dem spezifischen Reagens auf Essigsäure, nachweisbar (1 Tropfen 5 %iges Lanthannitrat und 1 Tropfen 0.1-normale Jodlösung mit 5 Tropfen Reaktionslösung gemischt und mit einem Tropfen verdünntem Ammoniak überschichtet). Blindversuche zeigten, dass beide Methoden bei grosser Verdünnung versagen. Diese Resultate konnten nicht genügen, da erwartet werden musste, dass die gesuchten Produkte tatsächlich in sehr grosser Verdünnung vorliegen würden.

Als nächstes wurde versucht, die Produkte der stöchiometrischen Reaktion von Kobalhydrogencarbonyl und Methanol gaschromatografisch zu ermitteln. Vorgängig wurde das Reaktionsgemisch chemisch so behandelt, dass alle Komponenten bestimmt werden können.

3.1 g Kobalhydrogencarbonyl wurden mit 4.0 ml gekühltem Methanol bei -78° zusammengebracht, ohne dass sie sich mischten. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur begann eine stürmische Reaktion unter Abscheidung von viel Dikobaltoctacarbonyl, das in gut ausgebildeten Plättchen anfiel. Bei Zimmertemperatur begannen sich diese in gewohnter Weise in Methanol zu lösen (Basenreaktion), wobei eine viskose, blaurote Lösung entstand. Ein Ansatz wurde im Kragenkolben destilliert, Siedepunkt bis 64° . Der zweite Ansatz wurde mit fester Kalilauge verseift und das Destillat ebenfalls abgetrieben, Siedepunkt bis 66° . Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen, Siedepunkt bis 99° . Das Gaschromatogramm I enthielt neben Methanol das Acetaldehyddimethyl- und Spuren des -diäthylacetals. Gaschromatogramm II (verseiftes Destillat) zeigte zusätzlich zu Methanol noch Aethanol und Gaschromatogramm III enthielt Spuren von Essigsäure.

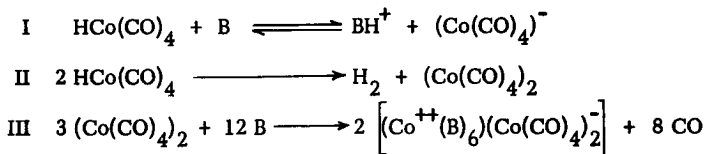
Als Resultat dieser Versuche ist der Nachweis der Acetaldehydbildung primär interessant. Die gaschromatografischen Analysen zeigten aber, dass die Reaktion keineswegs eine selektive Oxosynthese war. Anstelle des Acetaldehyds lag dessen Acetal vor. Das verseifte Produkt enthielt überraschenderweise Aethanol, das aus einer Hydrierung des Acetaldehyds entstammen musste. Schliesslich wurden auch Spuren von Essigsäure aus der Carbonylierung des Methanols gefunden.

Es zeigte sich bereits bei diesen stöchiometrischen Versuchen, dass die Reaktion uneinheitlich ist. Neben der Hauptreaktion Oxosynthese laufen eine Acetalisierung, Hydrierung, Veresterung und Carbonylierung parallel. Nach diesen Resultaten ist nicht zu erwarten, dass bei den katalytischen Versuchen alle Nebenreaktionen unterdrückt werden können.

37 UNTERSUCHUNGEN UEBER DEN ZERFALL DES KOBALTHYDROGENCARBONYLS

Für die Gasphase ist für den Zerfall des Kobalhydrogencarbonyls in Dikobaltoctacarbonyl und Wasserstoff durch STERNBERG (30) ein Zeitgesetz zweiter Ordnung aufgestellt worden. Der Zerfall wurde an einer Kobalhydrogencarbonyl-Kohlenoxydmischung durch spektrografische Messung des zeitlichen Verlaufes der Hydrogencarbonylkonzentration studiert.

Bei unseren Versuchen über die Reaktion von Kobalhydrogencarbonyl mit Methanol wurde festgestellt, dass Kobalhydrogencarbonyl auch in flüssiger Phase in charakteristischer Art zerfällt. Es gelang uns, für verdünnte Medien ein allgemeines Zerfallschema zu formulieren.



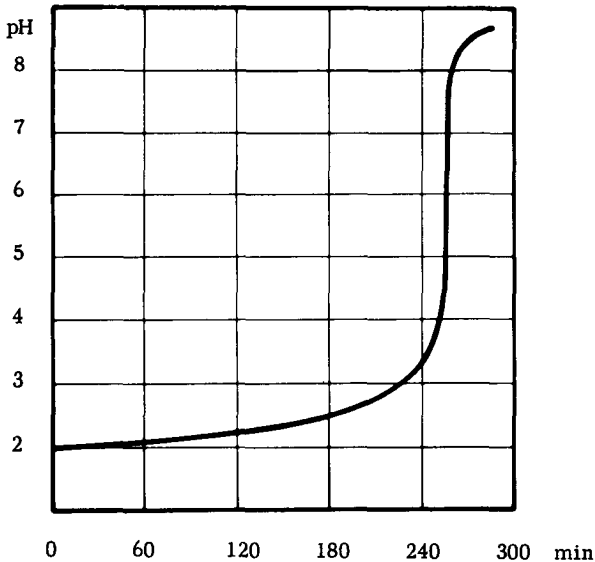
Aus dem Gleichungsschema geht hervor, dass der Basizität des Lösungsmittels die entscheidende Bedeutung zukommt (Gleichung I). Ist die Basizität genügend gross, so bleibt der Kobaltcarbonylwasserstoff als Salz stabilisiert. Die Folgereaktionen bleiben aus. Liegt das Gleichgewicht nicht völlig rechts, so beginnt das Hydrogencarbonyl nach Gleichung II zu zerfallen. Das entstehende Dikobaltoctacarbonyl reagiert nach der Basengleichung III weiter, sodass ein Drittel kationisches und zwei Drittel anionisches Kobalt vorliegen müssen, wenn alles Hydro-

gencarbonyl zerfallen ist. Voraussetzung ist allerdings, dass die Basengleichung III rasch verläuft. Dieser Mechanismus konnte am Zerfall des Kobalhydrogencarbonyls in Methanol, Wasser und Pyridin gut verifiziert werden. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist in Methanol und Wasser nullter Ordnung, das heisst unabhängig von der Konzentration der Lösung.

In den nächsten Abschnitten werden die Versuche beschrieben, die mit drei Lösungsmitteln ganz verschiedener Basizität, nämlich Wasser, Methanol und Pyridin, durchgeführt wurden.

371 Das Verhalten von Kobalhydrogencarbonyl in Wasser

Kristallines Kobalhydrogencarbonyl löste sich in Wasser zu einer hellgelben, klaren Lösung. Bei tiefen Temperaturen ging der Zerfall relativ langsam vor sich, er ist aber stark temperaturabhängig. Bei 15° blieb der Titer der Säure während 15 Stunden praktisch konstant. Bei 30° war der Zerfall anhand des pH-Verlaufes bequem verfolgbare. Die Zerfallskurven entsprechen in ihrem Verlauf etwa den Kurven, wie sie bei der Titration einer starken Säure erhalten werden.



Figur 4: Der Zerfall von Kobalhydrogencarbonyl in Wasser. Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes

Aus Figur 4 ist ersichtlich, dass der pH-Wert eine sehr anschauliche Grösse zur Verfolgung des Zerfalls darstellt. Der Sprung beim Verschwinden des Kobalhydrogencarbonyls ist sehr ausgeprägt.

Das beim Zerfall entstehende Dikobaltoctacarbonyl war in Wasser unlöslich. Es schwamm teilweise auf der Lösung, teilweise sublimierte es an die Wände des Titriergefässes. In Wasser geht also der Zerfall nur bis zu Stufe II. Der zeitliche Verlauf der Konzentration bei Versuchen mit verschiedener Anfangskonzentration ergab eine Schar paralleler Geraden, also ein Zeitgesetz nullter Ordnung.

372 Der Zerfall von Kobalhydrogencarbonyl in Methanol

Infolge seiner gegenüber Wasser geringeren Basizität geht der Zerfall in Methanol bedeutend beschleunigt vor sich. Der pH-Wert sank tiefer und erreichte teilweise sogar negative Werte. Die Stufe III des Zerfallsschemas, die Basenreaktion, wurde quantitativ eingestellt. Die Versuche mussten bei 15° durchgeführt werden, bei 20° war die Zerfallsgeschwindigkeit für experimentelle Zwecke bereits zu gross. Der zeitliche Verlauf der Kobalhydrogencarbonylkonzentration entsprach wiederum demjenigen, der bei der Titration einer starken Säure erhalten wird (Figur 4). Im Moment des totalen Zerfalles des Hydrogencarbonyls, gekennzeichnet durch den pH-Sprung, müssen - unter Annahme, dass die Basengleichung sofort eingestellt wird - ein Drittel des Kobalts als Kationen, zwei Drittel als Anionen vorliegen. Es gelang, die beiden Ionenformen quantitativ mit Hilfe von Ionenaustauschern zu erfassen und den angenommenen Mechanismus zu verifizieren.

Tabelle 5: Verifizierung des Zerfallsschemas

Versuch	M 1	M 2	M 3
Gesamtkobalt mg Co	46.7	51.9	35.3
Co ⁺⁺ mg Co	16.1	16.8	11.9
(Co(CO) ₄) ⁻ mg Co	31.2	35.8	23.6
% kationisches Kobalt	34.0	32.0	33.7
% anionisches Kobalt	66.0	68.0	66.3

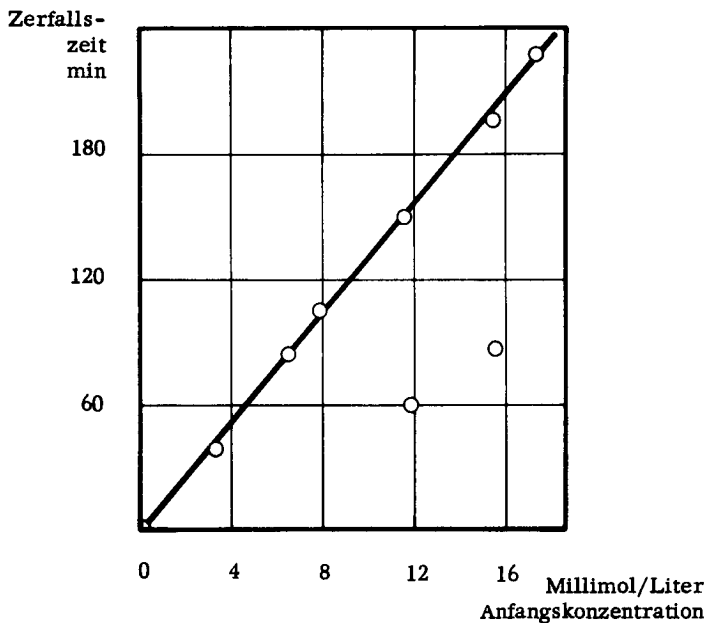
Ein Ionenaustauscher Dowex 50 wurde mit 2 n-Kochsalzlösung in die Na-form übergeführt und mit entsalztem Wasser reingewaschen. Das Wasser wurde daraufhin mit Methanol verdrängt. Die Hälfte der Methanollösung, in der der Zerfall gemessen wurde (25 ml), wurde beim pH-Sprung herauspipettiert und durch den Ionenaustauscher laufen gelassen. Man wusch den Austauscher mit Methanol nach und zersetzte das durchgelaufene anionische Kobalt mit einer Jod-Kalijodidlösung zu kationischem Kobalt. Der Ionenaustauscher wurde anschliessend mit 2 n-Kochsalzlösung eluiert. In beiden Lösungen bestimmte man das Kobalt komplexometrisch.

Vorversuche zur Abtrennung des kationischen Kobalts mit einem Austauscher in der sauren Form scheiterten, weil das Carboxylanion dabei teilweise zerstört wurde. Das gleiche geschah, wenn man versuchte, das Anion an einem Anionenaustauscher in der OH^- -form abzutrennen. Ebenso ergab die Abtrennung des Anions als Nickel-o-Phenanthrolinkomplex nur unsichere Resultate.

Zur Ermittlung des Zeitgesetzes wurden die Zerfallszeiten von acht Versuchen mit stark unterschiedlicher Anfangskonzentration als Funktion der Anfangskonzentration aufgetragen. Auch hier (wie in Wasser) ergab sich ein Zeitgesetz nullter Ordnung, also die Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Konzentration. Obwohl die Versuche unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, lagen zwei Messwerte ausserhalb der gefundenen Geraden. Dies lässt auf unbekannte Einflüsse katalytischer Natur schliessen. Die Resultate sind in Tabelle 6 und Figur 5 dargestellt.

Tabelle 6: Zerfallszeiten von Kobalthydrogencarbonyl in Methanol bei 15°C

Versuch	Anfangskonzentration mM Kobalthydrogencarbonyl/Methanol	Zerfallszeit min
1	15.6	194
2	17.5	230
3	11.9	60
4	3.25	37
5	6.5	84
6	7.8	105
7	11.5	150
8	15.5	87



Figur 5: Zerfall von Kobalhydroxycarbonyl in Methanol bei 15^o C
Zerfallszeit als Funktion der Anfangskonzentration.

373 Das Verhalten von Kobalhydroxycarbonyl in Pyridin
Kobalhydroxycarbonyl löste sich in trockenem Pyridin ohne Gasentwicklung zu einer klaren, hellroten Lösung. Die Basizität ist genügend gross, um ein stabiles Salz zu bilden. Es wird also nur noch die Gleichung I des Zerfallschemas eingestellt. Aus der nachfolgenden Tabelle 7 ist ersichtlich, dass das Kobalhydroxycarbonyl-Pyridiniumsalz unter Luftabschluss sehr stabil ist. Die Analysen erfolgten auf Grund des Ionenaustausches, wobei sich ergab, dass das Kobalt auch nach 14 Tagen noch quantitativ in anionischer Form vorlag.

Tabelle 7: Stabilität des Kobalhydrogencarbonyl-Pyridiniumsalzes bei Zimmertemperatur

Gesamtkobalt mg	48.3		33.6	
	Kationen	Anionen	Kationen	Anionen
nach 28 Stunden	-	48.2	-	33.7
76	-	47.9	-	33.4
8 Tagen	-	48.3	-	33.6
10	-	48.2	-	33.1
12	-	48.4	-	33.5
14	-	48.1	-	33.4

38 KONSTITUTION UND EIGENSCHAFTEN DER ZWISCHENVERBINDUNGEN

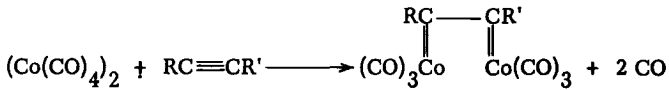
Es dürfte einleitend angebracht sein, auf die beiden Begriffe Katalysator und Zwischenverbindung einzugehen. Als Katalysator wird allgemein eine Substanz bezeichnet, die am Ende einer Reaktion wieder in der Form erscheint, wie sie am Anfang eingesetzt wurde. Für unsere Synthese gibt es keinen Körper, der diese Forderung genau erfüllen würde. Am nächsten kommt ihr Dikobaltoctacarbonyl, das am Ende der Synthese als Carbonylkomplex vorliegt. Für unsere Arbeit wird das Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator bezeichnet. Die Stufen, die es während der Synthese durchläuft, sollen als Zwischenverbindungen bezeichnet werden.

Ueber die Komplexbildung von Alkoholen mit Kobaltcarbonylen unter Oxobedingungen ist in der Literatur nichts bekannt. Die verschiedenen Publikationen über das analoge Gebiet der Olefin-Oxosynthese sollen als Einführung in die Probleme benutzt werden.

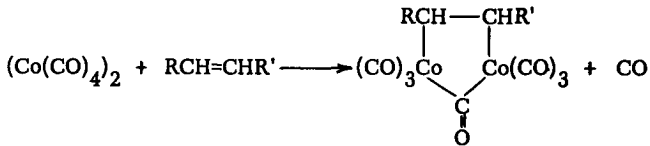
381 Olefinkomplexe unter Synthesebedingungen

Es steht fest, dass während der Oxosynthese kein Dikobaltoctacarbonyl und kein Kobalhydrogencarbonyl frei vorhanden sind. Letzteres erscheint aber am Ende der Synthese, wenn alles Olefin verbraucht ist, in freier Form. Während der

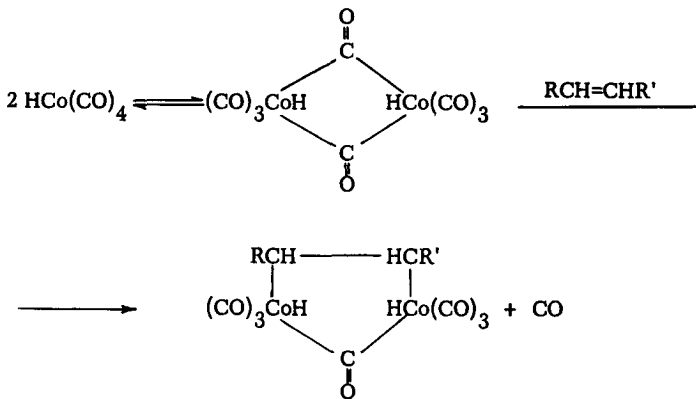
Synthese liegen die Kobaltcarbonyle als Komplexe mit den Olefinen vor. Ueber die Konstitution dieser Komplexe hat man durch die Reaktion substituierter Acetylene mit Dikobaltoctacarbonyl einen Einblick erhalten. Diese reagieren in stöchiometrischer Weise so, dass die beiden Brückenliganden entfernt werden (25,35).



Chemische und kinetische Untersuchungen der Oxosynthese lassen darauf schließen, dass Dikobaltoctacarbonyl mit Olefinen ebenfalls Komplexe bildet (36,37). Aus Analogiegründen zu den stöchiometrischen Reaktionen der Acetylene wurde postuliert, dass diese Komplexe die folgende Struktur haben müssten (32,37):



Da Dikobaltoctacarbonyl unter Synthesebedingungen in Lösungsmitteln ohne Elektronenlücken, zum Beispiel Paraffinen, rasch in Kobalthydrogencarbonyl übergeführt werden kann (25,26,38,39), hat man sich die Zwischenverbindungen verallgemeinernd als Komplexe mit Kobalthydrogencarbonyl, respektive dessen Dimerem, vorgestellt.



Diese Annahme ist aus einem andern Grund sehr interessant und diskutabel. Kobalhydrogencarbonyl, das beide Komponenten zur Oxosynthese - Kohlenoxyd und Wasserstoff - enthält, vermag, wie erwähnt, aus Olefinen die entsprechenden Oxoprodukte bereits bei Normalbedingungen zu bilden (26). Es erscheint damit wahrscheinlich, dass die drucklose (stöchiometrische) und die katalytische Reaktion über dieselben Zwischenprodukte verlaufen.

Gegen diese Annahme spricht die Tatsache, dass kein Kobalhydrogencarbonyl mehr gebildet wird, sobald Olefine im Reaktionsgemisch vorhanden sind, sondern dass ein Olefin-Carbonylkomplex vorliegt. Wahrscheinlich ist die Anlagerung des Wasserstoffs an diesen Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

382 Alkoholkomplexe unter Synthesebedingungen

Alkohole vermögen unter Synthesebedingungen ebenfalls Komplexe einzugehen. Dies geht aus folgenden Befunden hervor: am Ende der Synthese (gekühlt, entspannt) reagiert das Gemisch, das noch freien Alkohol enthält, neutral. Es werden keine Gase entwickelt, unter Luftabschluss bleibt das Produkt unverfärbt stabil. Aus der folgenden Untersuchung geht hervor, dass es kein kationisches Kobalt enthält. Aus einer Lösung von 1 ml Reaktionsprodukt in 10 Pyridin wurden die Kationen an einem Ionenaustauscher abgetrennt. Die Eluierung erfolgte nach dem Herausspülen des Pyridins mit einer 2 n-Kochsalzlösung und ergab kein kationisches Kobalt. Die durchgelaufene Pyridinlösung wurde mit Jod behandelt, das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat reduziert und die organische Phase am Wasserstrahlvakuum abgedampft. Eine direkte komplexometrische Bestimmung des Kobalts in der Pyridinphase ist nicht möglich. Die Analyse ergab 97 - 99 % des Kobalts in nichtkationischer Form.

Daraus ist zu schliessen, dass kein Dikobaltoctacarbonyl im Gemisch vorliegen kann, weil dieses mit überschüssigem Alkohol sofort die Basengleichung und somit die Bildung von kationischem Kobalt hervorruft. Das Produkt kann auch kein Kobalhydrogencarbonyl enthalten, weil diese Säure mit der schwachen Base Methanol stark sauer reagiert; das Produkt ist aber neutral.

Ueber die Konstitution des Komplexes lassen sich verschiedene Aussagen machen. Die naheliegende und oft vertretene Idee, es könnte sich um die gleichen Komplexe handeln wie bei der Olefin-Oxosynthese, muss abgelehnt werden. Nicht nur, weil eine Olefinbildung bei leicht reagierenden Alkoholen wie Methanol und Benzylalkohol unmöglich ist, sondern, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxosynthese isomerer Alkohole nicht parallel mit der Dehydratationsleichtigkeit verläuft. *i*-Propanol, das durch Dehydratation dasselbe Olefin wie *n*-Propanol liefert, sich aber leichter dehydratisieren lässt, geht die Oxosynthese wesentlich schlechter ein, als *n*-Propanol. Auch höhere sekundäre Alkohole reagieren langsamer als ihre primären Isomeren.

Das typische kinetische Merkmal der Olefin-Oxosynthese, das Geschwindigkeitsmaximum bei einem geringen, scharf begrenzten Kohlenoxyddruck und steigendem Wasserstoffdruck, das man sich anschaulich durch den Austritt eines Brückenliganden des Dikobaltoctacarbonyls vorstellen kann, tritt bei der Oxosynthese mit Alkoholen nicht mehr auf.

Diese Ueberlegungen zeigen, dass kein Komplex mit den Olefinen, die aus der Dehydratation der Alkohole stammen, vorliegen können. Vielmehr muss ein Carbonyl-Alkoholkomplex angenommen werden, über dessen Stöchiometrie allerdings nichts ausgesagt werden kann. Die Frage, ob es sich um einen Komplex mit Dikobaltoctacarbonyl oder mit Kobalhydrogencarbonyl handelt, kann durch die Tatsache beantwortet werden, dass bei der Behandlung des Synthesegemisches mit Wasser oder Eis, kristallines Dikobaltoctacarbonyl, aber kein Wasserstoff austritt. Man muss sich also den Dikobaltoctacarbonyl-Alkoholkomplex denken.

383 Reaktionen der Alkohol-Carbonyl-Komplexe

Es wurde bereits berichtet, dass unter den Synthesebedingungen Acetalisierungen, Hydrierungen, Veresterungen und Polymerisationen verlaufen.

Die Hydrier- und Polymerisationsreaktionen wurden näher untersucht. Der Komplex wirkt stark hydrierend: die Folge sind die Alkohole und die Kohlenwasserstoffe, die ständige Begleiter der Oxosynthese sind.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Verhalten von Acetaldehyd unter den Bedingungen der Methanoloxosynthese untersucht. Methanol als Lösungsmittel bewirkte die Ausbildung des Methanol-Carbonylkomplexes, dessen Hydrierungs- und Polymerisationseigenschaften studiert werden sollten. Bei der Auswertung der Versuche war natürlich zu berücksichtigen, dass gleichzeitig auch die Oxosynthese des Methanols und die Acetalisierung beschleunigt werden.

Die Hydrierungen wurden in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Glaseinsatz durchgeführt. Die Anfangsdrucke waren so bemessen, dass bei Solltemperatur gerade 200 atm erreicht wurden. Nach zwei Stunden wurden die Versuche abgebrochen, der Autoklav bis -40° gekühlt und entspannt. In den beiden vorgeschalteten Kühlfällen bei -78° konnte kein Acetaldehyd mehr gefasst werden. Die Reaktionsprodukte wurden destilliert und gaschromatografisch aufgetrennt. Die Einwaagen betragen 6,6 g (0.15) Acetaldehyd und 7,0 g (0.22) Methanol, als Katalysator setzte man 1 Molprozent Dikobaltoctacarbonyl (bezüglich Acetaldehyd) zu. Es wurde Synthesegas 1:1 bei 200 atm Reaktionsdruck verwendet.

Die Versuche führte man bei 110, 150, 170 und 190° durch. Bei 110° war am Schluss der Synthese noch kristallines Dikobaltoctacarbonyl vorhanden, bei höheren Temperaturen, auch bei 170 und 190° , lag eine homogene Phase vor. Die Aethanolausbeuten sind bei tiefen Temperaturen besser, hohe Temperaturen rufen eine starke Verharzung hervor. Bei den gewählten Bedingungen sind die Umsätze nicht quantitativ.

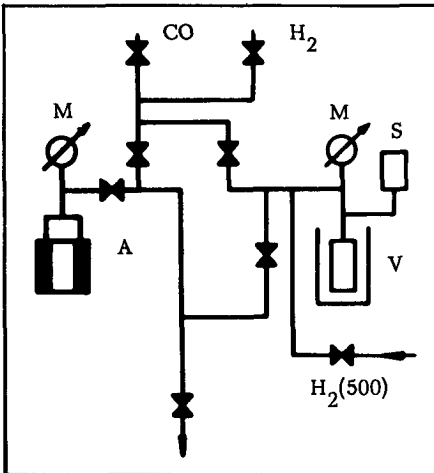
Parallel mit diesen Versuchen wurde Acetaldehyd in Wasser als Lösungsmittel unter den gleichen Bedingungen hydriert. Das Dikobaltoctacarbonyl ging homogen in Lösung, es fand aber praktisch keine Hydrierung, sondern nur eine Polymerisation zu flüssigen und festen Produkten statt.

Die Stabilität des Alkohol-Carbonyl-Komplexes ist gegenüber weiten Bereichen des Partialdruckverhältnisses gut, sie ist aber gegenüber hohen Temperaturen gering. Der Komplex erträgt im allgemeinen 170° ohne Reduktion zu erleiden.

4 GRUNDLAGEN FÜR DIE SYNTHESEVERSUCHE MIT METHANOL

41 APPARATUR

Das Versuchsprogramm sieht Versuche bei konstantem Druck vor. Da der Gasverbrauch gering war, konnte so vorgegangen werden, dass halbstündlich der Sollwert wieder hergestellt wurde, ohne dass die Abweichungen vom Sollwert 5 % überschritten. Die Synthese verbraucht Synthesegas 1:1, verläuft aber meist unter einem andern Partialdruckverhältnis. Nach dem Herstellen der gewünschten Mischung im Reaktionsgefäß, wurde das verbrauchte Gas aus einem Vorratsgefäß mit Synthesegas 1:1 ergänzt. Die Apparatur bestand aus einem Vorratsgefäß, einem Autoklaven, der geheizt und geschüttelt werden konnte, der Mess- und Regeleinrichtung und den nötigen Kapillaren und Ventilen, die das unabhängige Manipulieren am Synthese- und Vorratsteil erlaubten. Figur 6 zeigt das Apparateschema.



Legende

- A Autoklav mit Heizung
- V Vorratsgefäß in Thermostatierbad
- M Manometer
- S Druckschreiber

Als Autoklav diente ein 200 ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl mit einem Flachverschluss (Typ Aminco). Zwischen den einzelnen Versuchen wurde er mit synthetischen Waschmitteln, nach einzelnen Versuchsreihen und Versuchen, bei

denen reduziertes Kobalt abgeschieden war, mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt. Das Vorratsgefäß fasste 188 ml und war ebenfalls aus rostfreiem Stahl angefertigt. Es wurde durch ein Ölbad mit Heju-Kontaktthermometer und Tauchsieder auf 25⁰ thermostatiert. Die Heizung des Autoklaven erfolgte zweikreisig über ein Kontaktmillivoltmeter mit schmelzendem Eis als Referenztemperatur.

Herstellung von Gasmischungen unter Druck:

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure durch katalytische Dehydratation bei 300⁰ über Borphosphat gewonnen. Der Wasserstoff entstammt einer Elektrolysenanlage.

Die Kompressibilitätsdaten bei 25⁰ für die reinen Gase Kohlenoxyd und Wasserstoff und ihre Mischungen sind durch TOWEND (40) bestimmt worden. Mit Hilfe dieser Daten können beliebige Gasmischungen unter Druck hergestellt werden. Anhand des Kompressibilitätswertes für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Zusammensetzung lässt sich das Normalvolumen pro Volumeneinheit dieser Mischung berechnen. Dieses kann anhand der Zusammensetzung in den Wasserstoff- und den Kohlenoxydanteil zerlegt werden. Mit der Kompressibilität der reinen Gase, umgerechnet auf die Funktion NL/Volumeneinheit = f(Druck), lässt sich nun bestimmen, wieviele atm des reinen Gases benötigt werden, um eine gewünschte Anzahl NL im Autoklaven zu haben. Das zweite Gas wird bis zum entsprechenden Druck aufgedrückt. Auf diese Weise lassen sich genaue Gasmischungen herstellen: Bedingung ist, dass sich die Gase rasch und quantitativ mischen. Im Falle von Wasserstoff und Kohlenoxyd trifft dies nicht zu: die beiden mischen sich nur sehr langsam, wenn nicht durch spezielle Vorkehrungen die Mischung erzwungen wird. Die einfachste und genaueste Art, Synthesegasmischungen herzustellen, dürfte die Kompression von Gasgemengen sein, die bei Normaldruck gemischt wurden. Dabei sind aber gewisse Entmischungseffekte zu berücksichtigen. Für die Füllung des Vorratsgefäßes mit Synthesegas 1:1 wurde nun so vorgegangen, dass zuerst die berechnete Anzahl atm Kohlenoxyd (161), dann bis 450 atm Wasserstoff aufgedrückt wurde. Durch die Mischung fiel der Druck anfänglich ab, er wurde jeweils wieder auf den Sollwert gebracht. Auch wenn der Druck konstant blieb, waren die Gase noch nicht völlig durchmischt: selbst nach 48 Stunden wies das Gemisch noch einen geringen Gradienten auf, was natürlich die Genauigkeit der Ver-

suche beeinträchtigte. Der Verbrauch an Synthesegas 1:1 wurde anhand des Druckabfalles im Vorratsgefäß bestimmt. Die Eichkurve ermittelte man durch die Messung der abgelassenen Gase durch eine geeichte Gasuhr als Funktion des Druckabfalles im Vorratsgefäß. Die Reproduzierbarkeit war sehr gut. Durch entsprechende Dimensionierung des Vorratsgefäßes (Füllen mit inertem Material) kann die Empfindlichkeit der Messung beliebig gewählt werden.

Arbeitsweise:

Als Vorversuch wurde ein Diagramm aufgenommen, das die Relation von Druck und Temperatur bei eingefültem Methanol lieferte. Der Autoklav wurde mit einem normalen Ansatz Methanol beschickt, 160 atm Synthesegas 5:1 aufgedrückt und ohne Katalysator bis 170° aufgeheizt. Die Kurve war im absteigenden Ast eine Gerade. Für andere Gaszusammensetzungen ergaben sich nur geringe Abweichungen. Anhand dieser Kurve konnten die Anfangsdrucke ermittelt werden, die bei den entsprechenden Temperaturen die Solldrucke ergaben. Für Versuche mit Katalysatoren begann der Gasverbrauch bereits beim Aufheizen. Die Differenz zum Sollwert entspricht dem Gasverbrauch während des Aufheizens. War bei Syntheseversuchen die Reaktionstemperatur erreicht, wurde das Autoklavventil geschlossen und das ganze System zwischen dem Autoklaven und dem Vorratsgefäß entspannt, gespült und mit Synthesegas 1:1 wieder auf den Druck gebracht, der im Autoklaven herrschte. Das Wiederöffnen des Autoklaven bedeutete den Zeitpunkt 0 der Synthese.

42 KINETIK

Für die Olefin-Oxosynthese ist in der Literatur eine allgemeine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung beschrieben und belegt (41 - 46). Sie umfasst den Einfluss des Partialdruckverhältnisses, der Olefin- und der Dikobaltoctacarbonylkonzentration, nicht aber den Druckeinfluss. Für unsere Versuche ergab sich eine ausgeprägte Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, sodass die besagte Gleichung für unseren Fall nicht hinreichend wäre. Ferner wirkt sich das Partialdruckverhältnis bei der Alkohol-Oxosynthese verschieden gegenüber der Olefin-Oxosynthese aus.

Für unsere Versuche erwies es sich als zweckdienlich, die Reaktionsordnung einzig in Bezug auf die Methanolkonzentration zu bestimmen.

Unter der Annahme, die Reaktion von Methanol mit Kohlenoxyd und Wasserstoff verlaufe dreimolekular und praktisch vollständig, muss sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch den folgenden Ausdruck darstellen lassen

$$RG = - \frac{d(\text{MeOH})}{dt} = k \cdot (\text{MeOH}) (\text{CO}) (\text{H}_2) \quad (1)$$

Da Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gegebenen Bedingungen in der flüssigen Phase konstante Konzentration aufweisen, müsste ein Zeitgesetz erster Ordnung in Bezug auf die Methanolkonzentration vorliegen.

$$RG = - \frac{d(\text{MeOH})}{dt} = k' \cdot (\text{MeOH}) \quad (2)$$

Wird die anfängliche molare Methanolkonzentration mit a und die zur Zeit t umgesetzte Menge Methanol mit x bezeichnet, so muss gelten

$$RG = \frac{dx}{dt} = k' \cdot (a-x) \quad (3)$$

Die Integration dieser Gleichung mit den Randbedingungen $t=0/x=0$ liefert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante den Ausdruck

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad (4)$$

Trägt man $\ln a/a-x$ gegen $1/t$ auf, erhält man eine Gerade, falls die Reaktion erster Ordnung ist. In praktischen Fällen genügt es nach ULRICH-JOST (47), mit einer angenäherten Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu rechnen. Es liegt dann ein Zeitgesetz erster Ordnung vor, wenn zwischen der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit im Intervall Δt und den zugehörigen mittleren Methanolkonzentrationen ein linearer Zusammenhang besteht.

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k' \cdot (\overline{a-x}) \quad (5)$$

Angewendet auf unsere Versuche mit Methanol zeigte sich in keinem Fall die postulierte Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung. Die Darstellung der Reaktionsge-

schwindigkeit nach der theoretischen (4) und der praktischen (5) Gleichung ergaben keine Geraden. Die Darstellung der Gleichung (5) zeigte bei allen Variablen den gleichen charakteristischen Verlauf. Nach einem einleitenden Teilstück nullter Ordnung ging die Kurve ohne definierten Uebergang in eine geradenähnliche Kurve über, die die erste Ordnung andeutet. Die Steigung blieb aber nicht konstant.

Die Abweichung von der postulierten ersten Ordnung beruht auf den Folge-reaktionen der Alkohol-Oxosynthese, speziell auf der Acetalisierung.

Es gilt nun, eine zweckdienliche Charakterisierung der vorliegenden Synthese vorzunehmen. Es wurde so vorgegangen, dass die Reaktion als Reaktion erster Ordnung angesprochen und die k' -Werte entsprechend berechnet wurden. Diese sind aber nicht konstant, sondern durchlaufen ein Maximum, dessen Wert k'_{\max} als charakteristisch für die Synthese betrachtet wird. Man muss sich aber klar sein, dass es sich bei diesem Vorgehen um einen Notbehelf handelt, der theoretisch nicht statthaft wäre.

Zur Veranschaulichung der Berechnungsmethode des maximalen k' -wertes wird das Beispiel der Variation des Partialdruckverhältnisses bei der Methanol-Oxosynthese durchgerechnet. Die Berechnungsgrundlagen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

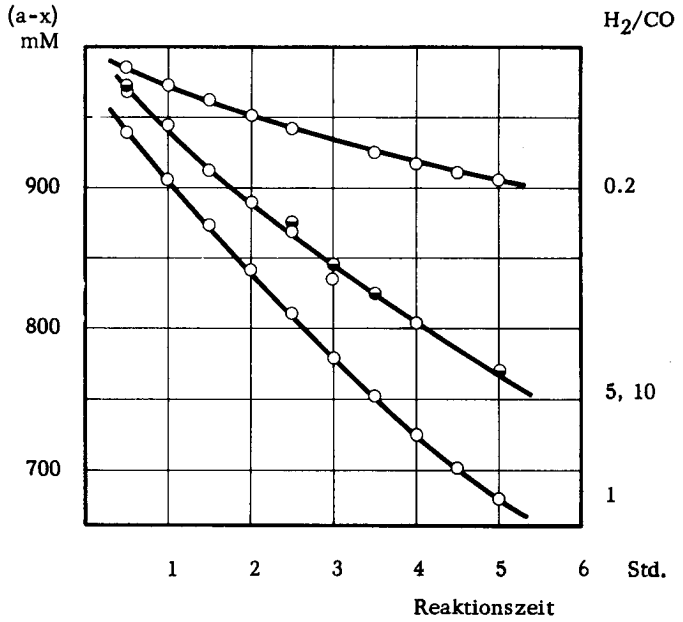
Aus dem Gasverbrauch lässt sich das umgesetzte, respektive das noch vorhandene Methanol berechnen. Aus der grafischen Darstellung der verbliebenen Methanolkonzentration gegenüber der Zeit

$$(a-x) = f(t)$$

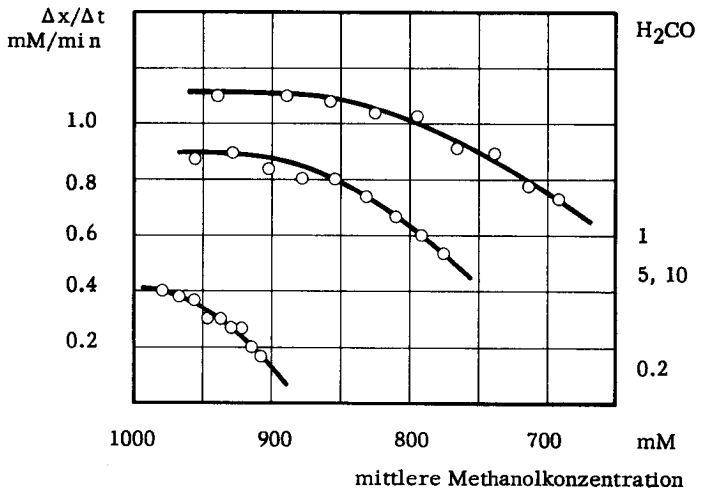
(Figur 7) lässt sich nun die mittlere zeitliche Abnahme der Methanolkonzentration berechnen. Als Intervall wurden 30 Minuten gewählt. Die Darstellung dieser Abnahme gegenüber der mittleren verbliebenen Methanolkonzentration ist in Figur 8 gezeichnet.

Tabelle 8: Berechnungsgrundlagen für die k'_{max} -Werte bei variablem Partialdruckverhältnis

Versuch 132			Versuche 133/134			Versuch 131				
Intervall x, mM	$\Delta x/\Delta t$ mMmin ⁻¹	$(\bar{a-x})$ mM	$10^3 k'$ min ⁻¹	$\Delta x/\Delta t$ mMmin ⁻¹	$(\bar{a-x})$ mM	$10^3 k'$ min ⁻¹	Intervall x, mM	$\Delta x/\Delta t$ mMmin ⁻¹	$(\bar{a-x})$ mM	$10^3 k'$ min ⁻¹
985	0.40	979	0.41	0.866	955	0.909	939	1.1	922	1.192
973							906			
973	0.367	967	0.379	0.9	928	0.96	906	1.1	889	1.239
962							873			
962	0.367	956	0.383	0.833	902	0.92	873	1.07	857	1.246
951							841			
951	0.3	946	0.317	0.8	878	0.91	841	1.034	825	1.252
942							810			
942	0.3	937	0.32	0.8	854	0.937	810	1.034	794	1.302
933							779			
933	0.267	929	0.287	0.735	831	0.882	779	0.9	765	1.178
925							752			
925	0.267	921	0.29	0.66	810	0.824	752	0.9	738	1.218
917							725			
917	0.2	914	0.219	0.6	791	0.758	725	0.767	713	1.075
911							702			
911	0.167	908	0.184	0.534	775	0.688	702	0.734	691	1.06
906							680			



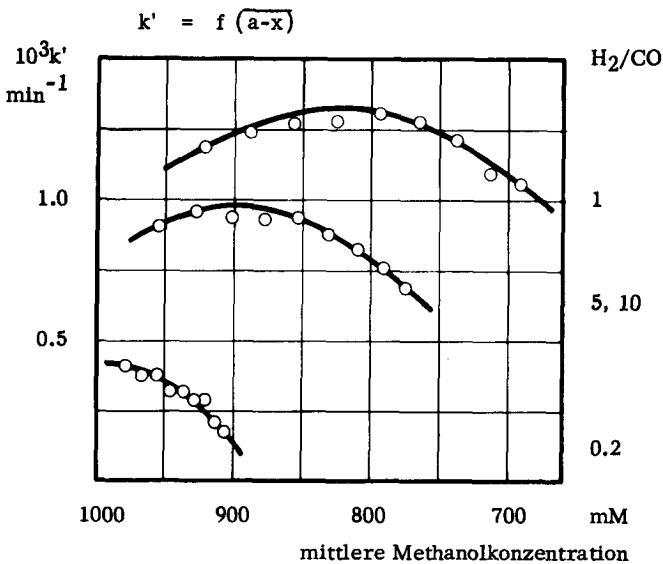
Figur 7: Nicht umgesetztes Methanol als Funktion der Reaktionszeit.



Figur 8: $\Delta x/\Delta t$ als Funktion der mittleren Methanolkonzentration

Die in Figur 8 gezeichneten Kurven müssten nun Geraden darstellen, falls die Reaktion genau erster Ordnung verlaufen würde. Anstelle von Geraden nehmen sie einen charakteristischen, in allen Versuchen wiederkehrenden Verlauf.

Zur Bestimmung der k' -Werte hat man nun die mittleren zeitlichen Abnahmen der Methanolkonzentration durch die zugehörigen mittleren Methanolkonzentrationen zu dividieren, das heisst, auf die Konzentration 1 zu beziehen. In Figur 9 sind die k' -Werte über der mittleren Methanolkonzentration aufgetragen.



Figur 9: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion der zugehörigen Methanolkonzentration.

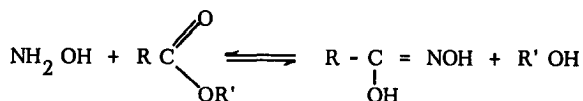
In dieser Darstellung wird das Durchlaufen eines Maximums durch die Geschwindigkeitskonstanten illustriert. Der maximale k' -Wert, k'_{max} , dient zur Charakterisierung der Synthese.

43 ANALYTIK

Die Analytik der bearbeiteten Synthese bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Da die chemischen Analysenmethoden nur funktionelle Gruppen bestimmen, in den Syntheseprodukten aber homologe Reihen vorliegen, mussten zur qualitativen Bestimmung aller Reaktionsprodukte physikalische Analysenmethoden zugezogen werden: Gaschromatografie, Destillationsanalyse. Für die Analyse wirkt erschwerend, dass das an sich komplizierte Gemisch aus Säuren, Estern, Aldehyden, Acetalen, Alkoholen mit den homogen gelösten Kobaltcarbonylen verunreinigt ist. Um die quantitative Bestimmung der funktionellen Gruppen zu erreichen, muss das Gemisch kobaltfrei sein.

431 Die Analyse von Säuren, Estern, Aldehyden (Acetalen) nebeneinander

Die Analyse von Säuren, Estern und Aldehyden nebeneinander wurde von MITCHELL (48) beschrieben. In Gegenwart von aktiven Aldehyden können Säuren nicht direkt titriert werden. Der Umschlag wird unscharf und die Resultate sind zu hoch. Sie können aber scharf erfasst werden, wenn mit Natriummethylat als Base auf Phenolphthalein titriert wird. Eine direkte Verseifung der Ester kann in Gegenwart von Aldehyden nicht durchgeführt werden. Aldehyde stören durch Absorption von Alkali, das in keinem stöchiometrischen Verhältnis zum Aldehydgehalt steht. Reine Aldehyde zeigen beim Behandeln am Rückfluss mit Alkali hohen Estergehalt. Dagegen sind die Oxime der Aldehyde genügend stabil, dass daneben Ester verseift werden können. Die Ueberführung in die Oxime geschieht durch wässrige Hydroxylamin-chlorhydratlösung, die durch eine äquivalente Menge Alkali in die freie Base übergeführt werden muss. Da überschüssige freie Base mit Estern Hydroxamsäuren bilden kann, muss das Reagens entsprechend dem vorher bestimmten Aldehydgehalt dosiert werden.



Die Hydroxamsäuren sind zu schwach, als dass sie quantitativ titriert werden könnten. Der Gehalt an Aldehyden wurde anfänglich nach der Pyridinmethode bestimmt (49). Eigene Versuche zeigten aber, dass die Werte mit wässrigem Hydroxylamin-chlorhydrat ebenso genau werden, wenn statt auf Indikatoren, deren Umschlagspunkte sehr unscharf sind, auf einen bestimmten pH-Wert titriert wird. Die Acetale werden bereits in der Kälte bestimmt, doch geht die Verseifung relativ langsam vor sich (5 bis 10 Minuten).

In Testversuchen wurden die Fehlergrenzen der beschriebenen Analysemethoden zu ungefähr $\pm 1\%$ bestimmt.

432 Die Bestimmung des Kobalts

Alle Kobaltanalysen wurden nach SCHWARZENBACH (50) komplexometrisch durchgeführt. Waren störende Substanzen, zum Beispiel starke Komplexbildner wie Pyridin im Gemisch, so empfahl sich die vorhergehende Abtrennung des Kobalts als Ammonphosphat. Die Carbonyle wurden mit einer Jod/Kalijodidlösung nach STERNBERG (34) zu kationischem Kobalt oxydiert. Ueberschüssiges Jod reduzierte man mit Natriumthiosulfat.

433 Die Gaschromatografische Aethanol-Bestimmung

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Perkin-Elmer-154B-Gaschromatografen bei den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Säule A-060, 2m (Didecylphthalat auf Kieselgur)

T = 70°, Rotameter 4.1, Druck 15 psig

Detektorspannung 8.0 V

Einspritzmenge 0.01 ml

Diese Säule vermag das komplexe Gemisch nur teilweise quantitativ zu trennen. Die Eichung erfolgte mit einem Gemisch homologer Alkohole. Die Flächen wurden ausplanimetriert und die molekularen Verhältnisse bestimmt. Selbst bei diesem einfachen und gut trennbaren Gemisch war die Reproduzierbarkeit relativ schlecht, besonders, wenn bei verschiedenen Empfindlichkeiten gearbeitet werden musste.

In den Reaktionsprodukten wurde nur Aethanol quantitativ bestimmt. Aus dem Verhältnis von Methanol und Aethanol und dem Absolutwert für Methanol (aus dem Umsatz berechnet) konnte die Aethanolmenge berechnet werden.

Um die Kobaltcarbonyle zu zersetzen und die Identifizierung der Produkte zu vereinfachen, wurden die Rohprodukte der Synthese destilliert, respektive verseift, oxydiert und destilliert. Der Vergleich der beiden Chromatogramme mit und ohne chemischen Eingriff erleichterte die Identifizierung der einzelnen Komponenten bedeutend.

Ohne Verseifung und Oxydation

Eine Probe von 5 ml Reaktionsprodukt wurde im Brasselkolben langsam erhitzt. Bei raschem Erwärmen, respektive sofortiger Destillation nach Versuchsschluss, destillierte der Komplex teilweise unzersetzt mit. Im Destillat erschienen die Acetale und Ester unzersetzt neben den Alkoholen und Aldehyden. Durch die grosse Zahl von Substanzen wurde die gaschromatografische Analyse erschwert.

Mit Verseifung und Oxydation

5 ml Reaktionsprodukt wurden mit ungefähr 1 g Silbernitrat und 2 g Aetzkali versetzt und erhitzt. Die Acetale wurden dabei gespalten, die Ester verseift und die Aldehyde zu den entsprechenden Säuren oxydiert. Es zeigte sich im Verlauf der Arbeiten, dass die Oxydation unvollständig war. Im Destillat erschienen dann nur noch die Alkohole, da auch die Säuren als Kaliumsalze zurückblieben. Um auch die höhersiedenden Anteile sicher im Destillat zu haben, wurden immer 10 ml reinstes n-Butanol mitdestilliert. Die Destillation war jeweils beendet, wenn der Siedepunkt des Butanols erreicht war.

Neben der quantitativen Bestimmung des Aethanols lieferten die Gaschromatogramme gleichzeitig Auskünfte über die Isomerenverteilung der Syntheseprodukte, ohne dass sie jedoch quantitativ erfasst werden konnten.

434 Endgasanalysen

Die Endgasanalysen hatten die Aufgabe, die Methanbildung und die Zusammensetzung des Synthesegases im Autoklaven zu überprüfen. Sie wurden in einer einfachen Orsatapparatur durchgeführt. Das Methan-Wasserstoffgemisch verbrannte man in einer Explosionsbürette mit reinem Sauerstoff.

435 Destillationsanalysen des Syntheseproduktes

Das Ziel der Destillationsanalyse war, zusätzliche Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu gewinnen, da sich die analytischen Werte nur auf die funktionellen Gruppen beziehen. Die Zusammensetzung ist aber so komplex und einige Komponenten sind so nahesiedend (Methanol 64.65⁰, Acetaldehyddimethylacetal 65.5⁰), dass die zur Verfügung stehende Bodenzahl nicht ausreichte, um das Gemisch vollständig aufzutrennen. Zudem traten Wasser-Alkohol-Azeotrope auf. Um die Reinheit, respektive die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen zu bestimmen, wurden diese gaschromatografisch weiter aufgeteilt. Die Kombination Destillation Gaschromatografie ist sehr leistungsfähig.

Die Destillationsanalysen wurden in einer 1 m Drehbandkolonne aus Quarz durchgeführt. Sie weist etwa 30 theoretische Böden auf. Dieser Kolonnentyp eignet sich sehr gut für analytische Arbeiten, indem er bei geringem Druckabfall und sehr geringem Betriebsinhalt eine gute Trennleistung erreicht.

Beispiel einer Destillationsanalyse

Syntheseprodukt einer Methanol-Oxosynthese, die bei folgenden Bedingungen durchgeführt wurde:

$$T = 150^{\circ}, \quad P = 200 \text{ atm}, \quad C = 1 \% \text{ Mol}, \quad H_2/CO = 5, \quad t = 5 \text{ Std.}$$

Das Produkt wurde über Nacht stehen gelassen, wobei sich eine violette Masse abschied, die Lösung war nur noch leicht rot gefärbt. Nach dem Entwässern mit Natriumsulfat wurde filtriert. 10 ml dieser Lösung destillierte man zusammen mit 5 ml analysenreinem n-Octanol. Die Destillationsausbeute betrug 95 %. Der Rückstand, im wesentlichen Octanol, war farblos. An den Wänden des Destillationskölbchens war metallisches Kobalt niedergeschlagen.

Destillationsprotokoll

Fraktionen	Siedepunkt °C	Destillat		Brechungsindex n_D^{20}
		ml	Σ ml	
1	-63.2	1.36	1.36	1.3543
2	63.2	0.46	1.82	1.3348
3	63.2	2.00	3.82	1.3295
4	63.2	2.00	5.82	1.3282
5	63.2 (56)	1.16	6.96	1.3292
6	72.5-83	0.88	7.84	1.3666
7	84 (63)	1.65	9.51	1.4059

Gaschromatografische Auftrennung der Fraktionen

Fraktionen	Aldehyd	AcOMe	MeOH	Acetal	EtOH	n-PrOH	H ₂ O	Höher-siedende	
1	0.07	0.14	0.70	0.45					
2	0.02		0.37	0.07					
3			2.00						
4			2.00						
5			1.16						
6			0.45			0.35	0.08		
7						0.17	0.17	0.65	0.66
9.51	0.09	0.14	6.68	0.52	0.52	0.25	0.65	0.66	

Ein Vergleich mit den analytischen Ergebnissen derselben Analyse (Versuch 134) zeigt, dass bei der Destillationsanalyse ein Teil des Acetaldehyds verloren geht. Dies ist, wenn man dessen Siedepunkt von 21^o berücksichtigt, durchaus verständlich. Ein wichtiges Ergebnis der Destillationsanalyse ist der Nachweis, dass keine freien Säuren im Reaktionsprodukt vorhanden sind.

436 Analysengang

Nach dem Entspannen des Autoklaven wurden die Proben zu den Gaschromatogrammen und zur Kobaltbestimmung genommen und das restliche Produkt der Kobaltabtrennung zugeführt. Eine Zugabe von Eis zur Kühlung bewirkte immer die Abscheidung von Dikobaltoctacarbonyl, das durch Filtration abgetrennt wurde. Die restlichen Carbonyle zersetzte man mit elementarem Jod. Vorversuche hatten gezeigt, dass Jod in neutraler und saurer Lösung Aldehyde nicht anzugreifen vermag. Das nun zweiwertige Kobalt trennte man an einem Dowex-50 Kationenaustauscher in der sauren Form ab, wobei eine äquivalente Menge Jodwasserstoffsäure in die Lösung abgegeben wird. Nach dem Spülen des Austauschers mit Wasser und Methanol wurde das überschüssige Jod mit schwefliger Säure reduziert und die Lösung auf 250 ml aufgefüllt. Sie war meist farblos. In ihr befanden sich nun die Aldehyde, Acetale, Ester, Alkohole und eventuelle organische Säuren neben den anorganischen Säuren Jodwasserstoffsäure (aus dem Kationenaustauscher) und Schwefelsäure (aus der Jodreduktion). Es ist nun in den meisten Fällen auch mit Natriummethylat als Base unmöglich, die starken neben den schwachen Säuren zu titrieren. Die Destillationsanalyse hat aber gezeigt, dass keine freien organischen Säuren anwesend sind, sodass

eine solche Auftrennung nicht notwendig ist. Mit der nun vorliegenden Lösung konnte die Analyse wie beschrieben ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden.

Eine besondere Schwierigkeit der Analyse der Reaktionsprodukte der Methanol-Oxosynthese bereiten die Verdampfungsverluste des Acetaldehyds. Um sich über diese ein Bild machen zu können, wurde die folgende Versuchsanordnung ausprobiert: das Reaktionsprodukt spülte man aus dem Autoklaven in einen Bromierungskolben, der einen Kationenaustauscher in der sauren Form enthielt. Durch den Tropftrichter wurde eine methanolische Jodlösung eingetroppt, bis sich keine Gase mehr entwickelten. Die entweichenden Gase durchperlten eine eingestellte Hydroxylamin-chlorhydratlösung, die den Acetaldehyd absorbierte. Diese Methode erlaubte die quantitative Erfassung des Acetaldehyds, dafür konnte das Kobalt nur bis zur Gleichgewichtskonzentration aus der Lösung herausgeholt werden, sodass die nachfolgende Analyse mit Fehlern behaftet war. Der Versuch zeigte aber, dass die zu erwartenden Verluste kleiner als 5 % sind, sodass die zuerst beschriebene Methode angewendet werden konnte.

44 DEFINITION DER KENNGRÖSSEN DER SYNTHESE

Umsatz: Der Ausdruck "Umsatz" wird bei allen Versuchen für den isochoren Umsatz gebraucht (5 Stunden). Es handelt sich also dabei nicht um den maximal erreichbaren Umsatz.

Für Versuche, die selektiv nach der Oxoreaktion verlaufen, lässt sich der Methanolumsatz aus dem Verbrauch an Synthesegas 1:1 berechnen. Dieser Gasverbrauch ist bei praktischen Versuchen durch den zusätzlichen Wasserstoffverbrauch der Aldehydhydrierung und Kohlenwasserstoffbildung verfälscht; er ist zu hoch. Der Umsatz kann auch aus der Kobaltbilanz berechnet werden, falls das Kobalt quantitativ in homogener Phase vorliegt. Aus dem Kobaltgehalt einer gewogenen Probe kann auf die Produktzunahme geschlossen werden, die den Synthesegasverbrauch entspricht. Diese Berechnungsmethode liefert etwas genauere Werte, da sie die Methanbildung nicht einbezieht. Die Umsätze, die nach diesen beiden Methoden berechnet wurden, hatten Werte, die weniger als 10 % auseinanderlagen.

Ausbeute: Unter Ausbeute wird immer die Umsatzausbeute verstanden. Alle ihre Werte sind in Molprozenten ausgedrückt.

Reduktionsgrad: Unter dem Reduktionsgrad wird das Verhältnis des reduzierten zum Totalkobalt in Prozenten verstanden. Durch die Kobaltanalyse wird das homogene Kobalt bestimmt und mit Hilfe des ungefähren Gewichts (gewogen) der Reduktionsgrad festgestellt. Das Auftreten einer auch geringfügigen Reduktion wurde durch einen augenfälligen grauen Belag von metallischem Kobalt auf dem Thermostutzen angezeigt.

Reaktionsprodukte: Die chemischen Analysen der funktionellen Gruppen werden unter Kennwörtern dargestellt, deren Bedeutung angegeben werden muss.

Acetaldehyd	Summe von Acetaldehyd und dessen Acetalen
Ester	Summe aller Ester
Methan	Generell wurden 10 Molprozent angenommen. Dieser Wert ergibt sich als obere Grenze aus den Gasanalysen.
Aethanol	Selektiver Wert aus der Gaschromatografie
Höhere Alkohole, Polymere	Dieser Term umfasst die bei der Analyse nicht erfassten Anteile und die Verluste beim Aufarbeiten. Bezeichnung in den Figuren: (HA + P)

Reproduzierbarkeit: Einer besonderen Aufmerksamkeit bedarf die Streuung der Versuche. Aufeinanderfolgende Versuche sind wohl gut reproduzierbar, ausserhalb der gleichen Versuchsreihe dagegen ist die Reproduzierbarkeit teilweise ungenügend.

5 SYNTHESVERSUCHE MIT METHANOL

Am Beispiel der Reaktion von Methanol mit Synthesegas und Kobaltkatalysatoren soll die Bestätigung der aufgestellten Reaktionshypothese gesucht werden. Ferner interessiert der Einfluss der Variablen auf das Verhältnis von Oxosynthese zu Carbonylierung im Hinblick auf eine Unterdrückung der letzteren Reaktion. Kriterium für alle auszuführenden Versuche soll das quantitative Vorhandensein des Kobalts in carbonylischer Form sein.

In Vorversuchen wurden die vorhandenen Variablen und deren Grösse abgetastet. Das Partialdruckverhältnis Wasserstoff zu Kohlenoxyd stellt sich naturgemäss in den Vordergrund. Die Reaktionstemperatur ist von bestimmendem Einfluss für die Stabilität des Katalysators. Als weitere Variable ist die Katalysatorkonzentration zu untersuchen. Die Variation des Gesamtdruckes lässt einen weiteren Einfluss erwarten. Die Reaktionsdauer ist sehr lang; die Gasaufnahme ist erst nach etwa 20 Stunden (150°) beendet. Für praktische Versuche musste die Reaktionsdauer auf 5 Stunden beschränkt werden.

Mit Hilfe der besprochenen Analysemethoden liessen sich bei der Methanol-Oxosynthese folgende Produkte isolieren:

Alkohole	Aethanol, n-Propanol, n-Butanol
Aldehyde	Acetaldehyd
Acetale	Acetaldehyddimethyl- und -diäthylacetal
Ester	Essigsäuredimethyl- und -diäthylester
Säuren	keine freien Säuren
Kohlenwasserstoffe	Methan

Auffällig an dieser Zusammenstellung ist das alleinige Auftreten von n-Alkoholen. Zu beachten ist ferner das Fehlen freier Säuren. Neben den angeführten identifizierten Produkten treten immer polymere Verbindungen auf, die aus den Primärprodukten gebildet werden.

51 DER EINFLUSS DES PARTIALDRUCKVERHÄLTNISSSES WASSERSTOFF ZU KOHLENOXYD

Von der Variation des Partialdruckverhältnisses in sehr weiten Grenzen erhoffte man die Klärung der Frage, ob die Konkurrenzreaktionen Oxosynthese und Carboxylierung voneinander getrennt werden können. Die konstant gehaltenen Variablen hatten folgende Grössen:

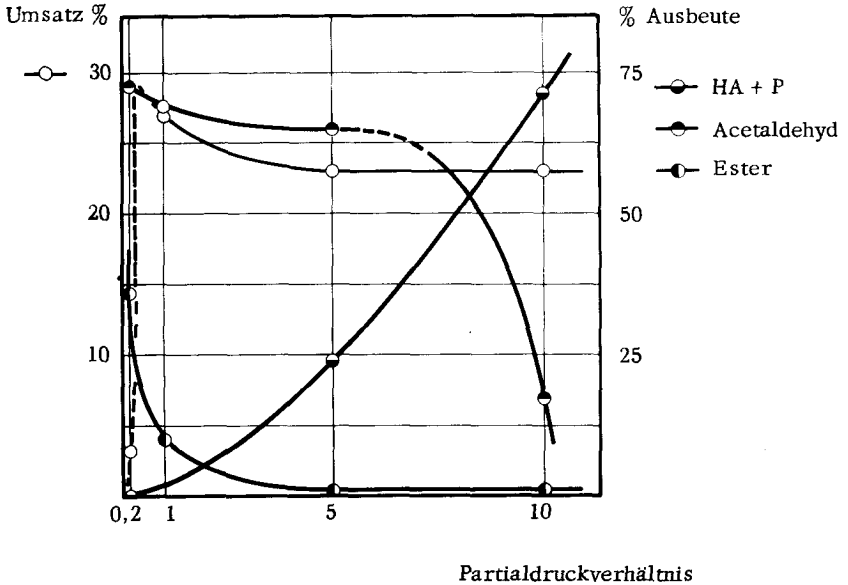
$$T = 150^{\circ}, P = 200 \text{ atm}, c = 1 \text{ Mol}\%, t = 5 \text{ Std.}$$

Das Partialdruckverhältnis hatte die Werte 0.2, 1, 5 und 10. In Tabelle 9 und Figur 10 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 9: Variation des Partialdruckverhältnisses

Versuch Nr.		133	134	131	132
<u>Einwaage:</u>	MeOH mM	1028	1041	1050	1041
	DKOC mM	10.0	10.0	10.1	10.0
<u>Variable:</u>	H ₂ /CO -	10	5	1	0.2
<u>Gasverbrauch:</u>	NL	10.3	10.3	14.4	4.2
<u>Analysen:</u>	mM				
	Acetaldehyd	39.8	149.4	185	23.3
	Ester	2.7	2.5	27.7	11.5
<u>Umsatz:</u>	MeOH %				
nach NL		23.0	23.0	27.0	3.2
<u>Ausbeuten:</u>	Mol%				
	Ester	1.2	1.1	10.0	35.8
	Acetaldehyd	17.3	65.0	68.5	72.5
	Methan	10	10	10	-
	Aethanol + (HA + P)	71.5	23.9	11.5	0

In diesen Versuchen kommt klar zum Ausdruck, dass es tatsächlich möglich ist, die Carboxylierungsreaktion praktisch quantitativ zu unterdrücken, wenn das Partialdruckverhältnis ≥ 5 gewählt wird. Bei kleineren Partialdruckverhältnissen beginnt die Säure- respektive Esterbildung anzusteigen, um asymptotisch der reinen Carboxylierung Platz zu machen.



Figur 10: Umsatz und Produkteverteilung bei variablem Partialdruckverhältnis

Die Acetaldehydausbeute bleibt über weite Gebiete des Partialdruckverhältnisses fast konstant und erst sehr wasserstoffreiche Gase ($H_2/CO > 5$) bewirken ein ausgeprägtes Absinken durch Hydrierung und Polymerisation. Die Summe von Aethanol, höheren Alkoholen und Polymeren steigt mit steigendem Partialdruckverhältnis von 0 bis 70 % an. Der Wert 0 beim Partialdruckverhältnis 0.2 zeigt an, dass hier praktisch noch keine Hydrierung des Acetaldehyds zu Aethanol stattgefunden hat. Dem Partialdruckverhältnis muss also eine starke Beeinflussung der Hydrieraktivität des Katalysators zukommen. In kinetischer Hinsicht liefert die Variation des Partialdruckverhältnisses eine Reihe von Resultaten. Man muss sich aber klar sein, dass mit zunehmendem Kohlenoxydpartialdruck die Synthese weniger selektiv wird und so die kinetischen Daten nicht mehr genau interpretierbar werden. Die Aussagen beziehen sich in diesen Fällen nicht mehr auf eine selektive Oxosynthese, sondern auf den Gesamtverlauf der Reaktion unter den entsprechenden Bedingungen. Die selektive Oxosynthese ist auf einen Partialdruckverhältnisbereich von etwa 2 bis 5 beschränkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der isochore Umsatz zeigen ein Maximum im Partialdruckverhältnisintervall von

1 bis 0.2. Aus der Analyse der Gemische geht hervor, dass in diesem Bereich nicht nur die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Aldehydbildungsgeschwindigkeit maximal ist. Für Partialdruckverhältnisse über 5 bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit interessanterweise konstant. Kohlenoxydreiche Gase ($H_2/CO < 0.2$) reagieren sehr langsam. Die Alkohol- und die Olefin-Oxosynthese verhalten sich gegenüber dem Partialdruckverhältnis unterschiedlich. Während die Alkohol-Oxosynthese ihr Geschwindigkeitsmaximum im besagten Bereich aufweist, verläuft die Olefin-Oxosynthese bei einem geringen, scharf definierten Kohlenoxyddruck und zunehmendem Wasserstoffdruck optimal. Dieser Unterschied ist von Bedeutung für den Reaktionsmechanismus. Er bedeutet, dass wenigstens einzelne Teilschritte der beiden Reaktionen verschieden sein müssen.

Die Berechnung von k'_{\max} - Werten ist unter 42 begründet und durchgeführt worden. Die Werte haben folgende Grössen:

Tabelle 10: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Partialdruckverhältnissen.

$\frac{H_2}{CO}$	$10^3 \cdot k'_{\max}$ min^{-1}
10	0.97
5	0.97
1	1.29
0.2	0.41

Die in diesem Kapitel erhaltenen Resultate bilden den Ausgangspunkt für die Untersuchung aller andern Variablen, indem von nun an immer bei Bedingungen gearbeitet werden konnte, die eine selektive Oxosynthese gewährleisteten.

52 DER EINFLUSS DER REAKTIONSDAUER

In dieser Versuchsreihe sollte der maximal erreichbare Umsatz und eventuelle Aenderungen der Produktezusammensetzung mit zunehmender Reaktionsdauer festgestellt werden. Die konstanten Variablen hatten folgende Grössen:

$$T = 150^{\circ}, \quad P = 200 \text{ atm}, \quad c = 1 \text{ Mol}\%, \quad H_2/CO = 5$$

Die Versuche dauerten 3, 5, 22,5 Stunden.

Die Resultate sind in Tabelle 11 und Figur 11 dargestellt.

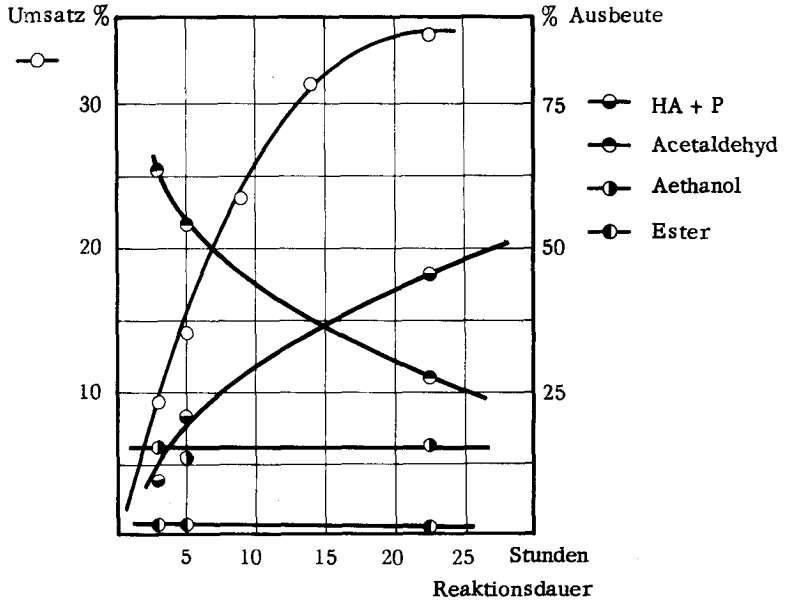
Tabelle 11: Variation der Versuchsdauer

Versuch Nr.		108	109	110
<u>Einwaage:</u>	MeOH mM	1054	1035	1045
	DKOC mM	9.62	9.95	9.82
<u>Variable:</u>	t Std	3	5	22.5
<u>Gasverbrauch:</u>	NL	4.2	6.3	15.5
<u>Analysen:</u>	mM			
Acetaldehyd		59.1	68.8	84.5
Ester		1.6	1.6	3.8
Aethanol		14.5	16.9	48.9
<u>Umsatz:</u>	MeOH %			
nach Co ⁺⁺		9.3	12.7	30.7
nach NL		9.4	14.1	34.6
<u>Ausbeuten:</u>	Mol%			
Ester		1.7	1.5	1.2
Acetaldehyd		63.5	54.2	27.5
Aethanol		15.5	13.3	15.9
Methan		10	10	10
HA + P		9.3	21.0	45.4

Der Umsatz stieg steil mit der Reaktionsdauer an. Nach 10 Stunden begann die Kurve flacher zu werden und sich einem Wert zu nähern (22 Stunden), der ungefähr einem Drittel des maximalen Umsatzes entsprach. Der Katalysator war vollkommen intakt. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dass in diesem Zeitpunkt kein freies Methanol mehr im Reaktionsgemisch vorlag, was teilweise durch eine quantitative Bildung der Acetale des Acetaldehyds zu erklären wäre. Bei höheren Temperaturen stieg der Umsatz weiter an, weil die Acetale gespalten wurden und so der Acetalalkohol wieder zur Synthese verfügbar war (V 117, 170⁰).

Die Aethanol- und Esterausbeuten werden durch die Reaktionsdauer nicht beeinflusst. Zwischen der Acetaldehydausbeute und der Summe der höheren Alkohole und Polymeren (HA + P) besteht eine direkte Wechselwirkung, indem die Acetaldehydausbeute auf Kosten der andern mit zunehmender Versuchsdauer absinkt, was

durch eine fortschreitende Polymerisation erklärt werden muss. Dieser Effekt ist ausserordentlich ausgeprägt. Für kontinuierliche Versuche wird also eine möglichst geringe Verweilzeit anzustreben sein.



Figur 11: Umsatz und Produkteverteilung als Funktion der Reaktionsdauer

53 DER EINFLUSS DER REAKTIONSTEMPERATUR

Diese Versuchsreihe sollte Aufschluss über die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit, der Produkteverteilung und der Katalysatorstabilität durch die Reaktionstemperatur geben.

Als wichtiges Ergebnis ist festzustellen, dass der Katalysator bei einem Partialdruckverhältnis von 5 im allgemeinen bis 170° stabil ist. In einzelnen Fällen trat bei genau gleichen Bedingungen unerwarteterweise doch Reduktion ein.

Die Versuche wurden bei 110, 150 und 170^o durchgeführt. Die konstanten Variablen hatten die Werte:

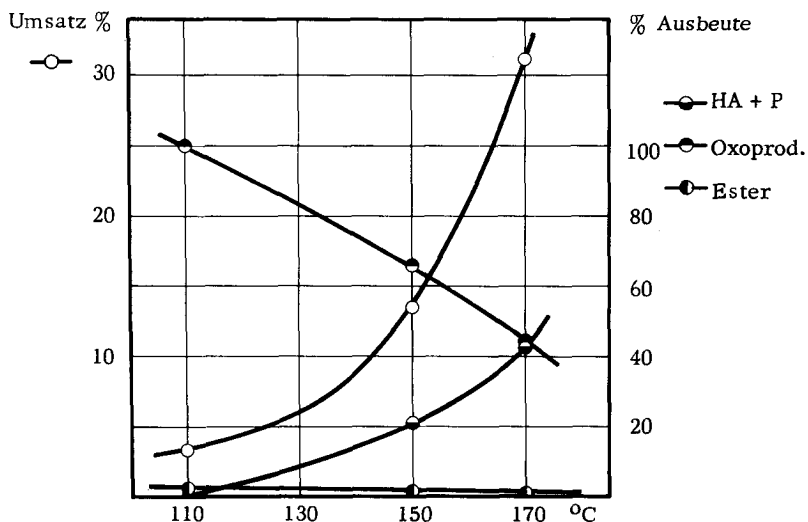
$$P = 200 \text{ atm}, \quad c = 1 \text{ Mol}\%, \quad H_2/CO = 5, \quad t = 5 \text{ Stunden.}$$

Die Resultate sind aus Tabelle 12 und Figur 12 ersichtlich.

Tabelle 12: Variation der Reaktionstemperatur

Versuch Nr.	121	109	117
<u>Einwaage:</u> MeOH mM	1042	1035	1033
DKOC mM	9.52	9.95	9.92
<u>Variable:</u> T °C	110	150	170
<u>Gasverbrauch:</u> NL	1.3	6.3	18.8
<u>Analysen:</u> mM			
Acetaldehyd	20.5	68.8	49.9
Ester	0.9	1.9	3.6
Aethanol	10.6	16.9	86.5
<u>Umsatz:</u> MeOH %			
nach CO ⁺⁺	3.3	12.7	31.2
nach NL	2.9	14.1	42.0
<u>Ausbeuten:</u> Mol%			
Ester	2.7	1.5	1.3
Acetaldehyd	62.0	54.2	16.0
Aethanol	36.6	13.3	27.7
Methan	-	10	10
HA+P	0	21.0	43.3

Aus der Darstellung geht hervor, dass die Reaktionstemperatur einen stark selektiven Einfluss auf die Oxosynthese ausübt. Die Summe der Oxoprodukte Acetaldehyd plus Aethanol fällt mit steigender Temperatur ab. Bei 110^o liegen praktisch quantitativ diese beiden Produkte vor: wir befinden uns im Bereich der reinen Oxosynthese. Höhere Temperaturen bedingen eine starke Zunahme der Bildung von Polymeren und höheren Alkoholen, die gesamthaft bei 170^o fast 50 % der Syntheseprodukte ausmachen. Die Aldehydausbeute wird entsprechend der erhöhten Hydrieraktivität des Katalysators bei höheren Temperaturen und der Polymerisation, respektive der Bildung höherer Alkohole mit steigender Temperatur kleiner.



Figur 12: Umsatz und Produktverteilung als Funktion der Reaktionstemperatur.

Die Esterausbeuten nehmen bei höheren Temperaturen ab, weil die verstärkte Hydrieraktivität in Form einer teilweisen Esterreduktion in Erscheinung tritt. Für den Verlauf der Synthese spielt diese Abhängigkeit allerdings eine geringe Rolle, da die Esterausbeuten sehr gering sind. Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet zeigt sich darin eine weitere Möglichkeit zur (sekundären) Unterdrückung der Carbonylierung durch Reduktion primär entstandener Säuren, respektive Ester.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (entsprechend auch der isochore Umsatz) steigt rasch an. Aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lässt sich berechnen, dass im Bereich von 110 bis 150° eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb durchschnittlich 7°, im Bereich von 150 bis 170° innerhalb etwa 12° stattfindet. Die k'_{max} -Werte wurden in der beschriebenen Weise berechnet. Ihre Größen sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen

T °C	$10^3 \cdot k'_{\max}$ min^{-1}
110	0.1
150	0.62
170	1.66

54 EINFLUSS DER KATALYSATORKONZENTRATION

Diese Versuche erwiesen sich als schlecht reproduzierbar, sodass keine abschließenden Aussagen gemacht werden können. Es scheint indessen, dass die Katalysatorkonzentration hauptsächlich die Reaktionsgeschwindigkeit und nur in zweiter Linie die Selektivität der Reaktion beeinflusst.

55 EINFLUSS DES GESAMTDRUCKES

Nachdem die Methanol-Oxosynthese gegenüber dem Partialdruckverhältnis in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine spezifische Stellung einnimmt, war es interessant, festzustellen, ob auch in Bezug auf die Druckabhängigkeit abweichende Resultate gegenüber der Olefin-Oxosynthese erhalten würden. Die Oxosynthese gilt als nur wenig druckabhängig.

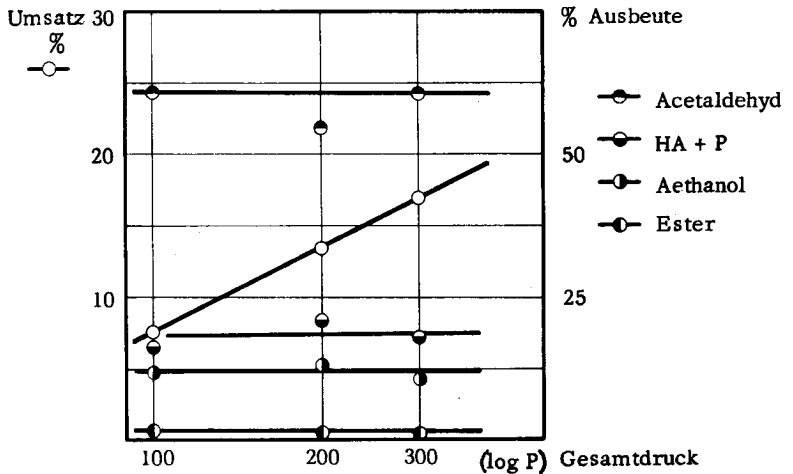
In unseren Versuchen betragen die Gesamtdrucke 100, 200 und 300 atm. Die konstanten Variablen hatten die Werte:

$$T = 150^{\circ}, \quad c = 1 \text{ Mol\%}, \quad H_2/CO = 5, \quad t = 5 \text{ Stunden.}$$

Die Resultate dieser gut reproduzierbaren Versuche sind in Tabelle 14 und Figur 13 dargestellt.

Tabelle 14: Variation des Gesamtdruckes

Versuch Nr.		111/13	109	114
<u>Einwaage:</u>	MeOH mM	1052	1035	1046
	DKOC mM	9.75	9.95	9.82
<u>Variable:</u>	P atm	100	200	300
<u>Gasverbrauch:</u>	NL	3.4	6.3	7.4
<u>Analysen:</u>	mM			
Acetaldehyd		46.6	68.8	99.6
Ester		1.5	1.9	1.6
Aethanol		8.9	16.9	18.2
<u>Umsatz:</u>	MeOH %			
nach Co ⁺⁺		7.7	12.7	17.2
nach NL		7.6	14.1	16.5
<u>Ausbeuten:</u>	Mol%			
Ester		1.9	1.5	1.0
Acetaldehyd		61.0	54.2	60.4
Aethanol		11.6	13.3	10.6
Methan		10	10	10
HA + P		15.5	21.0	18.0



Figur 13: Umsatz und Produktenverteilung als Funktion des Gesamtdruckes.

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor, dass die Reaktion beträchtlich druckabhängig ist. Der Umsatz nimmt linear mit dem Logarithmus des Gesamtdruckes zu. Der Druck hat keinerlei selektive Wirkung auf die Synthese. Für die quantitative Erfassung des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden in bekannter Weise die k'_{\max} -Werte berechnet.

Tabelle 15: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Gesamtdrucken.

P atm	$10^3 \cdot k'_{\max}$ min^{-1}
100	0.24
200	0.62
300	0.74

56 SYNTHESEVERSUCH MIT EISENPENTACARBONYL

Bis heute ist es nicht gelungen, in der Oxosynthese das Kobalt durch ein anderes Metall zu ersetzen. Da Eisencarbonyle mit Synthesegas ebenfalls Carbonylwasserstoffe zu bilden vermögen, wurde versucht, die Methanol-Oxosynthese mit dem leicht zugänglichen Eisenpentacarbonyl durchzuführen.

Eisenpentacarbonyl reagierte im Gegensatz zu Dikobaltoctacarbonyl bei Zimmertemperatur nicht mit Methanol. Erst nach längerer Zeit verschwand die Phasengrenze, wobei sich das Eisencarbonyl zersetzte.

Unter Oxobedingungen ($T = 150^{\circ}$, $P = 200 \text{ atm}$, $H_2/CO = 5$, $c = 2 \text{ Mol\%}$, $t = 5 \text{ Std.}$) kam die Reaktion nur schwer in Gang. Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit war etwa sechsmal kleiner als mit der äquimolaren Menge Kobalt. Nach der Reaktion (Umsatz 3.8 %) lag eine homogene, hellgrüne und stark luftempfindliche Lösung vor. Sie reagierte heftig mit Jod. Es ist anzunehmen, dass ein Carbonylkomplex gebildet worden war. Gab man Eis oder Wasser in die Lösung, so schied sich auch hier das Carbonyl ab. Beim Destillieren zerfiel der Komplex, Eisenpentacarbonyl destillierte unzersetzt in einer zweiten Phase. Die Endgase enthielten Methan.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Eisenpentacarbonyl eine Reaktion zwischen Methanol und Synthesegas kaum einzuleiten vermag.

57 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Um ein anschauliches Bild über den Verlauf der Reaktion von Methanol mit Synthesegas zu erhalten, sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden.

Die entstehenden Produkte entsprechen genau der aufgestellten Reaktionshypothese. Wie vorausgesagt, kann das Auftreten von homologen Aldehyden, respektive Alkoholen, nicht unterdrückt werden.

Die Selektivität der Oxosynthese wird durch das Partialdruckverhältnis und die Temperatur bestimmt. Das Gebiet der praktisch selektiven Oxosynthese umfasst bei Methanol den Partialdruckverhältnissbereich von etwa 2 bis 5. Die Temperatur muss möglichst tief, zum Beispiel 110° gewählt werden. Höhere Partialdruckverhältnisse fördern die Hydrierung und Polymerisation. Kohlenoxydreiche Gase bedingen eine zunehmende Carbonylierung. Die Temperatur ist begrenzt durch die Zersetzungstemperatur der Kobaltcarbonyle, die bei einem Partialdruckverhältnis von 5 bei 170° liegt. Im Gebiet des stabilen Katalysators bewirken hohe Temperaturen eine Verschlechterung der Selektivität durch Polymerenbildung.

6 SYNTHESEVERSUCHE MIT HÖHEREN ALKOHOLEN

Die in diesem Kapitel vorliegenden Versuche sollten zeigen, ob die Reaktion von Synthesegas und Kobaltkatalysatoren auf das Methanol beschränkt sei, oder ob es sich um eine allgemeine Reaktion der Alkohole handle. Es war zu erwarten, dass wichtige Schlüsse über den Reaktionsmechanismus gefunden werden könnten, wenn isomere Alkohole der Synthese zugeführt würden.

61 ARBEITSMETHODIK UND AUSGANGSPRODUKTE

Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu haben, wurden immer die gleichen Volumina der untersuchten Alkohole angesetzt. Dadurch sind Unterschiede, die auf der Gaslöslichkeit beruhen, praktisch ausgeschaltet.

Die Versuche wurden in derselben Apparatur wie die Methanolversuche durchgeführt.

Der Analysengang war im wesentlichen derselbe wie bei den Methanolversuchen. Das Reaktionsprodukt war aber nicht mehr hellrot und leichtflüssig, sondern viskos und tiefrot. Auf dem Autoklavenboden hatten sich oft feste Rückstände niedergeschlagen. Da die höheren Aldehyde und Alkohole nicht mehr wasserlöslich sind, musste in Methanol oder Äthanol als Lösungsmittel gearbeitet werden. Die Bestimmung der Aldehyde mit Hydroxylamin-chlorhydrat in wässriger Lösung erforderte eine verlängerte Reaktionszeit, da die Aldehyde zuerst ausfielen, bevor sie in die wasserlöslichen Oxime überführt wurden.

Die Gaschromatogramme mussten bei entsprechend erhöhten Temperaturen aufgenommen werden (108, 162^o). Zu ihrer Vereinfachung wurde zusätzlich mit einer Probe eine heterogene Hydrierung mit einem ADKINS-katalysator vorgenommen. Die Hydrierung der Lösung erfolgte in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Glaseinsatz. Als Katalysator wurden 0.5 g Kupfer-Chrom-Barium-katalysator (51) pro 10 ml Reaktionsprodukt verwendet, der - wie in Vorversuchen festgestellt wurde - Aldehyde bei 300^o quantitativ und isomerenfrei in Alkohole überführt. Bei Zimmertemperatur wurden 200 atm Wasserstoff aufgedrückt, bis 300^o aufgeheizt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Entspannen lag eine klare Lösung vor. Das Kobalt war in Form eines Spiegels abgeschieden, der Katalysator lag in reduzierter, pyroforer Form vor. Nach der Filtration wurde die Lösung gaschromatografiert.

Da die Isomerenverteilung der Produkte studiert werden sollte, mussten die Ausgangsprodukte sehr rein sein. Die meisten der verwendeten Substanzen waren Produkte der Firma FLUKA und trugen die Reinheitsbezeichnungen "puriss." oder "zur Analyse". Vor den Versuchen wurden sie frisch destilliert und ihre Reinheit gaschromatografisch überprüft.

62 DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden bei Bedingungen durchgeführt, die bei der Methanol-Oxosynthese eine selektive Oxosynthese ergeben hatten:

$T = 150^{\circ}$, $P = 200 \text{ atm}$, $c = 1 \text{ Mol\%}$, $H_2/CO = 5$, $t = 5 \text{ Std.}$

In Tabelle 16 sind die Resultate aller Versuche mit höheren Alkoholen zusammengestellt. Sie sind alle auf ein Mol Ausgangsprodukt umgerechnet.

Tabelle 16: Uebersicht über die Resultate der Oxosynthese höherer Alkohole

ALKOHOL	UMSATZ %	PRODUKTE			GESCHWINDIG- KEITSKONSTANTE $10^3 \cdot k'$
		Aldehyd %	Ester %	Rest %	
Methanol	23.0	65.0	1.1	33.9	0.87
Aethanol	9.3	12.7	0.3	87	0.32
Propanol n-	16.4	14.6	0.6	85	0.59
i-	1	-	-	-	0.01
Butanol n-	8.4	9.9	4.1	86	0.29
i-	7.7	6.4	2.2	91	0.26
s-	3.4	9.4	-	90	0.11
t-	78.3	32.8	1.1	66	4.25
Octanol n-	8.2	13.5	5.9	81	0.28

Der Vergleich der Ergebnisse der Oxosynthese von Methanol mit derjenigen höherer Alkohole zeigt augenfällig eine stark verschiedene Produktenverteilung. Während bei der Methanol-Oxosynthese der Aldehydanteil mit 65 % Anfall Hauptprodukt war, zeigten höhere Alkohole bloss noch etwa 10 % Aldehydausbeute und Hauptprodukte werden die Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Polymeren (in Tabelle 16 als Rest bezeichnet). Die Umsätze waren zu klein, als dass die Alkohole quantitativ hätten bestimmt werden können. Die geringe Aldehydausbeute beeinträchtigte die Genauigkeit der Analyse. Die Streuungen der Analysenwerte waren bedeutend grösser als bei der Methanol-Oxosynthese. Zudem ist zu bedenken, dass die molare Menge Ausgangsprodukt mit steigendem Molekulargewicht abnahm, da ja mit gleichbleibenden Volumina gearbeitet wurde.

Im Folgenden sind die Reaktionen der einzelnen Alkohole besprochen.

621 Die Oxosynthese mit Aethanol

Die Durchführung dieser Versuche ging im normalen Rahmen ohne Schwierigkeiten vor sich. Aus Tabelle 16 geht hervor, dass Aethanol etwa 2.6 mal langsamer reagiert als Methanol. Das alleinige Reaktionsprodukt war n-Propionaldehyd, respektive n-Propanol.

622 Die Oxosynthese mit Propanolen

Die beiden Propanole reagierten sehr unterschiedlich. n-Propanol ging die Oxosynthese relativ leicht ein. Alles Dikobaltoctacarbonyl wurde zur Komplexbildung verbraucht. Am Ende der Reaktion lag eine viskose, tiefrote Lösung vor. Die Durchführung der Analyse stellte keine weiteren Probleme. Die gaschromatografisch festgestellten Produkte waren n- und i-Butanol im Molverhältnis 4:1.

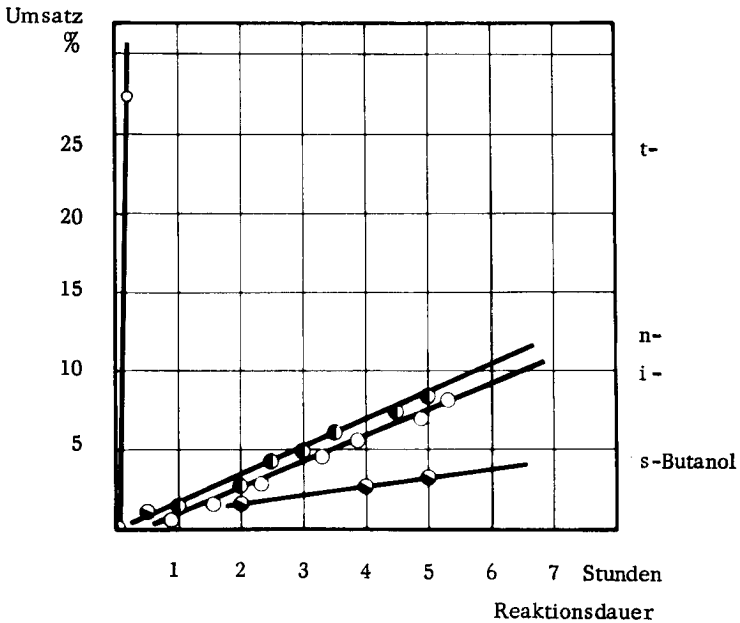
Unter den Bedingungen der Oxosynthese reagierte das i-Propanol praktisch nicht, wie an zwei parallelen Versuchen festgestellt werden konnte. Zwar trat beim Eintragen des Katalysators Dikobaltoctacarbonyl in das i-Propanol eine Gasentwicklung entsprechend der Basengleichung ein. Am Ende der Reaktion lag das Dikobaltoctacarbonyl wenigstens teilweise in gut ausgebildeten Kristallen in der dunklen Lösung vor. Während der Synthese ist also die Basengleichung rückgängig gemacht worden, der Alkohol-Carbonylkomplex wurde aber nur teilweise gebildet. Interessanterweise reagierte das Dikobaltoctacarbonyl nicht mehr mit dem Reaktionsgemisch, obschon dieses noch freien Alkohol enthielt. Zur Aufarbeitung wurde das Dikobaltoctacarbonyl abgetrennt und daraufhin normal weiter analysiert. Aus den gaschromatografischen Analysen ging die spurenweise Bildung von n- und i-Butanol hervor.

623 Die Oxosynthese mit isomeren Butanolen

Die Versuche mit den isomeren Butanolen sind sowohl in Bezug auf die Kinetik wie auf die Produktenverteilung der Alkohol-Oxosynthese ausserordentlich aufschlussreich. Aus ihnen lassen sich die allgemeinen Gesetze weitgehend ableiten.

Kinetik: Das auffallendste Merkmal ist die aussergewöhnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit des t-Butanols, das 14.7 mal schneller reagierte als n-Butanol.

Nach den Versuchen mit *i*-Propanol war dieses Verhalten überraschend. Es erlaubt, ohne weiteres auszusagen, dass es sich hier nicht um eine Alkohol-Oxosynthese handeln kann. Hier vollzieht sich die Olefin-Oxosynthese des Isobutylens, das durch spontane oder katalytische Dehydratation des *t*-Alkohols entstanden ist. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von *n*- und *i*-Butanol sind wenig verschieden. *s*-Butanol reagierte wesentlich langsamer. In Figur 14 sind die Umsätze der isomeren Butanole als Funktion der Reaktionsdauer dargestellt.



Figur 14: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes isomerer Butanole

Aus dieser Figur geht drastisch die unverhältnismässig stark vergrösserte Reaktionsgeschwindigkeit des *t*-Butanols hervor.

Zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit höherer Alkohole wurde mit einem mittleren k' -Wert gearbeitet, der sich auf ein Zeitintervall von 5 Stunden bezog. In Tabelle 17 sind diese Werte für die isomeren Butanole eingetragen.

Tabelle 17: Die mittleren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten isomerer Butanole

Butanol n-	$10^3 \cdot \bar{k}'$ (min ⁻¹) =	0.29
i -		0.25
s-		0.11
t-		4.25

Produktenverteilung: Die Oxoprodukte der Butanol-Oxosynthese sind die C₅-Aldehyde, respektive die Pentanole. Von den acht isomeren Pentanolen fallen zum vornherein vier ausser Betracht, da die Oxosynthese nur primäre Alkohole zu bilden vermag. Die vier möglichen Isomeren sind Pentanol-1, i-Pentanol-1, 2-methyl-Butanol-1 und Neopentylalkohol. Zum gaschromatografischen Studium der Syntheseprodukte musste eine heterogene Hydrierung wie beschrieben vorgenommen werden.

n-Butanol lieferte als Syntheseprodukte nach der Hydrierung n-Pentanol und 2-methyl-Butanol-1. Aus i-Butanol entstand isomerenfrei i-Pentanol-1. s-Butanol ergab n-Pentanol und in Spuren i-Pentanol-1.

Für diese drei Alkohole ist das Verhältnis Ester/Aldehyd ähnlich und verschieden von demjenigen von t-Butanol.

t-Butanol: Dieser Alkohol reagierte nur langsam mit Dikobaltoctacarbonyl. Beim Aufheizen trat die Reaktion bei 150⁰ ein und nahm anfänglich einen stürmischen Verlauf, sodass zeitweise eine Ueberhitzung nicht zu vermeiden war. Nach 2 1/2 Stunden war die Reaktion langsam geworden, sodass sie abgebrochen wurde. Der Autoklav enthielt zwei Schichten: eine wässrige Schicht von 8.0 ml und eine ölige Schicht von 52 ml. Die aus dem Umsatz berechnete Wassermenge müsste 7.3 ml betragen. Daraus ist zu schliessen, dass das t-Butanol annähernd quantitativ dehydratisiert worden ist. Der theoretische Wert würde dabei 9.3 ml betragen. Die Differenz ist in der schwer schätzbaren Löslichkeit für Wasser des Reaktionsproduktes zu suchen. Die wässrige Phase war klar, hellrot und enthielt Kobalt. Das Oel war dunkelrot, viskos. Mit Wasser oder Eis konnte darin nur eine Trübung, aber keine Abscheidung von Dikobaltoctacarbonyl erreicht werden. Das Verhältnis von Ester- zu Aldehydausbeute zeigt ein ganz anderes Bild als bei den drei andern Butanolen. Die Aldehydausbeute ist bedeutend vergrössert, der Esteranteil viel kleiner. Auch daraus ist ersichtlich, dass es sich hier um eine andere Reaktion, eben um eine Olefin-Oxosynthese handeln muss.

Nach dem Hydrieren des Syntheseproduktes konnte als einziges Produkt i-Pentanol-1 gefunden werden. Dieser Alkohol ist auch das Hauptprodukt der Isobutylen-Oxosynthese, bei der zusätzlich noch 4 % Neopentylalkohol gefunden werden konnten (53). In unserem Synthesegemisch konnte diese Komponente nicht identifiziert werden.

Als Ergebnis dieser Versuche mit isomeren Alkoholen sind die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Verteilung der isomeren Produkte zu beachten, die in Kapitel 7, Reaktionsmechanismen, noch einmal aufgegriffen werden. Wichtig ist ferner der Beweis, dass t-Butanol keine Alkohol-Oxosynthese eingeht, sondern quantitativ zu Isobutylen dehydratisiert wird, welches dann die Oxoreaktion eingeht. Interessant beim Vergleich der beiden Reaktionstypen sind die stark unterschiedlichen Ester/Aldehyd-Verhältnisse.

624 Die Oxosynthese mit n-Octanol

Für diesen Alkohol, der das Verhalten der höheren Glieder der Alkoholreihe unter den Bedingungen der Oxosynthese zeigen sollte, wurden nur der Umsatz, die Ester- und Aldehydausbeute, die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Produktenverteilung bestimmt. Die Resultate sind aus Tabelle 16 zu ersehen.

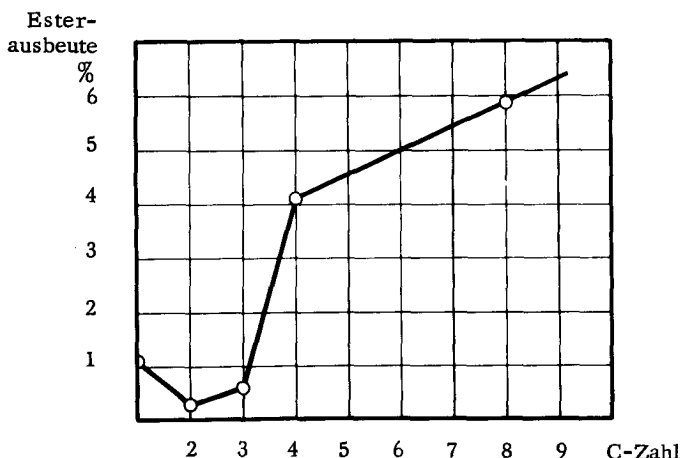
63 DAS VERHALTEN HOMOLOGER N-ALKOHOLE BEI DER ALKOHOL-OXOSYNTHESE

Die bisherigen Arbeiten mit höheren Alkoholen haben den Einfluss der Isomerieverhältnisse bei gleicher C-Zahl dargelegt. Es wird daraus klar, dass Alkohole verschiedener C-Zahl nur bei gleicher Konfiguration verglichen werden können. Aus Tabelle 16 ist ersichtlich, dass der Vergleich der homologen n-Alkohole bezüglich der Selektivität und der Kinetik interessante Feststellungen erlaubt.

631 Selektivität

Es ist auffallend, dass das Verhältnis von Carbonylierung und Oxosynthese von der C-Zahl abhängt. Bei höheren Alkoholen tritt die Carbonylierung leichter ein. Die

Kurve durchläuft ein Minimum der Carbonylierungsausbeute bei Aethanol und Propanol. Dies deutet an, dass es sich bei diesem Phänomen um eine charakteristische Eigenschaft der Synthese und nicht nur um einen Effekt der partiellen Löslichkeit von Wasserstoff und Kohlenoxyd in den Edukten handelt. In Figur 15 sind die Carbonylierungsausbeuten als Funktion der C-Zahl eingetragen.

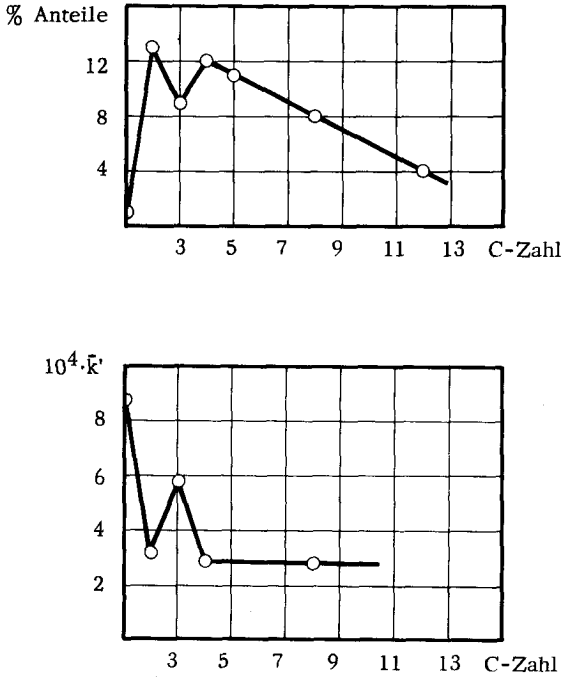


Figur 15: Die Carbonylierungsausbeute in Abhängigkeit der C-Zahl bei n-Alkoholen

632 Kinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit der n-Alkohole ist in charakteristischer Art von der C-Zahl abhängig. Während Methanol und n-Propanol rasch reagieren, lässt sich Aethanol nur langsam umsetzen. Höhere als C₃-Alkohole reagieren praktisch gleich schnell.

Es fallen nun gewisse Zusammenhänge mit der FISCHER-TROPSCH-Synthese auf. Die Alkoholfraktion dieser Synthese, speziell ihrer alkoholbildenden Abar-ten Synol (Oxyl)- und Eisennitridsynthese, enthält minimale Anteile an Methanol, als Hauptprodukt Aethanol, viel n-Propanol und abnehmende Mengen höherer meist n-Alkohole. Nach den Erkenntnissen der Alkohol-Oxosynthese kann man diese Verteilung erklären. Man muss annehmen, dass die Alkohole der FISCHER-TROPSCH-Synthese nach einem oxosyntheseähnlichen Prozess aus primär gebildetem Methanol aufgebaut



Figur 16: Zusammenhang zwischen der Produktenverteilung der Synol (Oxyl)-Synthese und der Reaktionsgeschwindigkeit der n-Alkohol-Oxosynthese.

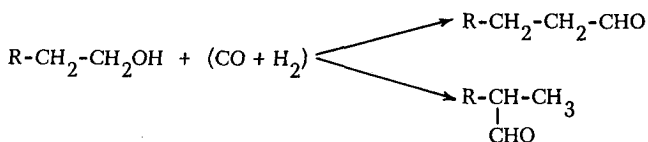
Oben: Produkteverteilung Unten: mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten

werden. Neuere Ansichten über den Mechanismus der FISCHER-TROPSCH-Synthese postulieren tatsächlich methanol-(formaldehyd)-ähnliche Adsorptionskomplexe. Dieses Primärprodukt reagiert rasch nach dem Mechanismus der Alkohol-Oxosynthese zu Aethanol, das nur sehr langsam zu Propanol weiterreagiert und sich so im Endprodukt anreichert. Die Verteilung der höheren Alkohole lässt sich nach dieser Ansicht ebenfalls zwanglos erklären.

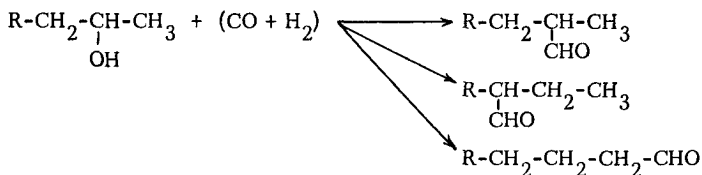
7 REAKTIONSMCHANISMEN

In diesem Kapitel werden zuerst die Anhaltspunkte aufgezeigt, die zur Klärung des Reaktionsmechanismus dienen. Daraufhin wird versucht, sie nach allgemeinen Gesichtspunkten zu einem geschlossenen System zu ordnen.

Es hat sich gezeigt, dass sowohl die Gerüstisomerie wie die Isomerie in Bezug auf die OH-Gruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen Einfluss haben (Oxosynthese mit isomeren Butanolen). Der Effekt der Gerüstisomerie ist klein. Während der Synthese sind keine Gerüstisomerisierungen beobachtet worden. Die Isomerie in Bezug auf die OH-Gruppe ist für die Kinetik und die Produktenverteilung von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine starke Abnahme von den primären zu den sekundären Alkoholen, also entgegen der Dehydratationsleichtigkeit, festzustellen. Tertiäre Alkohole spalten unter Synthesebedingungen quantitativ Wasser ab. Die entstehenden Olefine gehen eine normale Oxosynthese ein. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit sekundärer Alkohole, verstärkt durch den Einfluss der Gerüstisomerie, ist verantwortlich, dass i-Propanol die Oxosynthese praktisch nicht mehr einzugehen vermag. Die Produktenverteilung leitet sich von einem einfachen Schema ab. Die Alkohol-Oxosynthese liefert zwei oder drei isomere Aldehyde. Die Formylgruppe -CHO wird entweder an das C-Atom des Ausgangsalkohols, das die OH-Gruppe trägt, oder an ein benachbartes C-Atom angelagert. Primäre Alkohole liefern den nächsthöheren n-Aldehyd oder das α -methylverzweigte Isomere.

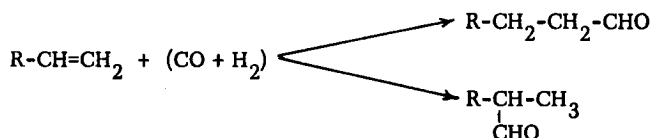


Sekundäre Alkohole vermögen drei Isomeren zu bilden.



Beim Studium dieser Verhältnisse müssen Parallelen zur Olefin-Oxosynthese auf-
fallen, deren interessierende Eigenschaften kurz behandelt werden sollen.

Die Stellung der Doppelbindung hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen grossen Einfluss. Olefine mit endständiger Doppelbindung gehen die Oxosynthese viel rascher ein, als Olefine, deren Doppelbindung im Innern des Moleküls sitzt (46). Die Konfiguration des Olefingerrüsts und speziell an der Doppelbindung hat ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Isomerenverteilung der Olefin-Oxosynthese hat man sich vereinfachend so zu denken, dass die Formylgruppe an beiden C-Atomen der Doppelbindung angehängt werden können. Olefine mit endständiger Doppelbindung liefern demnach n-Aldehyde und das α -methylverzweigte Isomere.

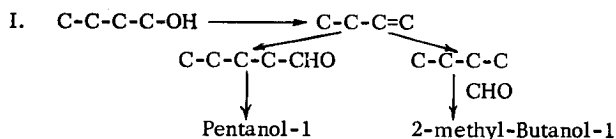


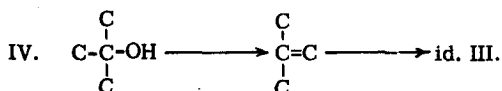
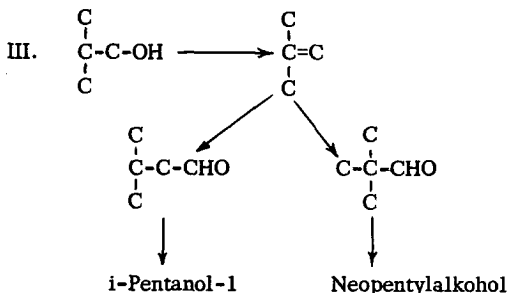
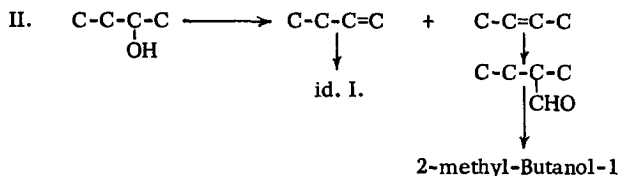
Die kinetischen und die Eigenschaften bezüglich der Produktenverteilung der Alkohol-Oxosynthese decken sich nun mit den Eigenschaften der Oxosynthese derjenigen Olefine, die aus ihnen durch Dehydratation erhalten werden könnten. Primäre Alkohole sind vergleichbar mit endständigen Olefinen, sekundäre Alkohole mit Olefinen, die ihre Doppelbindung im Innern des Moleküls haben.

primäre Alkohole	... endständige Olefine, reagieren rasch
sekundäre Alkohole	... interne Olefine, reagieren langsam
tertiäre Alkohole	... Dehydratation, Olefin-Oxosynthese

Am Beispiel der Oxosynthese mit den isomeren Butanolen wurde dieser Mechanismus überprüft und Uebereinstimmung mit der Theorie gefunden. Einzig s-Butanol lieferte in Spuren ein Produkt, i-Pentanol-1, das nicht ins Schema passt. Dieses Produkt hat eine bisher nie beobachtete Isomerisierung am Gerüst erfahren.

Die theoretisch zu erwartenden Produkte sind im folgenden zusammengestellt.





Auf Grund der vorliegenden Resultate kann nur wenig über die Zwischenverbindungen der Alkohol-Oxosynthese ausgesagt werden.

Unter Synthesebedingungen besteht ein Dikobaltoctacarbonyl-Alkohol-Komplex (siehe 38), dessen Konstitution nicht bekannt ist. An diesen Komplex muss nun Wasserstoff angelagert werden, eine Reaktion, die nur schwer vor sich geht. Andererseits muss der Komplex noch so umgelagert werden, dass die beobachtete Isomerenverteilung entstehen kann. Da die Produktenverteilung und die Reaktionsgeschwindigkeiten analog den entsprechenden Olefinen erfolgen, kann man sich vorstellen, dass vorübergehend Olefinkomplexe auftreten, die - nach Anlagerung von komplex-eigenem Kohlenoxyd und Wasserstoff - rasch in die Aldehyde und den carbonylischen Rest zerfallen.

Aus praktischen und theoretischen Gründen wäre ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxosynthese mit Alkoholen und Olefinen von Interesse. Aus der Literatur können keine Vergleichswerte für die Olefin-Oxosynthese entnommen werden, weil immer in Lösungsmitteln gearbeitet wurde. Der Ver-

such mit Cyclohexen in unverdünnter Lösung eine Oxosynthese bei den gewohnten Bedingungen durchzuführen, scheiterte, indem er zu stürmisch verlief, als dass quantitative Aussagen gemacht werden könnten. Das Reaktionsprodukt enthielt praktisch keine freien Aldehyde. Der Umsatz war quantitativ.

Der Oxo-Versuch mit t-Butanol hat unerwarteterweise doch eine brauchbare Vergleichsmöglichkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten gebracht. Für den Alkohol und das Olefin muss gleiche Konfiguration vorliegen: es sind also i-Butanol und i-Butylen zu vergleichen. Das Olefin reagierte 16,5 mal schneller als der Alkohol. Da in der Technik bereits die normale Oxosynthese als langsame Reaktion gilt, wird durch diesen Vergleich die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohol-Oxosynthese hervorgehoben.

8 ZUSAMMENFASSUNG

1. Die in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Alkoholen mit Kohlenoxyd/Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren wurden nach ihren gemeinsamen Merkmalen gesichtet und daraus die Reaktionshypothese aufgestellt, es handle sich bei der Gesamtreaktion um drei parallel verlaufende Teilreaktionen: eine Carbonylierung der Alkohole zu den nächsthöheren Säuren, eine Reaktion, die aus Alkoholen die nächsthöheren Aldehyde bildet und als dritte Reaktion eine Kohlenwasserstoffbildung.
2. Auf Grund dieser Arbeitshypothese konnten Bedingungen gefunden werden, mit denen es gelang, die Carbonylierung quantitativ zu unterdrücken.
3. Die Produkte der aldehydbildenden Reaktion, die Art der katalysierenden Komplexe und die eingehaltenen Reaktionsbedingungen gestatten es, diese Reaktion als einen neuen Reaktionstyp, eine "Alkohol-Oxosynthese" anzusprechen.
4. Die Kenntnis der Chemie der Kobaltcarbonyle spielt für die beschriebene Synthese eine grosse Rolle. Einige wichtige Reaktionen, so die Bildung von Dikobaltoctacarbonyl und der Zerfall von Kobaltdihydrogencarbonyl, wurden studiert. Als wich-

tigstes Ergebnis im Zusammenhang mit der Alkohol-Oxosynthese ist zu erwähnen, dass Kobalhydrogencarbonyl bei Normalbedingungen mit stöchiometrischen Mengen Methanol zu Oxoprodukten umgesetzt werden kann.

5. Am Beispiel des Methanols wurde der Einfluss der Reaktionsvariablen (Versuchsdauer, Reaktionstemperatur, Katalysatorkonzentration, Gesamtdruck und Partialdruckverhältnis) auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktenverteilung in Grenzen, in denen das Kobalt quantitativ in carbonylischer Form vorlag, untersucht. Das Partialdruckverhältnis und die Reaktionstemperatur beeinflussen stark die Selektivität der Synthese. So ist es möglich, durch Variation des Partialdruckverhältnisses von 5 bis 0.2 die Carbonylierung von 1 auf 36 % des Umsatzes anwachsen zu lassen. Die Temperatur beeinflusst auch die Hydrierung und Polymerisation des Primärproduktes Acetaldehyd.

6. Die höheren Alkohole lassen sich, wenn auch bedeutend langsamer als Methanol, ebenfalls der Oxosynthese unterwerfen. Die kinetischen Daten und die Produktenverteilung isomerer Alkohole sind für den Reaktionsmechanismus sehr aufschlussreich.

7. Die C-Zahl der n-Alkohole beeinflusst die Kinetik und die Selektivität der Synthese. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in charakteristischer Art von ihr ab. Ein Zusammenhang mit der Synol (Oxyl)-Synthese wurde hervorgehoben. Bei gleichbleibendem Partialdruckverhältnis nimmt die Carbonylierungsausbeute mit steigender C-Zahl zu. In beiden Eigenschaften nehmen die Anfangsglieder der Reihe eine Ausnahmestellung ein.

8. Die Isomerieverhältnisse bezüglich der OH-Gruppe haben entscheidenden Einfluss auf die Synthese. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von den primären zu den sekundären Alkoholen ab. Tertiäre Alkohole spalten quantitativ Wasser ab. Die entstehenden Olefine gehen hierauf die normale Olefin-Oxosynthese ein.

9. Es bestehen sowohl für die Reaktionsgeschwindigkeit wie die Produktenverteilung Parallelen zwischen der Oxosynthese der Alkohole und der Oxosynthese derjenigen Olefine, die man sich durch Dehydratation daraus gebildet denken kann. So sind primäre Alkohole mit Olefinen mit endständiger Doppelbindung, sekundäre Alkohole mit Olefinen, die ihre Doppelbindung im Innern des Moleküls haben, vergleichbar.

10. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohol-Oxosynthese ist etwa 15 mal kleiner als diejenige des entsprechenden Olefins.

9 LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

- (1) K.H.Ziesecke: Brennstoffchemie 33, 385 (1952)
- (2) H.Wietzel: DBP 843 846, DBP 867 849 (BASF)
- (3) J.Berty, L.Markø, D.Kallo: Chem. Techn. 8, 260 (1956)
- (4) W.Hieber: Z. anorg. allg. Chem. 249, 26 (1942)
- (5) I.Wender, R.A.Friedel, M.Orchin: J.Amer.chem.Soc. 71, 4160 (1949)
- (6) I.Wender, R.Levin, M.Orchin: Science 113, 206 (51)
- (7) I.Wender, H.Greensfield, M.Orchin: J.Amer.chem.Soc. 73, 2656 (1951)
- (8) I.Wender, H.Greensfield, S.Metlin, M.Orchin:
J.Amer.chem.Soc. 74, 4079 (1952)
- (9) P.H.Emmett: Catalysis V, 84 (New York 1957)
- (10) I.Wender, M.Orchin, H.Storch: J.Amer.chem.Soc. 72, 4842 (1950)
- (11) P.H.Emmett: Catalysis V, 79 (New York 1957)
- (12) J.W.Cable, R.S.Nyholm, R.K.Sheline: J.Amer.chem.Soc. 76, 3373 (1954)
- (13) R.A.Friedel, I.Wender, S.L.Shuffler, H.W.Sternberg:
J.Amer.chem.Soc. 77, 3951 (1955)
- (14) E.F.Edgell, C.Gallup: J.Amer.chem.Soc. 77, 5762 (1955)
- (15) E.F.Edgell, C.Magee, C.Gallup: J.Amer.chem.Soc. 78, 4185 (1956)
- (16) E.F.Edgell, C.Gallup: J.Amer.chem.Soc. 78, 4188 (1956)
- (17) W.Hieber, H.Schulten: Z.anorg.allg.Chem. 232, 29 (1937)
- (18) I.Wender, H.W.Sternberg, M.Orchin: J.Amer.chem.Soc. 74, 1216 (1952)
- (19) F.Asinger, O.Berg: Ber.deutsch.chem.Ges. 88, 445 (1955)
- (20) I.Goldfarb, M.Orchin: Advances in Catalysis IX, 609 (1957)
- (21) W.Hieber, H.Schulten: Z.anorg.allg.Chem. 243, 145 (1940)
- (22) W.Reppe, H.Schlenk: DRP 753 618 (BASF)
- (23) I.Wender, H.Greensfield, M.Orchin: J.Amer.chem.Soc. 73, 2656 (1951)
- (24) M.Orchin: Advances in Catalysis V, 409 (1953)
- (25) H.W.Sternberg, H.Greensfield, R.Friedel, J.Wotiz,
I.Wender: J.Amer.chem.Soc. 76, 1457 (1954)
- (26) I.Wender, H.W.Sternberg, M.Orchin: J.Amer.chem.Soc. 75, 3041 (1953)
- (27) F.Hein: Ber.deutsch.chem.Ges. 62, 1151 (1929)
- (28) W.Hieber, H.Vetter: Z.anorg.allg.Chem. 212, 145 (1933)
- (29) W.Hieber, H.Schulten: Z.anorg.allg.Chem. 232, 17 (1937)

- (30) H.W.Sternberg, I.Wender, R.Friedel, M.Orchin:
J.Amer.chem.Soc. 75, 2717 (1953)
- (31) P.Gilmont, A.Blanchard: J.Amer.chem.Soc. 58, 2160 (1936),
Inorg.Synth. 2, 238 (1946)
- (32) I.Wender, H.W.Sternberg: Advances in Catalysis IX, 594 (1957)
- (33) H.W.Sternberg, R.Markby, I.Wender:
J.Amer.chem.Soc. 79, 6116 (1957)
- (34) H.W.Sternberg, I.Wender, M.Orchin: Anal.Chem. 24, 174 (1952)
- (35) H.W.Sternberg, H.Greenfield, J.Wotiz, I.Wender,
R.Markby: J.Amer.chem.Soc. 78, 120 (1956)
- (36) H.Greenfield, I.Wender, J.Wotiz: J.org.Chem. 21, 875 (1956)
- (37) I.Wender, S.Metlin, S.Ergun, H.Sternberg,
H.Greenfield: J.Amer.chem.Soc. 78, 5401 (1956)
- (38) I.Wender, H.Greenfield, S.Metlin, M.Orchin:
J.Amer.chem.Soc. 74, 4079 (1952)
- (39) M.Orchin, L.Kirch, I.Goldfarb: J.Amer.chem.Soc. 78, 5450 (1956)
- (40) D.T.A.Towend, L.D.Blatt: Proc.Roy.Soc. (London) 134A, 502 (1931)
- (41) A.Martin: Chemistry and Industry 1954, 1536
- (42) G.Natta, R.Ercoli: Chim.e Ind. (Milano) 34, 503 (1952)
- (43) G.Natta, R.Ercoli, S.Castellano, P.H. Barbieri:
J.Amer.chem.Soc. 76, 4049 (1954)
- (44) G.Natta, Brennstoffchemie 36, 176 (1955)
- (45) I.Wender, S.Metlin, H.W.Sternberg, S.Ergun,
H.Greenfield: J.Amer.chem.Soc. 78, 4520 (1956)
- (46) I.Wender, H.Sternberg: Advances in Catalysis IX, 594 (1957)
- (47) H.Ulich, W.Jost: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie,
Darmstadt (1956) S. 215
- (48) J.Mitchell, D.M.Smith: Analyt.Chem. 22, 746, 750 (1950)
- (49) W.M.D.Bryant, D.M.Smith: J.Amer.chem.Soc. 57, 57 (1935)
- (50) G.Schwarzenbach: Die koplexometrische Titration, 2. Aufl. 1956, S.73
- (51) K.E.Füger: Diss. ETH (1958)
- (52) Handbook of Chemistry and Physics, 37. Aufl. (1955)
- (53) I.Wender: Petroleum Refiner 35 (Nr. 12), 197 (1956)

LEBENS LAUF

Ich wurde am 3. Februar 1931 in Bern geboren. Die Primar- und Sekundarschule besuchte ich in Attiswil und Wiedlisbach (BE). 1944 trat ich in die Realabteilung der Kantonsschule Solothurn ein, wo ich im Herbst 1950 die Matura Typ C bestand. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach einjähriger Abwesenheit infolge Militärdienst konnte ich im Sommer 1955 als Ingenieur-Chemiker abschliessen. Im Herbst 1955 begann ich am Technisch-chemischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Arbeit. Während zweier Jahre war ich als Vorlesungsassistent angestellt.

Zürich, im Januar 1959