

197. C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur.**Die Aktivität der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Nickel-Katalysatoren. Der Einfluß des Sauerstoffes auf den Nickel-Katalysator.**

(4. Mitteilung¹⁾, aus dem Labor. von Krämer & Flammer, Heilbronn.]
(Eingegangen am 27. April 1921.)

Vor längerer Zeit habe ich über vergleichende Versuche berichtet, die sich mit der katalytischen Wirkung verschiedener Nickel-Katalysatoren beschäftigten. Damals hatte ich bei 310° und bei 450° mit Wasserstoff reduzierte Nickel-Katalysatoren auf ihre Fähigkeit, Wasserstoff auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen, geprüft und gefunden, daß bei 310° hergestellte Katalysatoren die bei 450° gewonnenen übertrafen, wenn beide ohne Träger hergestellt waren. Aus meinen Arbeiten ist ferner zu entnehmen, daß zwischen Katalysatoren, die sofort nach der Herstellung verwendet wurden und solchen, die eine Zeitlang ohne schützendes Gas aufbewahrt wurden, ein wesentlicher Unterschied in der Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen, nicht besteht.

Da mir, trotz der außerordentlich vielen Versuche, die ich mit bei verschiedenen Temperaturen reduzierten Katalysatoren ausführte, ein besonderer Einfluß der Luft nicht aufgefallen war, überraschte mich die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁾, in welcher die Behauptung aufgestellt wurde, daß bei 350—360° 3 Stdn. mit Wasserstoff behandelter Nickel-Katalysator eine Übertragungsfähigkeit für Wasserstoff nicht mehr besitzt, eine solche vielmehr erst nach einer Aktivierung mit sauerstoff-haltigen Gasen erhält.

Die durch Versuche gestützte Behauptung von Willstätter und Waldschmidt-Leitz, daß eine Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen durch metallisches Nickel nicht bewirkt werden kann, würde, ihre Richtigkeit vorausgesetzt, das seit langen Jahren strittige Problem der katalytischen Fethärtung lösen.

Zur Herstellung ihrer Katalysatoren gehen Willstätter und Waldschmidt-Leitz vom Nickeloxalat aus, das sie nach dem Verglühen zum Oxyd bei verschiedenen Temperaturen reduzieren. Beim Vergleich der bei 200—220°, 300° und 350—360° im Wasserstoff-Strom

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 49, 55 [1916]; 49, 1868 [1916]; 50, 305 [1917].

²⁾ B. 54, 113 [1921].

reduzierten Katalysatoren finden sie völlige Inaktivität des bei 350—360° hergestellten, während von den bei 200—220° und 300° gewonnenen 0.2 g bei 60° 35 ccm Wasserstoff in der Stunde auf zimtsaures Natrium in wäßriger Lösung übertragen wird. Das bei 350—360° gewonnene inaktive Nickel wird durch Behandeln mit Sauerstoff oder Luft aktiviert und überträgt dann 15 bzw. 25 ccm Wasserstoff.

Jedem, der öfters mit Nickel-Katalysatoren bei Zimmertemperatur gearbeitet hat, fällt es auf, daß Willstätter und Waldschmidt-Leitz zur Prüfung der Wirksamkeit ihrer Nickel-Katalysatoren eine Temperatur von 60° benötigten. Die üblichen Katalysatoren, wie sie z. B. ich beschrieben und seit Jahren verwendet habe, sind vollaus genügend aktiv, um eine einwandfreie Kontrolle bei Zimmertemperatur zu ermöglichen. Auffallenderweise übertreffen sie auch, bei 18—20° verwendet, die Katalysatoren von Willstätter und Waldschmidt-Leitz bei weitem, obwohl diese bei 60° geprüft wurden.

Da ich, wie oben erwähnt, trotz zahlreicher Versuche, die von Willstätter und Waldschmidt-Leitz gemachten Erfahrungen über die Inaktivität des bei höheren Temperaturen reduzierten Nickels nicht bestätigen konnte, habe ich erneut darüber Versuche angestellt und berichte in Folgendem über die Resultate.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Katalysatoren verwendete ich das schon seit Jahren von mir herangezogene basische Nickelcarbonat, nachdem sich ein aus dem Oxalat hergestellter Katalysator zwar überlegen dem von Willstätter und Waldschmidt-Leitz bereiteten, aber dem Carbonat-Katalysator ziemlich unterlegen gezeigt hätte. Ich halte es für nötig, zu solchen vergleichenden Versuchen normal wirksame Katalysatoren zu nehmen, damit nicht durch wenig wirksame Katalysatoren Zustände hervorgerufen werden, die einen Einfluß auf die Resultate ausüben können.

Das inaktive elementare Nickel stellen Willstätter und Waldschmidt-Leitz durch 3-stündiges Erhitzen des aus dem Oxalat gewonnenen Oxyds im Wasserstoff-Strom bei 350—360° her, lassen es im Wasserstoff-Strom erkalten, verdrängen diesen durch Kohlendioxyd, wägen und füllen im Kohlendioxyd-Strom in die Schüttelbirne.

Um bei der Herstellung der Nickel-Katalysatoren alle Fehler auszuschalten, die beim Umfüllen aus dem Reduktionsrohr, beim Wägen und Einfüllen in die Schüttelapparatur entstehen können, ferner um die Wirkung des Kohlendioxyds und die, durch eventuelle geringe Verunreinigungen dieses Gases hervorgerufenen Beeinflussungen zu vermeiden, habe ich die Reduktion des Überträgers und dessen Prüfung in dem gleichen Gefäß vorgenommen; zu

diesem Zweck eignet sich die seinerzeit von mir beschriebene¹⁾ und skizzierte »Schüttelente« in besonderem Maße.

In dieser Ente wurde das basische Nickelcarbonat bei der gewünschten Temperatur reduziert, nach 3-stündiger Behandlung im Wasserstoff-Strom erkälten gelassen und sofort für die Versuche verwendet. Bei der Reduktion wurde immer soviel basisches Carbonat in die Ente gegeben, daß für den Versuch 3 g fertiger Katalysator zur Verfügung stand; dies ließ sich nach einigen Versuchen bei Verwendung des gleichen Carbonats leicht erreichen. Nach der Reduktion wurde die Ente mit der Gasbürette verbunden, 20 ccm Wasser eingesaugt und im Wasserstoff-Strom geschüttelt. Nachher wurden 20 ccm einer Lösung von zimtsaurem Natrium (entsprechend 1.2g Zimtsäure) in gleicher Weise in die Ente gebracht und die Wasserstoff-Aufnahme festgestellt.

I. Aktivität des bei 350–360° hergestellten Katalysators.

Nr.	Katalysator g	verbraucher Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
		1'	2'	3'	4'	5'
1	3	20	45	70	96	127
2	3	22	46	68	97	126
3	3	19	39	66	91	124
4	3	19	38	64	90	120

II. Aktivität des bei 300° hergestellten Katalysators.

Nr.	Katalysator g	verbraucher Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
		1'	2'	3'	4'	5'
1	3	26	58	88	114	139
2	3	24	55	83	110	138
3	3	25	57	84	109	131

III. Aktivität des bei 210° hergestellten Katalysators.

Nr.	Katalysator g	verbraucher Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
		1'	2'	3'	4'	5'
1	3	15	31	45	59	72
2	3	14	30	43	58	70
3	3	16	31	46	59	69

¹⁾ B. 50, 307 [1917].

Aus obigen Tabellen ergibt sich, daß der bei 350—360° hergestellte Nickel-Katalysator im Gegensatz zu dem von Willstätter und Waldschmidt-Leitz erhaltenen eine gute Aktivität besitzt und von dem bei 300° gewonnenen nur wenig übertroffen wird. Ein Katalysator jedoch, der bei tieferen Temperaturen reduziert wurde, war wesentlich geringer aktiv.

Willstätter und Waldschmidt-Leitz¹⁾ finden ferner, daß der inaktive, bei 350—360° erhaltene Nickel-Katalysator durch Behandeln mit Sauerstoff aktiviert wird und dann ungefähr die gleiche Aktivität aufweist, wie ein bei niederen Temperaturen reduzierter.

Auch hierüber habe ich erneut Versuche angestellt, weil nach früheren Erfahrungen ein aktiver Katalysator durch Schütteln im Sauerstoff seine Aktivität völlig verliert und bei Zimmertemperatur keinen Wasserstoff auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen vermag

Ich habe nun gefunden, daß der bei 350—360° reduzierte Nickel-Katalysator durch Schütteln mit Sauerstoff bei 18—20° ziemliche Mengen davon aufnimmt und in der nachfolgenden Prüfung auf Aktivität sich als völlig inaktiv erweist. Erhitzt man jedoch den mit Sauerstoff behandelten Katalysator — vor der Prüfung auf Aktivität — mit Wasserstoff auf 70—80°, so nimmt er große Mengen²⁾ davon auf und ist dann — bei Zimmertemperatur geprüft — wieder aktiv. Eine Erhöhung der Aktivität nach dieser Behandlung habe ich nicht feststellen können.

Dieser Vorgang der Inaktivierung aktiver Katalysatoren durch Sauerstoff konnte von Willstätter und Waldschmidt-Leitz nicht bemerkt werden, weil diese die Prüfung auf Aktivität bei 60° vornahmen, bei welcher Temperatur der inaktive Katalysator wieder aktiv zu werden beginnt.

Nachstehende Tabelle bringt die von mir erhaltenen Werte.

Nr.	Katalysator g	absorbierter Sauerstoff ccm (0°, 760 mm)	verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H bei 18—20° ccm (0°, 760 mm)	verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H bei 60—80° ccm (0°, 760 mm)	Aktivitäts-Prüfung: Übertragener H ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
					1'	2'	3'	4'	5'
1	3	31	1	109	15	27	42	57	71
2	3	32	2	97	16	29	43	54	69
3	3	32	0.5	101	18	30	46	59	72

¹⁾ B. 54, 132 ff. [1921].

²⁾ Diese Mengen waren stets größer, als der Katalyse des Sauerstoffes durch Wasserstoff zu Wasser entspricht.

Frl. H. Rheinheimer, die mich bei Ausführung dieser Arbeit vorzüglich unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Weitere Fortsetzungen der Arbeiten über »die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur« werden die Einwirkung hoher Temperaturen auf die Aktivität der Träger-Katalysatoren und Studien über den Einfluß der Art und Stellung des Halogens auf den Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in organischen Halogenverbindungen bei der katalytischen Hydrogenisation bringen.

198. Kurt H. Meyer und Ludwig Orthner:
Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak.
 [Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. April 1921.)

Die Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak ist öfters versucht worden, aber meistens ohne Erfolg. Nur Losanitsch und Jovitschitsch¹⁾ berichten, daß sich Kohlenoxyd und Ammoniak, zu gleichen Volumen gemischt, im Ozonisorator unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung zu Formamid vereinigen, das durch den »Geruch«, sowie durch die Eigenschaft, bei gelindem Erwärmen mit Alkalien Ammoniak zu entwickeln, identifiziert wurde. Daneben entstand durch Anhydrisierung Blausäure. Später hat Slosse²⁾ ein Gemisch von 1 Vol. Kohlenoxyd und 2 Vol. Ammoniak ebenfalls der stillen Entladung ausgesetzt, erhielt jedoch kein Formamid, sondern nur Harnstoff.

Versuche, Kohlenoxyd und Ammoniak ohne Einfluß der Elektrizität zu Formamid zu vereinigen, haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt. Kuhlmann³⁾ erhielt aus den beiden Komponenten bei Gegenwart von Platinschwamm Ammoniumcyanid. Nach D. R.-P. 78573 vom Jahre 1893 gelingt es, Ammoniumformiat zu erhalten durch Leiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Ammoniak durch Röhren, die mit porösen Körpern gefüllt und auf 80—150° erhitzt sind. Jackson und Northall-Laurie⁴⁾ geben an, daß beim Überleiten des Gasgemisches über Platin kein Formamid, sondern Ammoniumcyanat, das sich in Harnstoff umlagert, Ammoniumcarbonat und in geringer Menge Ammoniumcyanid entstehen. Und ebensowenig hat Stähler⁵⁾ durch Einwirkung von wasserfreiem flüssigen Ammoniak bei Gegenwart von Natriumamid auf hochkomprimiertes Kohlenoxyd

¹⁾ B. 30, 135 [1897].

²⁾ Bull. Acad. roy. Belgique 35, 547 [1898].

³⁾ A. 38, 62 [1841].

⁴⁾ Soc. 87, 433 [1905].

⁵⁾ B. 47, 580, 909 [1914].