

dem Erkalten noch vermehrt. Das abfiltrierte und mit Wasser nachgewaschene Produkt erweist sich mit dem früher bei der Azid-Zersetzung erhaltenen 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon vollkommen identisch. Seine Diacetylverbindung schmolz bei 183°.

Zur quantitativen Verfolgung der Ammoniak-Abspaltung wurden 0.1670 g 1-Oxy-4-amino-phenanthrenchinon auf dieselbe Art mit Schwefelsäure behandelt, das abgeschiedene 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon abfiltriert und im Filtrat das Ammoniak bestimmt. Es fanden sich darin 0.01207 g  $\text{NH}_3$  anstelle des berechneten Wertes von 0.0119 g  $\text{NH}_3$ .

## 21. O. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur, VI.: Der Einfluß des Sauerstoffs auf Nickel-Katalysatoren. Der Einfluß von Wasser auf Nickel-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur. Reduktionstemperatur und Aktivität.

[Aus d. Laborat. von Kraemer & Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 16. November 1923.)

Der Einfluß von Sauerstoff auf Nickel-Katalysatoren.

Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Aktivität von Nickel-Katalysatoren<sup>1)</sup> habe ich vor einiger Zeit berichtet. Damals hatte ich festgestellt, daß entgegen der Annahme von R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz<sup>2)</sup> die Gegenwart von Sauerstoff bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel-Katalysatoren nicht nötig ist. A. Skita<sup>3)</sup> hat nachher bei der katalytischen Wasserstoff-Anlagerung mit kolloidem Platin gefunden, daß auch hier die Zufuhr von Sauerstoff nicht erforderlich ist und die Katalyse bei Ausschluß von Sauerstoff glatt vor sich geht. Auch W. Normann<sup>4)</sup> hat sich neuerdings mit der Wirkungsfähigkeit sauerstoff-freier Katalysatoren bei der Ölhärtung beschäftigt und ist zu dem Resultat gekommen, daß sauerstoff-freie Nickel- und Platin-Katalysatoren bei Abwesenheit sauerstoff-haltiger Gase gute Aktivität entfalten.

In meiner damaligen Abhandlung hatte ich Vergleiche gezogen zwischen der Aktivität der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Nickel-Katalysatoren, die durch Reduktion von basischen Nickelcarbonaten erhalten worden waren. Das Ergebnis der Arbeit war die Feststellung, das Nickel-Katalysatoren, die unter Vermeidung der Berührung mit Sauerstoff zur Katalyse verwendet wurden, gut aktiv waren; ferner, daß Sauerstoff den aktiven Nickel-Katalysator inaktiviert und diese Inaktivierung durch Behandeln mit Wasserstoff in der Wärme wieder aufgehoben werden kann.

Das verschiedene Verhalten, das trägerfreie Katalysatoren und solche auf Träger niedergeschlagene bei der Reduktion der Katalysatoren<sup>5)</sup> selbst und besonders bei der Einwirkung von Kontaktgiften<sup>6)</sup> auf die fertigen Katalysatoren zeigen, ließ mich diese Arbeit auch auf Katalysatoren ausdehnen, die auf Träger niedergeschlagen waren und Fullererde enthielten.

Der für nachstehende Versuche verwendete Überträger war in der seinerzeit beschriebenen Schüttel-Ente<sup>7)</sup> bei 350° reduziert und enthielt 10 % Nickel. Die Prüfungen erfolgten in der gleichen Weise, wie in der

1) B. 54, 1701 [1921].

2) B. 54, 131 [1921].

3) B. 55, 139 [1922].

4) B. 55, 2193 [1922].

5) B. 49, 55 [1916].

6) B. 49, 1868 [1916].

7) B. 50, 305 [1917].

4. Mitteilung<sup>9)</sup> angegeben wurde. Der zu diesen und den vorhergehenden Versuchen herangezogene elektrolytische Wasserstoff war stets auf Sauerstoff-Freiheit geprüft.

Das Übertragungsvermögen von 5 g Träger-Nickel-Katalysator, enthaltend 0.5 g Nickel, gegenüber zimtsaurem Natrium entspricht einer Aufnahme von 120 ccm Wasserstoff in 5 Min., ist also ungefähr gleich der Aktivität von 3 g Nickel enthaltendem, trägerfreiem Katalysator (Tabelle 1).

Schüttelt man nach dem Einsaugen von Wasser den Träger-Katalysator mit Sauerstoff während 15 Min., so nimmt er ungefähr die gleiche Menge auf wie der trägerfreie, obwohl er nur den sechsten Teil Nickel wie jener enthält (Tabelle 2). Während nun das trägerfreie Nickel nach der Behandlung mit Sauerstoff beim Schütteln mit Wasserstoff während 15 Minuten bei 20° wenig davon aufnimmt und noch völlig inaktiv ist, absorbiert der Träger-Katalysator meist größere Mengen Wasserstoff und ist, wenn auch in geringem Maße, wieder aktiv (Tabelle 2). Längeres Behandeln mit Wasserstoff gibt beiden Katalysatoren wieder eine ziemliche Aktivität (Tabelle 3).

Um ein Bild über die Schnelligkeit dieser Aktivierung zu bekommen, habe ich die Reaktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von zimtsaurem Natrium vor sich gehen lassen (Figur 1). Läßt man den mit Sauerstoff behandelten und darauf kürzer oder länger mit Wasserstoff geschüttelten Träger-Katalysator über Nacht in Wasserstoff-Atmosphäre stehen, so werden ziemliche Mengen Wasserstoff absorbiert, und der Katalysator wird aktiv (Tabelle 4). Ähnlich verhält sich das trägerfreie Nickel, die wieder erreichte Aktivität ist sogar etwas größer als die des Nickels auf Träger (Tabelle 4).

Wenn die Einwirkung des Sauerstoffs länger als 15 Min., bis zur Beendigung der Absorption, durchgeführt wird, so ergeben beide Katalysatoren nach der Behandlung mit Wasserstoff während 15—20 Min. eine verminderte Aktivität gegenüber den Zahlen der Tabelle 2, in welcher die Sauerstoff-Behandlung während 15 Min. erfolgte (Tabelle 5). Sind nach beendigter Sauerstoff-Absorption und kurzem Schütteln im Wasserstoff die Katalysatoren über Nacht mit Wasserstoff in Berührung, so wird die Aktivität zwar erhöht, ist aber im Vergleich mit der Aktivität der nur 15 Min. mit Sauerstoff behandelten Katalysatoren (Tabelle 4) stark reduziert (Tabelle 6).

Bei vorstehend beschriebenen Versuchen war die Einwirkung des Sauerstoffs bei ungefähr 20° vor sich gegangen. Erhöht man die Temperatur bei dem Behandeln mit Sauerstoff auf 60—70°, so sind beide Katalysatoren-Arten selbst nach Erhitzen mit Wasserstoff und darauffolgendem Stehenlassen in Wasserstoff-Atmosphäre über Nacht unfähig, Wasserstoff an zimtsaures Natrium anzulagern (Tabelle 7)<sup>9)</sup>.

#### Der Einfluß von Wasser auf Nickel-Katalysatoren bei erhöhter Temperatur.

Der in Wasser suspendierte schwarze Träger-Katalysator geht beim Erhitzen in Wasserstoff-Atmosphäre unter bedeutender Vermehrung des Wasserstoff-Volumens über Grau in Grau-grün über und erleidet eine starke Abnahme seiner Aktivität (Tabelle 8).

<sup>9)</sup> B. 54, 1701 [1921].

<sup>9)</sup> siehe auch R. Willstätter, B. 54, 131 [1921].

Tabelle 1.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten		
		5'	10'	15'
Träger-Katalysator 5 g	0.5	116	207	210
	0.5	121	208	210
Nickel-Katalysator	3.0	97	209	217
	3.0	109	202	214

Tabelle 2.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Absorbierter Sauerstoff nach 15 Min. ccm (0°, 760 mm)	Verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H bei 20° ccm (0°, 760 mm)	Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
				5'	10'	15'	20'	25'
Träger-Katalysator 5 g	0.5	28	2	4	7	12	17	24
	0.5	27	2	4	8	12	18	23
	0.5	44	1	3	5	10	14	20
Nickel-Katalysator	3.0	38	0.2	—	—	—	2	3
	3.0	35	0.5	—	—	—	—	1

Tabelle 3.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Absorbierter Sauerstoff nach 15 Min. ccm (0°, 760 mm)	Verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H bei 20° 120 Min ccm (0°, 760 mm)	Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
				5'	10'	15'	20'	25'
Träger-Katalysator 5 g	0.5	38	10	40	79	124	163	195
	0.5	34	19	51	102	150	190	223
Nickel-Katalysator	3.0	37	14	7	24	59	124	190

Tabelle 4.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Absorbierter Sauerstoff nach 15 Min. ccm (0°, 760 mm)	Verbrauchter Wasserstoff (0°, 760 mm)			Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten							
			beim Schütteln mit H bei 20°		na-h 15 stdg. Stehen (über Nacht)	5'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	
			Zit in Minuten	ccm	ccm								
Träger-Katalysator 5 g	0.5	46	10'	2	24	36	71	108	142	176	200	219	
	0.5	40	30'	6	36	54	108	157	198	220			
	0.5	38	75'	18	44	67	133	191	219				
	0.5	41	90'	18	51	72	139	197	218				
Nickel-Katalysator	3.0	34	10'	—	70	102	200	223					
	3.0	30	75'	3	57	96	192	223					

Tabelle 5.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Absorbierter Sauerstoff, geschüttelt bis zur Beendigung der Absorption ccm (0°, 760 mm)	Verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H bei 20° 15 Min. ccm (0°, 760 mm)	Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
				5'	10'	15'	20'	25'
Träger-Katalysator 5 g	0.5	34	—	—	—	—	2	3
	0.5	34	—	1	2	3	4	5
	0.5	48	—	—	—	—	1	2
Nickel-Katalysator	3.0	39	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Absorbierter Sauerstoff, geschüttelt bis zur Beendigung der Absorption ccm (0°, 760 mm)	Verbrauchter Wasserstoff (0°, 760 mm)			Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
			beim Schütteln mit H bei 20° Zeit in Minuten	nach 15-stdg. Stehen (über Nacht)		5'	10'	15'	20'	25'
				ccm	ccm					
Träger-Katalysator 5 g	0.5	42	70'	5	33	27	52	82	108	131
	0.5	54	75'	3	38	24	46	61	83	105
Nickel-Katalysator	3.0	43	75'	1	35	11	25	43	66	95
	3.0	50	75'	6	46	16	35	55	77	103

Tabelle 7.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Absorbierter Sauerstoff beim Schütteln mit O unter Erwärmung auf 70–80° ccm (0°, 760 mm)	Verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H unter Erwärmung auf 70–80° und 15 stdg. Stehen in H-Atmosphäre ccm (0°, 760 mm)	Aktivitäts-Prüfung
	0.5	57	—	inaktiv
Nickel-Katalysator . .	3.0	73	—	inaktiv
	3.0	53	—	inaktiv

Tabelle 8.

Katalysator	Ni-Gehalt g	Wasserstoff-Zunahme beim Schütteln mit H und Erwärmen auf 95–100°		Verbrauchter Wasserstoff beim Schütteln mit H bei 20° ccm (0°, 760 mm)	Aktivitäts-Prüfung: Übertragener Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Minuten				
		Zeit in Minuten	ccm (0°, 760 mm)		5'	10'	15'	20'	25'
Träger-Katalysator 5 g	0.5	45'	117	—	6	10	15	19	23
	0.5	45'	114	—	7	13	19	24	29
	0.5	45'	149	—	4	6	8	11	14
Nickel-Katalysator	3.0	90'	—	—	107	190	224	—	—

Fig. 1.

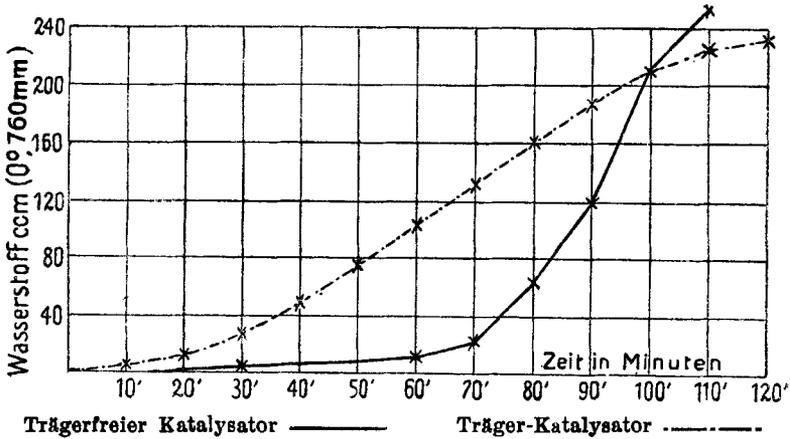
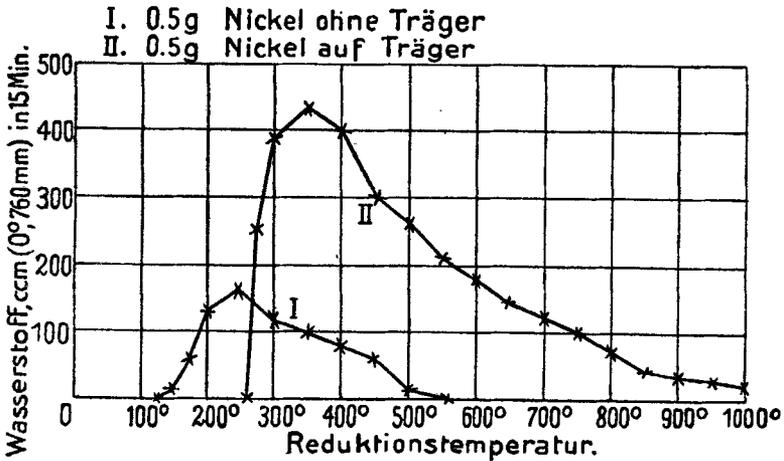


Fig. 2.



Zieht man bei der Einwirkung von Wasser auf den Träger-Katalysator einen Schluß aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs auf die Art des entstandenen Oxyds, so ergibt sich, daß weniger Wasserstoff entsteht, als Nickel bei der Umwandlung in Nickeloxydul aus Wasser entwickeln würde. Es ist wahrscheinlich — die Farbe des entstehenden Oxyds spricht dafür —, daß in der Hauptsache sich Nickeloxydul bildet, und zwar an der Oberfläche der einzelnen Partikelchen, während die tieferliegenden Teilchen nicht oder nur unvollständig angegriffen werden. Eine andere Deutung, daß der ursprüngliche Katalysator zwar an seiner Oberfläche zu metallischem Nickel reduziert war, aber im Gerüst noch Nickeloxydul enthielt und damit weniger Wasserstoff entwickeln konnte, ist nicht wahrscheinlich, da bei der hohen Reduktionstemperatur sicher das gesamte basische Nickelcarbonat in Nickelmetall übergeführt wurde.

Die noch vorhandene mäßige Aktivität wird durch die Gegenwart geringer Mengen elementaren Nickels erklärt, das sich der Oxydation durch Wasser entzogen hat.

Die Annahme, daß es niedrigere Oxyde des Nickels sind, welche katalytisch wirken, ist von der Hand zu weisen, da Zwischenstufen zwischen Nickeloxydul und Nickelmetall, die sogen. Nickelsuboxyde, wie L. Wöhler und O. Balz<sup>10)</sup> nachgewiesen haben, nicht existieren und sich bei Bestimmung des Wasserdampf-Gleichgewichts als Gemische von Metall und Oxydul erweisen.

Die aus Wasser und Nickelmetall-Trägerkatalysator durch Oxydation entstehenden Oxyd-Katalysatoren sind, wie oben erwähnt, fast inaktiv, im Gegensatz zu den aus Oxyden durch Reduktion gewonnenen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der aktive Anteil des durch Reduktion bei 200–220° von R. Willstätter erhaltenen Katalysators nicht Nickeloxydul, sondern metallisches Nickel ist und das Oxyd nur als Träger dient. Nickelsuboxyde als katalytisch wirksamen Anteil anzunehmen, hat sich, wie oben erwähnt, als irrig erwiesen.

Unter den Bedingungen, bei denen der Träger-Katalysator durch Wasser unter Wasserstoffabgabe oxydiert wird, gelang eine Oxydation des trägerfreien Nickel-Katalysators nicht, es ist weder die Entwicklung von Wasserstoff, noch Abnahme der Aktivität festzustellen (Tabelle 8). Es soll jedoch versucht werden, ob es nicht unter anderen Bedingungen möglich ist, reine metallische Nickel-Katalysatoren durch Wasser in Oxyd-Katalysatoren überzuführen und festzustellen, ob diese noch aktiv sind.

#### Reduktionstemperatur und Aktivität.

Wie ich schon früher gezeigt habe, besitzt der auf Träger niedergeschlagene Nickel-Katalysator auch nach der Reduktion bei Temperaturen über 400° ein gutes Übertragungsvermögen, während die ohne Träger hergestellten hierbei eine wesentliche Einbuße ihrer Aktivität erleiden. Um nun festzustellen, bei welchen Temperaturen Träger-Katalysatoren inaktiv werden, habe ich (vergl. Figur 2) die Reduktion bis 1000° durchgeführt. Es zeigte sich (s. Kurve II), daß das Optimum<sup>11)</sup> der Aktivität bei 350° liegt und dann eine ständige Abnahme der Aktivität erfolgt, aber, auch bei 1000° reduziert, ist noch ein bescheidenes Übertragungsvermögen beim Träger-Katalysator vorhanden. Die Kurve II zeigt zum Vergleich einen trägerfreien Katalysator, der schon bei 550° praktisch inaktiv ist.

Frl. L. zur Linden, die mich mit großem Interesse und Geschick bei Ausführung vorstehender Arbeit unterstützte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

<sup>10)</sup> Z. El. Ch. 27, 406 [1921].

<sup>11)</sup> Die Reduktionszeit ist ein Faktor, der das Optimum etwas verschieben kann; in obigem Falle wurde die Temperatur immer 2 Std. gehalten.