

22. C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur, VII.: Hydrierungen mit elementarem Nickel unter Ausschluß von Sauerstoff.

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

(Eingegangen am 16. November 1923.)

Willstätter und Waldschmidt-Leitz¹⁾ haben in einer Arbeit »Über die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs« die Behauptung aufgestellt, daß die katalytische Hydrierung durch elementares Nickel nicht möglich sei und eine Wasserstoff-Anlagerung erst bei Zutritt von Sauerstoff erfolge.

Durch zahlreiche Versuche²⁾ habe ich dann nachgewiesen, daß eine Hydrierung durch elementares Nickel im wäßrigen Medium sehr gut vor sich geht. Willstätter und Seitz haben nun in einer Abhandlung »Über die Hydrierung des Naphthalins« behauptet, daß meinen Versuchen keine Beweiskraft innewohne, weil sie in wäßriger Lösung ausgeführt worden seien³⁾. Wenngleich ich in der vorangegangenen Arbeit gezeigt habe, daß selbst die hochaktiven Träger-Katalysatoren Wasser erst bei dessen Siedetemperatur zersetzen, während Nickel-Katalysatoren hierbei keine Wasserstoff-Entwicklung aus Wasser hervorrufen, habe ich erneut Hydrierungen mit Nickel-Katalysatoren angestellt, bei denen sowohl die zu hydrierende Substanz wie das Lösungsmittel sicher frei von gelöstem und gebundenem Sauerstoff waren, um auch den Einwand Willstätters auszuschalten, daß der nötige Sauerstoff aus der wäßrigen Lösung entnommen werden könnte.

Als Ausgangsmaterial für den Katalysator nahm ich Nickelcyanür, das bei verschiedenen Temperaturen im Wasserstoff reduziert wurde. An Stelle der wäßrigen Lösung von zimtsaurem Natrium setzte ich eine Lösung von Diphenyl-diacetylen in Hexan, oder von Azobenzol in Hexan. Die Reduktion wurde wieder in der Schüttel-Ente vorgenommen, in die dann die Hexan-Lösung eingesaugt wurde. Um allen Einwänden zu begegnen, war die den Wasserstoff enthaltende Gasbürette mit Hexan statt mit Wasser gefüllt.

Die Hydrierungen des Diphenyl-diacetylen in Hexan verliefen mit einer außergewöhnlichen Geschwindigkeit; während der übliche Nickel-Katalysator ebenso wie das reduzierte Nickelcyanür im wäßrigen Medium an zimtsaures Natrium in 5 Min. 80—100 ccm Wasserstoff anlagert, war hier die gleiche Menge schon in 20 Sek., also im 15. Teil dieser Zeit, übertragen. Auch Azobenzol läßt sich in Hexan-Lösung glatt zu Anilin hydrieren.

Da bei dem aus Nickelcyanür durch Erhitzen im Wasserstoff gewonnenen Katalysator der Einwand wegfällt, daß durch ungenügende Reduktion noch Oxyde des Nickels in irgend einer Form enthalten sind und diese die

¹⁾ B. 54, 131 [1921]. ²⁾ B. 54, 1701 [1921].

³⁾ B. 56, 1394 [1923]. Hr. Willstätter hat mir auf meinen Einwand hin, daß er selbst ja doch ebenfalls in wäßriger Lösung arbeite und seine Katalysatoren trotzdem nicht aktiv wären, geantwortet, daß man wohl meinem hochaktiven Nickel-Katalysator die Fähigkeit, sich die nötigen Sauerstoff-Spuren aus wäßriger Lösung herauszuholen, zuschreiben könne, während dies bei dem von ihm und Waldschmidt-Leitz hergestellten Nickel-Präparat nicht der Fall sein müsse.

Katalyse hervorrufen, muß es also elementares Nickel sein, das die Hydrierung katalysiert. Ist die Ansicht von Willstätter und Waldschmidt-Leitz richtig, daß elementares Nickel nicht die Fähigkeit besitzt, Wasserstoff zu übertragen, so muß der aus Nickelcyanür hergestellte Katalysator inaktiv sein. Dies ist aber, wie oben gezeigt, keineswegs der Fall, sondern die aus Nickelcyanür gewonnenen Katalysatoren haben eine vorzügliche Aktivität.

Katalysator	Ni-Ge- halt g	Reduktions-		Aktivitäts-Prüfung: Verbrauches Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) in Sekunden					
		Tempe- ratur	Zeit	Diphenyl-diacetylen		Azobenzol		Zimtsäure	
				Zeit	ccm	Zeit	ccm	Zeit	ccm
Nickelcyanür . . .	3	250	3 Std.	300''	62	300''	27		
	3	275	3 Std.	30''	64	300''	47		
	3	300	3 Std.	20''	63	300''	45		
	3	350	3 Std.	45''	66	300''	81	300''	90
	3	400	3 Std.	1800''	60	300''	10		
Nickel-Katalysator	3	350	3 Std.	150''	63	300''	14	300''	80
	3	400	3 Std.	900''	65	300''	4		

Vor einigen Jahren habe ich⁴⁾ gezeigt, daß der bei 300° aus Nickelcarbonat hergestellte Katalysator eine wesentlich erhöhte Aktivität gegenüber dem bei 450° gewonnenen hat, und habe diese Erscheinung darauf zurückgeführt, daß durch Erhitzen auf hohe Temperaturen eine Änderung der Oberfläche der einzelnen Teilchen des Überträgers erzielt wird und nur noch wenige Stellen an diesen Teilchen befähigt sind, Wasserstoff zu übertragen.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die aus Nickelcyanür hergestellten Katalysatoren. Dieser Überträger katalysiert,

reduziert bei 250°, in	300 Sek.	62 ccm	Wasserstoff,
» » 275°, »	30 »	64 »	» ,
» » 300°, »	20 »	63 »	» ,
» » 350°, »	45 »	66 »	» ,
» » 400°, »	1800 »	60 »	» .

Es ist hieraus ersichtlich, daß es ausschließlich die durch die erhöhte Temperatur bedingte Oberflächenänderung des Katalysators ist, die eine Verminderung der Aktivität hervorruft, und daß elementares Nickel wohl imstande ist, Wasserstoff zu aktivieren.

Frl. L. zur Linden, die mich bei der Ausführung dieser Arbeit vorzüglich unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

⁴⁾ B. 49, 55 [1916].