

122. N. Zelinsky und W. Kommarewsky: Über die katalytischen Wirkungen des nickelierten Tonerde-Hydrats.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 3. März 1924.)

Die vor kurzem erschienene Notiz von Pfaff und Brunck¹⁾ veranlaßt uns, im Folgenden auch über unsere Beobachtungen 'betreffs der katalytischen Wirkungen des auf Tonerde niedergeschlagenen Nickels zu berichten.

Wir strebten ebenfalls danach, das teure Platin bzw. Palladium zum Zweck der Dehydrogenisations-Katalyse²⁾ durch ein unedles Metall zu ersetzen, und sind dann schließlich beim Nickel stehen geblieben, dessen aggressive Wirkung auf Kohlenwasserstoffe wir dadurch zu mildern suchten, daß wir das Metall in den Poren und auf der Oberfläche von Körpern wie aktivierte Kohle und Tonerde ablagerten. Wir haben uns überzeugt, daß in diesem Falle die Hydro- wie auch die Dehydrogenisations-Prozesse günstiger verlaufen: so bleibt z. B. der Zerfall von Cyclohexan bzw. Benzol unter Bildung von Methan — wie ihn Sabatier und Senderens³⁾ beim Arbeiten mit reinem Nickel beobachtet haben — beim Überleiten über die nickelierte Tonerde bei 300—310° im Wasserstoff-Strom aus. Unser Katalysator weist somit selbst bei 310° nicht die eigentümlichen, scharf ausgeprägten, aggressiven Wirkungen auf, welche dem Katalysator von Sabatier und Senderens sonst schon bei niedrigeren Temperaturen eigen sind. Der Tonerde-Nickel-Katalysator besitzt im übrigen die für einen Edel-Katalysator üblichen Eigenschaften: Er hydriert spielend leicht Benzol bei niedriger und dehydriert ausgezeichnet Hexahydro-benzol bei erhöhter Temperatur.

Die besonderen Eigenschaften des Pfaff-Brunckschen Katalysators bestehen aber darin, daß derselbe zwar sehr gut für Hydrierungs-Vorgänge geeignet ist, Dehydrierungs-Prozesse aber, selbst beim Erhöhen der Temperatur bis auf 500°, nicht zu veranlassen vermag. Es fehlt ihm mithin die Fähigkeit, die Reaktion im umgekehrten Sinne zu vermitteln. Dieselben Autoren berichten dann weiter über den quantitativ verlaufenden Zerfall der Paraffin-Kohlenwasserstoffe bis zu Methan unter dem Einfluß ihres Katalysators, und zwar bereits bei Temperaturen von 240—260°. Unserem Katalysator fehlt diese Eigenschaft bei so niedriger Temperatur gänzlich. Die Erklärung für diese auffälligen Unterschiede im Verhalten der beiden Tonerde-Nickel-Katalysatoren aufzufinden, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Beschreibung der Versuche.

Wir stellten den Katalysator dar durch Auflösen von 145 g Nickel in reiner Salpetersäure und Aufnehmen des von der überschüssigen Säure befreiten Rückstandes in Wasser. Dann wurden 175 g Aluminiumnitrat mit Natronlauge bis zur völligen Auflösung des zuerst ausgeschiedenen Tonerde-Hydrates behandelt und die erhaltene Lösung mit der Nickelnitrat-Lösung vereinigt. Das Gemenge der ausgeschiedenen Hydrate samt der Lösung wurde mit Kohlensäure abgesättigt und darauf mit 55 g reiner, trockner, nicht geglühter Tonerde vermischt. Ein besonderer Versuch zeigte, daß diese Tonerde beim mehrstündigen Glühen 48.6% Wasser verlor.

¹⁾ B. 56, 2463 [1923]. ²⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3678 [1912], 56, 1718 [1923].

³⁾ A. ch. [8] 4, 361 und 364 [1905].

Nur in diesem Punkte weicht, wie es scheint, unsere Zubereitung des Katalysators von der der genannten Forscher ab, welche geglühtes Aluminiumoxyd anwenden. Der gut durchgemischte Gesamt-Niederschlag wurde abfiltriert, sorgfältig bis zur völligen Entfernung des Alkalis und des überschüssigen, nicht in Reaktion getretenen Nickelnitrats gewaschen, bei 120° getrocknet und bei $300\text{--}330^{\circ}$ im Wasserstoff-Strom reduziert. Der erhaltene Katalysator stellt kleine schwarze Körnchen dar; der Nickel-Gehalt beträgt ca. 56%. Wir betrachten unser Präparat als ein wasserärmeres Hydrat etwa der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$, auf dessen Oberfläche metallisches Nickel niedergeschlagen ist.

Alle unten angeführten Versuche sind in einem und demselben Rohr, mit einem und demselben Katalysator ausgeführt worden.

1. Benzol und Wasserstoff wurden bei 180° über den Katalysator mit der Geschwindigkeit von 15 Tropfen in der Minute, gleich 21 ccm in der Stunde, geleitet. Das durch einmaliges Durchleiten erhaltene Hexahydrobenzol zeigte $n_{17} = 1.4250$, d. h. die Reduktion des Benzols erfolgte vollständig.

2. Ein Gemenge von Benzol und Hexahydrobenzol ($n_{19} = 1.4519$) wurde in einem Strom überschüssigen Wasserstoffs bei $300\text{--}310^{\circ}$ über den Katalysator geleitet. Das gesammelte Kondensat zeigte $n_{20} = 1.4910$, d. h. der Prozeß der Dehydrogenisation ging in normaler Weise vor sich.

3. Die Dehydrogenisation von Methylcyclohexan ($n_{20} = 1.4187$) im raschen Wasserstoff-Strom bei $300\text{--}310^{\circ}$ ergab nach einmaligem Durchleiten mit der oben bezeichneten Geschwindigkeit Toluol ($n_{21} = 1.4904$).

4. Benzol, bei 310° in einer Wasserstoff-Atmosphäre über den Katalysator geleitet, erlitt keine Veränderung; Methan-Bildung wurde nicht beobachtet. Bei diesem Versuch waren zwei Vorlagen, mit Schnee + Salz und mit fester Kohlensäure + Alkohol gekühlt, hintereinander geschaltet.

5. Eine Fraktion russischen Benzins (Sdp. $102.7\text{--}103.3^{\circ}$, $n = 1.4129$) wurde unter gleichen Bedingungen der Dehydrogenisation unterworfen. 24 ccm (17.66 g) ergaben 20 ccm (15.98 g) Kondensat von $n_{21} = 1.4518$. Die Kühlung der Vorlagen geschah wie bei Versuch 4. Das entweichende Gas brannte mit farbloser Wasserstoff-Flamme.

6. Das »normale Benzin« von Kahlbaum (Sdp. $60\text{--}90^{\circ}$, $n_{21} = 1.3856$) ergab unter denselben Bedingungen ein fast unverändertes Kondensat ($n_{21} = 1.3879$). Die Flamme des entweichenden Wasserstoffs war schwach gelblich gefärbt. Die Analyse des durch Kühlvorlagen hindurchgegangenen Gases ergab, daß es fast ausschließlich aus Wasserstoff bestand. Sein Gehalt an Methan betrug weniger als 8%.

7. Das normale Heptan der amerikanischen Naphtha (Sdp.₇₇₀ 98.5° , $n_{18.5} = 1.3849$) (7.04 g), unter den soeben beschriebenen Bedingungen über den Katalysator geleitet, ergab, in einer nur mit Schnee und Salz gekühlten Vorlage gesammelt, 5.2 g Kondensat ($n_{18.5} = 1.3830$). Der Wasserstoff riß etwas Heptan mit sich und brannte mit gelblicher Flamme. Methan, wenn überhaupt gebildet, könnte nur in minimalen Mengen zugegen sein.

Somit zeichnet sich das von uns hergestellte nickelierte Tonerde-Hydrat durch folgende Eigenschaften aus: 1. In einer Wasserstoff-Atmosphäre spaltet es bei $300\text{--}310^{\circ}$ weder Benzol noch Cyclohexan zu Methan auf, während diese Spaltung von Sabatier und Senderens für das reine Nickel festgestellt worden ist. 2. Neben dem vorzüglichen Reduktions-

vermögen behält es die Fähigkeit, bei erhöhter Temperatur auch die umgekehrten Dehydrogenisations-Prozesse zu vermitteln, wodurch es sich scharf von dem ähnlichen Pfaff-Brunckschen Katalysator unterscheidet. Die hexahydro-aromatischen Anteile der Benzin-Kohlenwasserstoffe werden leicht zu den aromatischen dehydrogenisiert. Unser Katalysator wirkt milder als das reine Nickel und nähert sich so den mit Palladium und Platin hergestellten Edelmetall-Katalysatoren, welche letztere er für die genannten Zwecke ersetzen kann.

Nach allen beschriebenen Versuchen wurde ein Teil des im Wasserstoff-Strom abgekühlten Katalysators herausgenommen (starke Selbsterwärmung an der Luft) und auf einen Gehalt an Kohle und Wasserstoff geprüft; gef. C 0.78 %, H 0.61 %. Damit ist erwiesen, daß das nickelierte Tonerde-Hydrat trotz der von ihm geleisteten verschiedenen Arbeiten auf seiner Oberfläche nur sehr wenig Kohlenstoff abgelagert hatte.

Fast ebensogut hydrogenisierend und dehydrogenisierend wirkt ein etwas anders dargestellter Katalysator, den man erhält, wenn man äquimolare Mengen Nickel- und Aluminiumnitrat in Wasser löst, mit Ammoniak fällt und das bei 120° getrocknete Gemenge von Hydraten zunächst bei 300°, dann bei 360° im Wasserstoff-Strome reduziert.

128. N. Zelinsky und G. Pawlow: Die Kinetik der Dehydrogenisations-Katalyse (II.).

(Eingegangen am 10. März 1924.)

Dehydrogenisation des Piperidins.

Im Anschluß an die in der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ besprochene Dehydrogenisation des Cyclohexans soll im Folgenden die Kinetik dieses Prozesses für die heterocyclischen Formen, im besonderen für das Piperidin²⁾, behandelt werden.

Katalysator Pt-Asbest (25%), davon in Arbeit genommen 6.5 g. Die Methodik des Versuchs war die in der I. Mitteilung bereits beschriebene. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Ausgangs-Piperidin: $\frac{n_{20}^{20}}{D} = 1.4582$.

Vers.-Nr.	t°	Vol. H ₂ ccm	$\frac{n_{20}^{20}}{D}$
1.	148	0	1.4582
2.	159.5	12	1.4583
3.	185.5	17	1.4583
4.	190	26	1.4584
5.	218	65	1.4593
6.	249.5	235	1.4616
7.	278	533	1.4647
8.	310	794	1.4695
9.	340	1044	1.4748
Beim Rückgang der Temperatur:			
10.	309	469	1.4667

Tabelle 2.

Dasselbe Piperidin.

Vers.-Nr.	t°	Vol. H ₂ ccm
1.	151	102
2.	187	494
3.	216	1290
4.	243	2194
5.	269	2109
Beim Rückgang der Temperatur:		
6.	249	1402

Aus diesen Daten ist zu ersehen, daß der Katalysator bei hoher Temperatur eine Abschwächung seiner Wirkung erleidet. Offenbar macht sich hier

¹⁾ B. 56, 1249 [1923].

²⁾ Über die Darstellung von Piperidin s. B. 57, 150 [1924].