

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].

ein Nebenprozeß geltend, der sich darin äußert, daß bei Versuch 10 eine viel geringere Wasserstoff-Ausscheidung stattfand als bei Versuch 8 und sogar bei 7, der bei bedeutend niedrigerer Temperatur ausgeführt wurde. Von dem abnormen Verlauf des Dehydrogenisations-Prozesses kann man sich dadurch überzeugen, daß bei Versuch 10 der Brechungsindex dem ausgeschiedenen Wasserstoff-Volumen nicht entspricht.

Katalysator Pd-A sbest (42%); in Arbeit wurden 7 g desselben genommen. In dieser Versuchsreihe wurde der Brechungsindex nicht bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

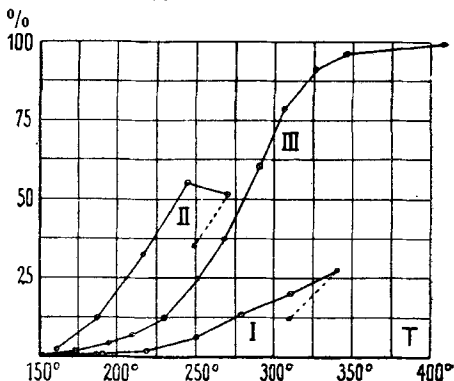
Die Daten der Tabellen 1 und 2 sind durch die Kurven I und II in dem nebenstehenden Diagramm veranschaulicht. Zum Vergleich der Dehydrogenisation des Piperidins mit der des Cyclohexans dienen uns für letzteres die in der I. Mitteilung angeführten Daten (vergl. I. c., Tabelle 2, Diagramm 2, Kurve IIa). In der vorliegenden Mitteilung sind diese Daten durch die Kurve III veranschaulicht; der größeren Deutlichkeit wegen benutzen wir jedoch jetzt bei der Konstruktion von Diagrammen nicht mehr die absoluten Größen der ausgeschiedenen Wasserstoff-Mengen, sondern die auf eine vollständige Dehydrogenisation des Piperidins resp. Cyclohexans bezogenen Wasserstoff-Prozentzahlen. Die betr. Menge Wasserstoff (V) wurde mit Hilfe des Mol.-Gew. der Substanz und der in Arbeit genommenen Menge derselben berechnet. Zu jedem der Versuche wurden 5.05 g Piperidin verwendet, woraus sich V zu 3987 ccm ergibt, während für das Cyclohexan, von dem 4.56 g angewendet wurden, $V = 3645$ ccm ist (vergl. I. Mitteilung).

In der Tabelle 3 sind diese Daten in Prozenten ($p = \frac{100 \cdot v}{V}$) des ausgeschiedenen Wasserstoffs zusammengefaßt.

Tabelle 3.

I. Piperidin (Pt).			II. Piperidin (Pd).			III. Cyclohexan (Pd).		
Vers.-Nr.	t°	% H ₂	Vers.-Nr.	t°	% H ₂	Vers.-Nr.	t°	% H ₂
1.	148	0	1.	151	2.5	1.	151	0.7
2.	159.5	0.3	2.	187	12.4	2.	172	1.7
3.	186	0.4	3.	216	32.4	3.	194	4.1
4.	190	0.7	4.	243	55.0	4.	209	6.6
5.	218	1.6	5.	269	52.8	5.	229	12.8
6.	249.5	6.0	6.	249	35.2	6.	251	24.5
7.	278	13.3	—	—	—	7.	267.5	37.7
8.	310	19.9	—	—	—	8.	289	60.1
9.	340	26.2	—	—	—	9.	305.5	78.8
10.	309	11.7	—	—	—	10.	325.5	90.7
						11.	345.5	96.0
						12.	408.5	99.3

Aus den Resultaten dieser Tabelle und dem zugehörigen Kurvenbild läßt sich der Schluß ziehen, daß Palladium bei der Dehydrogeni-



sierung des Piperidins sich als viel energischerer Katalysator erweist als Platin. Der normale Verlauf der Dehydrogenisierung des Piperidins unter dem Einflusse des Palladiums beschränkt sich jedoch offenbar auf Temperaturen bis zu 250°; alsdann tritt eine Abschwächung des Katalysators durch vergiftend wirkende Nebenprozesse ein. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der chemischen Beschaffenheit des Piperidins, da die Dehydrogenisierung des Cyclohexans, wie wir sahen, innerhalb weit größerer Temperaturgrenzen normal verläuft.

Der Beginn des Dehydrogenisations-Prozesses liegt beim Piperidin sowie beim Cyclohexan bei etwa 150°. Innerhalb 150—200° dehydrogenisiert Palladium das Piperidin viel energischer als das Cyclohexan: die prozentuale Menge des ausgeschiedenen Wasserstoffs übertrifft in diesen Temperaturgrenzen die bei der Katalyse des Cyclohexans abgespaltene Menge um ein Mehrfaches.

Der spezifische Charakter der Wirkung des Palladiums auf Piperidin, der seinen Ausdruck in einer so energischen Beschleunigung der Dehydrogenisierung findet, unterliegt somit keinem Zweifel.

124. Friedrich L. Hahn und Erich Thiele: Über Aluminium-amalgam, -hydroxyd und -oxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. Februar 1924.)

I.

Aluminium-amalgam wird vielfach bei organischen Reaktionen als Reduktionsmittel verwendet. Dabei zeigen sich oft Unterschiede in der Wirksamkeit bei derselben Reaktion und völlig gleicher Herstellungsart des Amalgams, die zu groß sind, um durch die unvermeidbaren Schwankungen in den Versuchsbedingungen erklärt zu werden. Vor einiger Zeit wurde im hiesigen Institut sogar beobachtet, daß sich aus einer gerade vorhandenen Sorte Aluminiumgriß überhaupt kein wirksames Amalgam bereiten ließ. Zu ungefähr gleicher Zeit zeigte sich bei analytischen Versuchen, daß Reinaluminium und manche Aluminiumlegierungen, wenn Späne von ihnen amalgamiert werden, unter einer Ammoniumnitrat-Lösung rasch und vollständig zerfallen, andere hingegen nach einiger Zeit völlig passiv werden und auch durch nochmaliges Amalgamieren kaum weiter in Reaktion zu bringen sind. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen, welchen Einfluß einerseits Bestandteile des Aluminiums oder der mit dem Aluminium reagierenden Lösung, andererseits die Art des Amalgamierens auf Zerfallsgeschwindigkeit und Wirksamkeit des Amalgams ausüben; einige Beobachtungen über das Verhalten von Aluminiumhydroxyd und -oxyd schließen sich an. Der Einfluß der Amalgamierungsart wurde zuerst untersucht, da es wichtig schien, zunächst zu ermitteln, ob mit der gleichen Aluminiumsorte bei gleicher Arbeitsweise stets gleich rasch reagierende Produkte erhalten werden können.

Nach den üblichen Vorschriften soll das Aluminium mit Alkohol oder Natronlauge entfettet und nach Abspülen mit Wasser durch Sublimatlösung amalgamiert werden. Diese Vorschriften erscheinen unzweckmäßig, weil sich das Aluminium zwischen Abbeizen und Amalgamieren schon wieder