

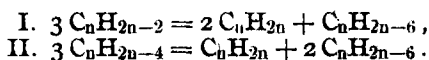
38. N. Zelinsky: Zur Frage nach dem Mechanismus der Hydrogenisations- und Dehydrogenisations-Katalyse.

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

(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

Die Tatsache, daß weder bei der Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, noch bei der Dehydrierung ihrer Perhydride unter dem Einfluß von Palladium und Platin Zwischenprodukte — Di- und Tetrahydrobenzole — zu beobachten sind, ist noch kein Beweis, daß diese Zwischenprodukte auch wirklich nicht entstehen. Das Endresultat, d. h. die chemische Beschaffenheit des erhaltenen Katalysats, gibt uns keine klare Vorstellung vom Mechanismus des Prozesses selbst, den man sich so vorzustellen pflegte, daß bei der Hydrogenisierung des Benzols die Anlagerung der 6 Wasserstoffatome auf ein Mal geschehe, und daß umgekehrt bei der Dehydrierung des Cyclohexans alle 6 Wasserstoffatome auf ein Mal abgespalten würden, also ohne Übergang durch das Zwischenstadium der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die Erscheinung der irreversiblen Katalyse¹⁾ hat nunmehr eine gewisse Begründung für die Annahme geschaffen, daß in Wirklichkeit doch solche Übergangsformen in Gestalt nicht vollständig hydrierter Kohlenwasserstoffe gebildet werden dürften; aber gerade wegen des irreversiblen Charakters der Katalyse sind wir nicht im Stande, diese Kohlenwasserstoffe abzufangen, da das Di- und Tetrahydrobenzol im Augenblick ihrer Entstehung sofort einer Umwandlung unterliegen, deren Endresultat im allgemeinen wie folgt ausgedrückt werden kann:



In dieser Richtung geht der Prozeß, bis bei der Hydrogenisierung alles Benzol, die intermediären Stadien des Cyclohexens und Cyclohexadiens passierend, in Hexahydro-benzol verwandelt bzw. bis bei der Dehydrogenisierung des Cyclohexans über dieselben Stadien alles in Benzol übergegangen ist.

So läßt sich der Mechanismus der Hydrogenisations- und Dehydrogenisations-Katalyse charakterisieren. Dieser Mechanismus sollte auch allen analogen Fällen zugrunde gelegt werden, bei denen Nickel als Katalysator wirkt, obgleich letzteres nicht so aktiv in diesem Sinne ist wie Palladium.

Infolge der irreversiblen Katalyse geht dieser Reduktions-Oxydations-Prozeß bis zu Ende; der Katalysator gruppiert die Wasserstoffatome in den Molekeln des Cyclohexens oder Cyclohexadiens derart um, daß sowohl die völlig hydrogenisierten, als auch die völlig dehydrogenisierten Formen entstehen können.

Wenn wir nun in der Reaktion von Cannizzaro einen ähnlichen Prozeß haben, der unter dem Einfluß des Alkalis auf Kosten des Wasserstoffs und Sauerstoffs des Wassers geht, so tritt die Oxydation und Reduktion in dem von mir studierten Prozeß infolge der gleichzeitig vor sich gehenden Dehydrogenisierung und Hydrogenisierung auf Kosten des Gesamtwasserstoffgehaltes von drei Molekülen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs ein.

¹⁾ B. 57, 1067 [1924].

Der Reaktion von Cannizzaro wird bekanntlich in der Biochemie hohe Bedeutung beigemessen. Es ist jedoch möglich, daß in den fermentativen Prozessen, sowie im tierischen Stoffwechsel Oxydations-Reduktions-Reaktionen auch durch direkte Entnahme von Wasserstoffatomen aus einem der Moleküle und Anlagerung derselben an die anderen Moleküle zustande kommen können.

Mich interessierte noch eine Frage: Vielleicht gibt solch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff wie das Cyclohexen gerade deshalb so leicht die uns schon bekannte Umwandlung, weil er seiner chemischen Natur nach ein labiles System repräsentiert, das nur des einen oder anderen Impulses benötigt, um in eine beständige Form des chemischen Gleichgewichts umgewandelt zu werden. Es ist aber möglich, daß die Unbeständigkeit eines solchen Systems nur eine relative ist, d. h. daß es erst dann unbeständig wird, wenn es in Kontakt mit einem bestimmten Katalysator tritt. Wie es scheint, ist diese letzte Annahme richtig, da Cyclohexen z. B. sich bei hohen Temperaturen bis zu 600° noch als stabiler Körper erweist, der seinen chemischen Charakter beibehält. Diese thermische Beständigkeit des Cyclohexens unterliegt keinem Zweifel; aber ungeachtet dessen erleidet der Kohlenwasserstoff schon bei einer Temperatur von 90° unter dem Einflusse von Palladium- oder Platinschwarz, wie wir bewiesen haben, eine tiefgreifende Umwandlung. Unter Beibehaltung der Thermostabilität wird er zu einem kontakt-labilen Körper, der in Gegenwart eines anorganischen Ferments unbeständig ist.

Hieran schließt sich gewissermaßen von selbst die weitere Frage an, ob nur das mit O₂ oder H₂ beladene Palladiumschwarz wirksam ist, oder ob die irreversible Katalyse auch durch reines Palladium hervorgerufen werden kann. Zwecks Entscheidung dieser Frage wurde ein Präparat von palladi-niertem Asbest zur Befreiung von Sauerstoff in einem Strom trocknen und reinen Wasserstoffs bis auf 150° erwärmt. Alsdann wurde der Wasserstoff aus dem Katalysator-Röhrchen durch Kohlensäure verdrängt und dann die Temperatur bis auf 300° gesteigert. Da die Dissoziationsspannung des Palladiumwasserstoffs schon bei 170° 1840 mm Quecksilbersäule beträgt (Troost und Hautefeuille), so darf man annehmen, daß das bis auf 300° erwärmte Palladiumschwarz keinen Wasserstoff mehr enthält. Das im Kohlensäurestrom bis auf 90° abgekühlte Palladiumschwarz rief aber in gleicher Weise die irreversible Katalyse hervor, und zwar unter vollständiger Umwandlung des Cyclohexens in Cyclohexan und Benzol. Somit wirkt als katalytischer Faktor nicht der Palladiumwasserstoff, sondern das Palladiumschwarz in seiner reinen Form.

Die so leichte und vollständige Umwandlung der Dämpfe des Cyclohexens unter dem Einfluß von Palladiumschwarz schon bei niedriger Temperatur brachte mich auf den Gedanken, zu prüfen, ob die irreversible Katalyse auch beim Kontakt des Katalysators mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff zustande kommen würde. Cyclohexen wurde deshalb zusammen mit Palladiumschwarz, welches in üblicher Weise auf Asbest gefüllt, getrocknet und im geschlossenen Gefäß aufbewahrt worden war, in ein Rohr eingeschmolzen und 3–4 Stdn. auf 115–120° erwärmt. Das Palladiumschwarz war vom Kohlenwasserstoff ganz überdeckt, und die Dämpfe des letzteren kamen mit dem Katalysator nicht in Berührung, sodaß die Einwirkung nur auf den flüssigen Aggregatzustand des Kohlenwasserstoffs geschehen konnte.

Auch unter diesen Bedingungen trat vollständige Umwandlung ein.

Als dann wurde die Kontaktwirkung von Palladiumschwarz auf Cyclohexen bei gewöhnlicher Temperatur geprüft. Der Kohlenwasserstoff wurde zusammen mit Palladiumschwarz in ein Röhrchen eingeschmolzen und blieb mit letzterem vom 22. Oktober bis zum 9. November d. J. in Kontakt. Nach dem Öffnen des Röhrchens war der charakteristische Geruch des Cyclohexens nicht mehr zu spüren, während der Geruch des Benzols (im Gemisch mit Hexahydrobenzol) deutlich zum Vorschein kam. Der Kohlenwasserstoff reagierte sehr schwach mit Permanganat, während mit Bromdämpfen ohne jegliche Reaktion eine Färbung eintrat. Somit ging die irreversible Katalyse, wie auch theoretisch zu erwarten war, schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, allerdings bedeutend langsamer.

Betrachtet man das Benzol, das der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt ist, als ein System, in dem gewisse, wenn auch geringe Mengen Di- und Tetrahydrobenzol bereits im Gleichgewicht vorhanden sind, was thermodynamisch ohne weiteres zulässig erscheint, so besteht die Rolle des Palladiumschwarzes und eines jeden analog wirkenden Katalysators darin, daß letzterer bei der irreversiblen Katalyse des Cyclohexens und Cyclohexadiens eine Beschleunigung des Reaktionsganges in der Richtung der Cyclohexan-Bildung hervorruft, so daß das Gleichgewicht: $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$ nach rechts verschoben wird. Bei Temperaturen über 150° fängt die Reaktion an, in der entgegengesetzten Richtung²⁾ zu verlaufen, wobei das Cyclohexan, welches demnach mit verschwindenden Mengen Di- und Tetrahydrobenzol im Gleichgewicht ist, in Gegenwart desselben Katalysators auf dem Wege der irreversiblen Katalyse in Benzol verwandelt wird.

Der Umstand, daß schon eine geringe Temperaturänderung ausreichend ist, um die Reaktion umzukehren, macht es wahrscheinlich, daß die Wärmetönung des Hydrogenisations- bzw. Dehydrogenisations-Prozesses nur gering ist, d. h. daß die Verbrennungswärmen von drei Molen Cyclohexen annähernd den Verbrennungswärmen von zwei Molen Cyclohexan und einem Mol Benzol gleich sind. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Bei einer Verbrennungswärme des Cyclohexens von 892 Cal., des Benzols von 784 Cal. und des Cyclohexans von 933 Cal. beträgt der Unterschied der Verbrennungswärmen der Anfangs- und Endprodukte weniger als 1%.

34. Bernhard Batscha: Über die Phosphorescenz-Fähigkeit des Fluoresceins.

[Aus d. Laborat. d. Deutschen Staatsoberschule, Olmütz.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

Der erste Versuch, das Fluorescein zur Phosphorescenz zu bringen, gelang E. Wiedemann¹⁾. Er bettete verschiedene fluorescenzfähige, aromatische Verbindungen in eine Gelatinelösung, die er eintrocknen ließ und konnte an ihnen ein deutliches, wenngleich sehr kurz andauerndes Nachleuchten beobachten. Dadurch wurde bewiesen, daß es möglich ist, Fluorescenz in Phosphorescenz umzuwandeln, unter der Voraussetzung der Wahl

²⁾ B. 56, 1252 [1923].

¹⁾ Ann. d. Physik 34, 446 [1888].