

24. N. D. Zelinsky: Über die Inaktivierung der Katalysatoren bei den Umwandlungen von Kohlenstoffverbindungen.
(Experimentell bearbeitet mit Frau M. B. Turowa-Pollak.)

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

(Eingegangen am 14. Dezember 1925.)

Im Zusammenhang mit meiner soeben erschienen Abhandlung¹⁾ möchte ich noch auf eine Seite der Kontakt-Umwandlungen hinweisen, nämlich auf die Frage, wodurch die Inaktivierung des Katalysators nach einer Reihe mit seiner Hilfe durchgeführter Reaktionen bedingt wird.

Da der Katalysator die Art der Bewegung der Molekeln bzw. der sie zusammensetzenden Atome ändert und bei der positiven Katalyse ihren dynamischen Zustand erhöht, so kann er auch nicht ohne direkten Einfluß auf dieselben bleiben. Je nach seiner eigenen Natur, sowie nach der Natur der zu katalysierenden Molekeln verändert der Katalysator die Form der letzteren. Unterliegen organische Verbindungen der Katalyse, so tritt teilweise ein tiefgreifender Zerfall ein. Unter den mit dem Katalysator in Berührung kommenden Molekeln sind stets solche vorhanden, deren Temperatur die mittlere übersteigt, und gerade diese sind es, die beim Zerfall durch ihre Fragmente die aktive Oberfläche des Katalysators allmählich in Form eines dünnen Kohle-Häutchens überdecken; die Wirkung des Katalysators wird dann immer schwächer, bis seine Aktivität schließlich ganz erlischt.

Von diesem Standpunkt aus wird es begreiflich, daß Inaktivierungs-Erscheinungen am Katalysator, namentlich bei längerer Arbeit, auch dann vorkommen, wenn von der Gegenwart irgendwelcher spezifischer Katalysator-Gifte keine Rede sein kann.

Die Beseitigung des erwähnten Kohle-Häutchens muß aber eine Reaktivierung des Katalysators herbeiführen, falls sich die Struktur der äußersten Schicht der Kontaktmasse unter dem Einfluß der Ablagerung nicht wesentlich verändert hat. Da uns die Bildung ähnlicher Häutchen am Katalysator und deren hemmende Wirkung auf die Katalyse in hohem Grade interessierte, stellten wir zur Klärung dieser Frage eine Reihe von Versuchen an.

Bekanntlich reaktivieren Willstätter und seine Mitarbeiter Jaquet und Waldschmidt-Leitz²⁾ das zur Reduktions-Katalyse verwendete Platinschwarz durch periodische Behandlung mit Sauerstoff, welcher letzterem eine besondere Bedeutung beigemessen wird, und zwar wegen des hierbei vermutlich entstehenden Platinsuperoxyds (PtO_2). Dieses Superoxyd, und nicht das Platin selbst, soll nun als Katalysator wirken, und zwar unter Bildung intermediärer Verbindungen mit Wasserstoff. Nun bedarf aber das Platinsuperoxyd selbst infolge seiner allmählichen Reduktion während des Hydrierungsprozesses zu seiner Regenerierung immer neuer Sauerstoffmengen, weshalb auch eine wiederholte Zuführung von Sauerstoff zwecks Aufrechterhaltung der Aktivität des Platins für erforderlich erachtet wird. Nun kann aber die Regenerierung der Aktivität des Katalysators auch durch Einwirkung des Sauerstoffs auf das während der Reaktion entstandene Kohle-Häutchen verursacht werden, was eigentlich ohne besondere Schwierigkeiten möglich sein sollte. Von diesem Standpunkt aus stellten wir

¹⁾ B. 58, 2755 [1925].

²⁾ B. 51, 768 [1918], 54, 113 [1921], 56, 1388 [1923].

zunächst einige vorläufige Versuche über die Oxydation von reiner Holzkohle in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz an. Diese lehrten alsbald, daß eine solche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, und zwar, wie auch zu erwarten war, viel energischer als in Abwesenheit der genannten Metalle.

Zum Vergleich war es aber notwendig, vorher sich zu überzeugen, in welchem Tempo die aktivierte Holzkohle, die keine künstlich in sie eingeführten Metalle enthält, durch Sauerstoff oxydierbar ist.

10 g Birken-Kohle mit einer Aktivität von 42.5 % in bezug auf Äther wurden in ein Verbrennungsrohr gebracht, wonach ein Sauerstoff-Strom bei gewöhnlicher Temperatur über die Kohle geschickt wurde, und zwar unter den Bedingungen, wie sie bei Elementaranalysen üblich sind. Nach 4 Stdn. betrug die Gewichtszunahme im Kaliapparat 0.0079 g, d. h. 0.002 g pro Stunde. Mit Rücksicht darauf, daß diese Kohlensäure-Menge jedoch auch den in der Kohle in adsorbiertem Zustande etwa vorhandenen Teil der Kohlensäure enthalten konnte, wurde der Versuch dann noch weiter fortgesetzt, wobei in den folgenden 4 Stdn. nur 0.0016 g, oder 0.0004 g pro Stunde, im Kaliapparat absorbiert wurden. In den nächsten 6 Stdn. betrug der Zuwachs 0.0025 g oder 0.0004 g in der Stunde. Die nun eingetretene Konstanz der Kohlensäure-Bildung weist darauf hin, daß das Oxydationstempo konstant wurde und 0.004 % in der Stunde beträgt.

Unsere folgenden Versuche bestanden darin, daß die Platin- sowie Palladium-Katalysatoren, die durch voraufgegangene Verwendung in der Aktivität geschwächt bzw. ganz inaktiviert worden waren, der sukzessiven Oxydation mit Sauerstoff bei allmählich ansteigenden Temperaturen unterworfen wurden.

Das Rohr mit einem auf Asbest oder aktiver Kohle befindlichen Katalysator, welcher bereits zur Hydrogenisations- bzw. Dehydrogenisations-Katalyse benutzt worden war, wurde zunächst, behufs Entfernung der darin etwa im adsorbierten Zustand zurückgebliebenen flüchtigen Produkte der Katalyse, im Wasserstoff-Strom auf 300° erhitzt. Alsdann wurde das Rohr im Wasserstoff-Strom abgekühlt und mit offenem vorderen Ende bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen. Dann wurde über den Katalysator Sauerstoff geleitet und das vordere Ende des Rohres mit einer Schwefelsäure-Schlange und mit einem Natronkalk-Röhrchen, wie es bei der Elementaranalyse gebräuchlich ist, verbunden. Die Schlange wurde nicht gewogen; sie absorbierte Wasser, welches hauptsächlich durch Verbrennung des vom Katalysator adsorbierten bzw. chemisch gebundenen Wasserstoffs entstanden war. In der Schlange sammelten sich geringe Mengen von Produkten der nicht vollständigen Verbrennung der im Katalysator zurückgebliebenen Fragmente der katalysierten Substanzen; Benzol und ungesättigte Kohlenwasserstoffe dienten als Objekte der Hydrogenisation, Cyclohexan und Dekahydro-naphthalin zur Dehydrogenisation. Gewogen wurden nur die Natronkalk-Röhrchen. Auf Grund der Menge der gebildeten Kohlensäure, die mit der Temperatur merklich zunahm, konnte man über den Grad der Verunreinigung des Katalysators mit den auf seiner Oberfläche niedergeschlagenen Zersetzungsprodukten und der Stärke der Kohle-Häutchen urteilen, sowie über die Temperatur, bei der das Häutchen sich ganz entfernen läßt. Nachdem dies geschehen war, wurde das Rohr im Sauerstoff-

Strom abgekühlt, einige Zeit behufs Zutritts von Luft offen gelassen und dann die Luft durch einen Wasserstoff-Strom verdrängt.

Lag nun die die Aktivität von Platin- oder Palladiumschwarz paralyisierende Hauptursache in dem Überzug durch das erwähnte Häutchen, so mußte der Katalysator nach dessen Beseitigung ganz oder nahezu ganz die frühere Aktivität wieder erlangen. Es war theoretisch nicht zu erwarten, daß der Katalysator nach Beseitigung des Kohle-Häutchens seine ursprüngliche Oberflächen-Spannung völlig zurückgewinnen würde, der Versuch hat uns aber gezeigt, daß die Aktivität des Katalysators nach der beschriebenen Behandlung mit Sauerstoff stets und mit fast gleichem Wert regeneriert wurde.

Hieraus ergibt sich die, wie es scheint, richtige Ansicht über die Ursache der Inaktivierung der Kontakt-Körper bei der Katalyse von organischen Verbindungen. Nur bei der Arbeit mit diesen letzteren läßt sich bekanntlich eine viel raschere Ermüdung des Katalysators konstatieren.

Die beigefügten Diagramme veranschaulichen, mit welcher Geschwindigkeit die Entfernung des Kohle-Häutchens von der Katalysator-Oberfläche mit der Temperatur ansteigt, und welche relativ niedrige Temperatur hierfür erforderlich ist. Das überaus dünne Häutchen wird leichter oxydiert als z. B. aktivierte Kohle, da die heterogene Katalyse organischer Verbindungen der aus der sich zersetzenden Molekeln stammenden Kohle den maximalen Dispersitätsgrad verleiht.

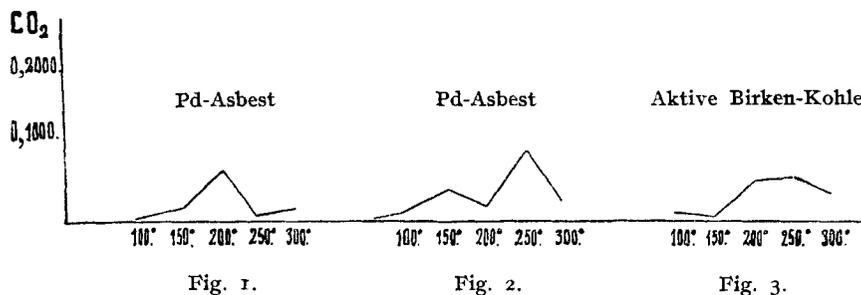


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1 zeigt, daß mit steigender Temperatur zunächst ein Zuwachs und dann eine Abnahme der CO₂-Menge stattfindet, die in der Stunde beim Überleiten von Sauerstoff über palladiiertem Asbest (30%) nach der mit dessen Hilfe durchgeführten Dehydrogenisation von Dekahydro-naphthalin gebildet wird. Die Bildung von Kohlensäure findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (0.0031 g), und erreicht ihr Maximum (0.0799 g) bei 200°, um dann, ungeachtet der Steigerung der Temperatur, stark zu sinken. Das auf dem Katalysator niedergeschlagene Häutchen ist größtenteils beseitigt.

Fig. 2 bezieht sich ebenfalls auf palladiierten Asbest (30%), der jedoch in diesem Fall für die irreversible Pinen-Katalyse gedient hatte³⁾. Dieser, wenn auch teilweise abgeschwächte Katalysator vermochte noch Benzol zu reduzieren; dessenungeachtet war aber die vom Katalysator verrichtete Arbeit zur Ablagerung eines Kohle-Häutchens genügend. Die Oxydation des letzteren mittels Sauerstoffs ist bereits bei 50° (0.0037 g) bemerkbar; sie steigt

³⁾ B. 58, 864 [1925].

dann gegen 250° (0.0853 g) scharf an und sinkt bei höherer Temperatur wieder. Nachdem festgestellt war, daß der Katalysator beim weiteren Durchleiten von Sauerstoff keine Kohlensäure mehr entwickelte, wurde durch das abgekühlte Rohr, nach Ersetzen des Sauerstoffs durch Luft, Wasserstoff geleitet, wonach bei 160° Benzol reduziert wurde. Der Katalysator begann vortrefflich zu hydrieren: zweimaliges Überleiten war ausreichend, um das Benzol in fast reines Hexahydro-benzol ($n_{17} = 1.4303$) zu verwandeln.

Fig. 3 veranschaulicht den Oxydationsversuch mit Sauerstoff an einer Birken-Kohle mit einer Aktivität von 45 % in bezug auf Petroläther. Dieser Versuch hatte den Zweck, die Oxydation von reiner Kohle mit der von platinierter Kohle (Fig. 5), welche uns als hoch aktiver Katalysator diene, zu vergleichen. Aus diesem Versuch ersieht man, daß reine aktivierte Kohle schon bei niedriger Temperatur merklich oxydiert wird, und bei 100° schon 0.0109 g Kohlensäure in der Stunde liefert. Das Maximum der Oxydation wird bei 250° erreicht, während bei 300° die Oxydation wieder schwächer wird. Diese Erscheinung spricht dafür, daß an der Oberfläche der aktivierten Kohle sich eine dünne Schicht fein zerstäubter Kohlenpartikelchen befindet, welche leichter oxydiert werden als die übrige Masse.

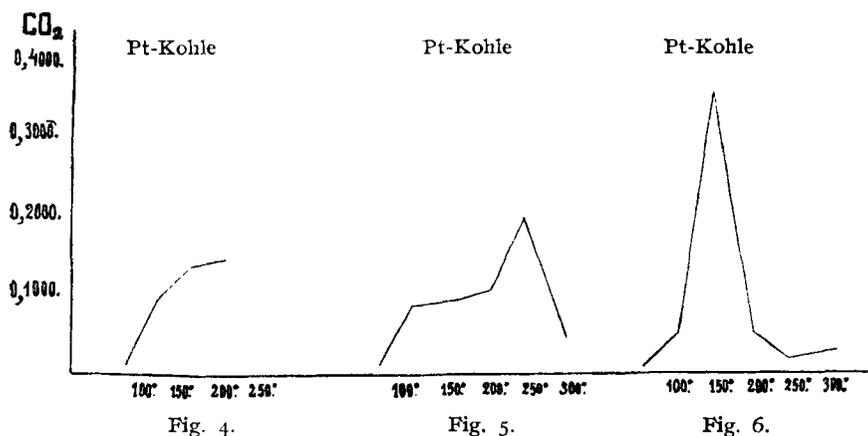


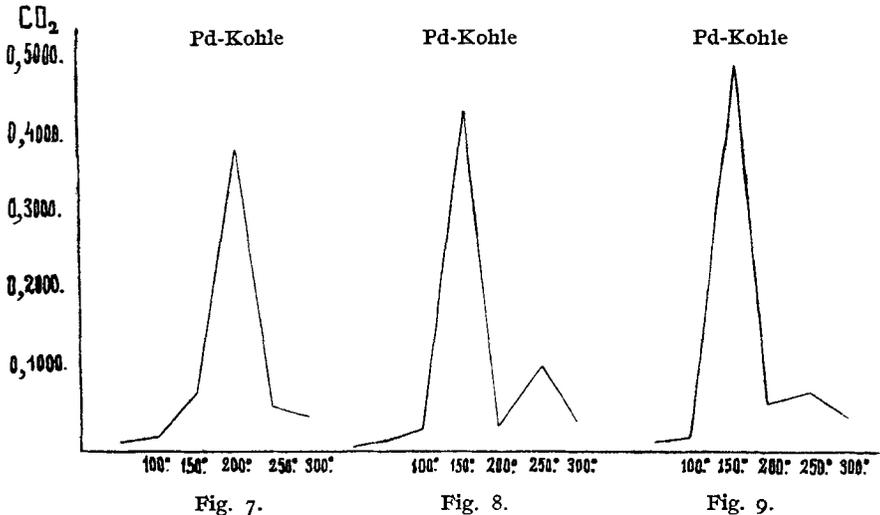
Fig. 4 veranschaulicht, daß der Versuch infolge einer Explosion der im Rohr befindlichen platinierter Kohle, die bei der Geschwindigkeit des Sauerstoff-Stroms von über 10 Bläschen in der Minute eintrat, nicht weiter geführt werden konnte. Bei der Explosion wurde die Kohle in glühendem Zustand aus dem Rohre herausgeschleudert.

Fig. 5 bezieht sich ebenfalls auf platinierter (30 %) Kohle, deren Oxydation mit 75—80 Sauerstoff-Bläschen in der Minute ruhig verlief. Hier zeigt sich eine CO₂-Bildung schon bei 50° (0.0095 g); sie steigt dann rasch an, erreicht bei 250° ihr Maximum (0.2017 g), sinkt aber dann stark, ungeachtet der Steigerung der Temperatur.

Aus den Figg. 4 und 5 ersieht man, daß die Oxydation der äußersten Schicht der platinierter Kohle im Vergleich zur reinen Kohle (Fig. 3) viel energischer verläuft.

Fig. 6 veranschaulicht die Oxydation mittels Sauerstoffs bei einer bereits für Katalysen verwendeten platinierter (30 %) Kohle. Die Oxydation macht

sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar (0.0016 g), erreicht das Maximum bei 150° (0.3649 g) und beginnt bei weiter steigender Temperatur stark zu sinken. Ein Vergleich mit dem Fall 5 zeigt, daß das auf dem Katalysator abgelagerte Kohle-Häutchen so dispers ist, daß es unter dem Einfluß des Platins viel leichter oxydiert wird, als unter denselben Bedingungen die Oberfläche der reinen aktivierten Holzkohle (Fig. 5).



In Fig. 7 ist die Oxydation einer palladinierten (30%) aktiven Kohle mittels Sauerstoffs veranschaulicht, die noch nicht zur Katalyse gebraucht worden und folglich früher nicht mit organischem Material in Kontakt gekommen war. Palladium aktiviert die Oxydation der Oberfläche der Kohle energischer als Platin (Fig. 5); das Maximum (0.3872 g) wird bei 200° erreicht.

Fig. 8 stellt dieselbe palladinierte Kohle dar, nachdem sie bereits zu katalytischen Arbeiten gebraucht und somit mit organischer Substanz in Berührung gekommen war. Hier tritt eine besonders intensive Oxydation (0.4441 g) schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur ein, nämlich bei 150°, d. h. bei derselben Temperatur, wie bei der bereits zu katalytischen Arbeiten verwendeten platinieren Kohle (Fig. 6). Palladium beschleunigt mithin stärker als Platin die Oxydation des auf dem Katalysator abgelagerten Kohle-Häutchens, nach dessen Beseitigung der Katalysator wieder vortrefflich Benzol reduziert: es genügte ein einmaliges Überleiten des Benzols im Wasserstoff-Strom über den auf diese Weise regenerierten Katalysator, um Cyclohexan von normalem Brechungsindex ($n_{23} = 1.4260$) zu erzielen. Der im Wasserstoff-Strom abgekühlte Katalysator entflammte an der Luft sofort.

Fig. 9 veranschaulicht dieselbe Erscheinung mit einer palladinierten aktiven Kohle, die vorher für eine Hydrogenisation von Benzol verwendet worden war. Hier wurde das Oxydationsmaximum (0.4877 g) ebenfalls bei 150° erreicht.

Sowohl die platinieren als auch die palladinierte Holzkohle sind von schwarzer samtartiger Farbe, die auch nach Hydrierungs- bzw. Dehydrierungs-Versuchen nicht verändert erscheint. Leitet man aber über eine solche Kohle

Sauerstoff und beseitigt dadurch das gegen die Oxydation empfindliche Häutchen, so nimmt der im Sauerstoff-Strom abgekühlte Katalysator an seiner Oberfläche einen metallischen Stich ins Graue an. Einzelne Kohlenkörner behalten zwar ihre ursprüngliche Form, sind aber von einem spinnwebähnlichen Metallnetz durchdrungen.

Bei der Beseitigung des Kohle-Häutchens mittels Sauerstoffs wird natürlich auch ein Teil der Holzkohle selbst oxydiert. Die oben angeführten Oxydationsmaxima repräsentieren somit die Gesamtmengen der Kohlensäure, die von der Oxydation des Häutchens und von der aktivierten, platinieren oder palladierten Kohle stammt.

Die klassische, von Berzelius gegebene Definition der Katalyse würde der Wirklichkeit nur dann entsprechen, wenn der Katalysator mit oder ohne Bildung von intermediären Formen auch keine zerstörende Wirkung auf die zu katalysierende Materie ausüben würde. Da nun solche Zerstörungen aber nicht abzuleugnen sind, erkennt man, wie groß der Einfluß der Berührung auf den Gang der chemischen Prozesse ist. Ohne in die Zwischenprodukte der Reaktion einzutreten, nimmt der Katalysator fortwährend an der Reaktion teil; er verändert den dynamischen Charakter und somit auch die Form der Molekeln. Diese Betätigung des Katalysators bleibt aber nicht ohne Einfluß auf die Molekeln: ein Teil derselben wird hierbei, wie wir sahen, vollständig zerstört.

Bei höherer Temperatur (über 250°) wird, je nach der chemischen Natur des Katalysators, die Oberflächen-Energie so groß, daß die Zertrümmerung der mit ihm in Berührung gekommenen Molekeln die Vorhand gewinnt und der zu erwartende normale Gang der Katalyse in den Hintergrund tritt. Das findet, wie Zelinsky und Turowa-Pollak⁴⁾ gezeigt haben, z. B. dann statt, wenn Nickel und Ruthenium anstelle von Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium als Katalysatoren fungieren.

Daß Nickel organische Verbindungen stark angreift und sich dabei mit einem Anflug von Kohle bedeckt, wurde bereits von Sabatier und Senderens festgestellt; diese Erscheinung stand aber in keinem Zusammenhang mit dem Mechanismus der Katalyse, deren Verlauf lediglich auf die Bildung von intermediären Verbindungen zurückgeführt wurde, während die Zersetzung nur als unerwünschter Nebenprozeß aufgefaßt wurde.

Die Zerstörung der zu katalysierenden Substanzen unter dem Einfluß des Kontakts ist eine Erscheinung allgemeinen Charakters, die vielen fein verteilten Metallen eigen ist; es muß deshalb derjenige Katalysator am zweckmäßigsten erscheinen, der den Verlauf der Reaktion wohl beschleunigt, aber den labilen Zustand der Molekeln nicht bis zum tiefgreifenden und vollständigen Zerfall steigert.

Dem Katalysator wird oft eine spezifische, gewissermaßen sogar mystische Rolle zugeschrieben. Der Versuch lehrt, daß die Einhaltung von bestimmten Temperaturen und Drucken noch nicht genügt: es ist außerdem die Gegenwart eines für den gegebenen Fall speziell geeigneten Katalysators erforderlich. Die Synthese des Ammoniaks, dessen Oxydation zu Stickoxyden, die zur Bildung von Salpetersäure führen, ferner die Synthese von Methylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff — das sind lauter Prozesse, die bekanntlich nur in Gegenwart von streng spezifischen Katalysatoren verlaufen.

⁴⁾ B. 58, 1302 [1925].

Diese Spezifität der Katalysatoren macht sich besonders im Bereich der Kohlenwasserstoffe geltend, wo wir von einer selektiven Katalyse⁵⁾ sprechen können, die in Dehydrogenisations-Prozessen⁶⁾ ihren Ausdruck findet.

Ein bestimmter Zusammenhang zwischen den Katalysatoren und der Form der Molekeln und somit auch mit ihrem dynamischen Zustand, der unter dem Einfluß des Kontakts und der Temperatur verändert wird, unterliegt keinem Zweifel.

Meine im Laufe mehrerer Jahre gemachten Beobachtungen über die Katalyse organischer Verbindungen haben mich mithin zu der gleichen Ansicht in bezug auf die katalytischen Erscheinungen geführt, wiesie Mendelejeff⁷⁾ schon längst in so einfacher und origineller Form ausgesprochen hat, einer Ansicht, der sich späterhin Raschig⁸⁾ und neuerdings, wie es scheint, auch Bodenstein⁹⁾ angeschlossen haben.

Bei den Kontaktprozessen der Kohlenstoffverbindungen bedingt der Katalysator die Reaktion nicht nur durch seine Gegenwart, sondern auch dadurch, daß er im Prozeß die Rolle eines wirksamen Prinzips (Agens) spielt; seine Oberflächen-Energie ruft tiefgehende Veränderungen in der chemischen Natur der mit ihm in Berührung kommenden Substanzen hervor.

25. G. S. Hiers¹⁾ und Roger Adams: Über die Reduktion der *o*-Phenylen-essig-propionsäure und verschiedener aromatischer Amine mit Wasserstoff unter Verwendung von Platinoxyd-Platinschwarz als Katalysator (XII. Mitteilung).

(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung hat Helfer²⁾ mitgeteilt, daß es ihm nicht gelungen sei, die *o*-Phenylen-essig-propionsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, mit Wasserstoff und kolloidalem Platin (Skita³⁾) oder mit Platinoxyd-Platinschwarz (Adams⁴⁾) als Katalysator zu reduzieren, während er mit Platinschwarz (Willstätter⁵⁾) zum Ziel kam. Skita⁶⁾ hat jedoch seinerzeit bereits vorausgesagt, daß bei richtiger Herstellung bzw. Anwendung das kolloidale Platin sich bei der oben erwähnten Säure als wirksamerer Katalysator erweisen sollte als das Platinschwarz und inzwischen auch durch Versuche nachgewiesen, daß bei korrekter Anwendung von kolloidalem Platin die Beschleunigung der Reaktion tat-

⁵⁾ B. **45**, 3678 [1912]. ⁶⁾ B. **56**, 1249, 1716, 1718 [1923], **57**, 669 [1924].

⁷⁾ ZR. **18**, 8 [1886]. ⁸⁾ Z. Ang. **19**, 1985 [1906]. ⁹⁾ A. **440**, 177 [1924].

¹⁾ Auszug aus der Doktor-Arbeit von G. S. Hiers; chem. Abteil. der Universität von Illinois.

Das für diese Untersuchung benötigte Platin wurde unter Zuhilfenahme einer Spende aus dem Bache-Fonds der National Academy of Science beschafft. Für diese Beihilfe möchten die Verfasser auch an dieser Stelle ihren verbindlichsten Dank aussprechen.

²⁾ Helv. **6**, 785 [1923]. ³⁾ B. **45**, 3579 [1912].

⁴⁾ a) Voorhees und Adams, Am. Soc. **44**, 1397 [1922]. Bezüglich der besten Darstellungsmethode des Katalysators vergl. b) Adams und Shriner, Am. Soc. **45**, 2171 [1923].

⁵⁾ B. **45**, 1471 [1912]. ⁶⁾ B. **57**, 1977 [1924].