

277. W. S. Ssadirow und A. K. Michailow:
Die Hydrierung des Fluorens unter Druck in Gegenwart von Nickel
oder Osmium unter Zusatz von Cerium und Thorium.

[Aus d. Staats-Institut für angewandte Chemie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 13. Juli 1928.)

Die Hydrierung des Fluorens unter Druck in Gegenwart von Nickel-oxyd wurde von W. Ipatiew durchgeführt¹⁾. Die Reaktion verläuft sehr schwierig: 20 g Fluoren und 3 g Nickeloxyd müssen bei etwa 300° und 120 Atm. Wasserstoff-Druck 24 Stdn. gehalten werden, um Dekahydro-fluoren, C₁₃H₂₀, zu liefern. Zur Erreichung einer vollständigen Hydrierung, bis zum Perhydro-fluoren, C₁₃H₂₂, ist es nötig, das zuerst erhaltene, isolierte Dekahydro-fluoren nochmals längere Zeit unter Anwendung von neuem, evtl. nach Aktivierung von altem Katalysator zu erwärmen.

Es war nun von Interesse zu prüfen, ob unsere mächtigen Katalysatoren, das Osmium selbst oder mit Zusätzen von Ceriumdioxyd bzw. Thoriumdioxyd, in stande seien, Fluoren leichter zu hydrieren, und zu sehen, ob eine Aktivierung von Nickeloxyd durch Cerium möglich sei, in ähnlicher Weise, wie dies mit Osmium bereits gefunden worden ist. Das Fluoren erschien als eine für solche Untersuchungen sehr geeignete Substanz, da es in bezug auf Temperatur-Einwirkung indifferent ist (es destilliert ohne Zersetzung bei 294°) und gibt nur zwei Hydrierungsprodukte, die leicht unterschieden werden können.

Der Aktivitäts-Grad der Katalysatoren wurde durch die Absorptionswerte von Wasserstoff im Laufe bestimmter Zeitintervalle ausgedrückt, z. B. jede 15 bzw. 60 Min. abgelesen.

Hydrierung des Fluorens unter Anwendung des Osmiums.

40 g Fluoren wurden mit 29 g eines Katalysators gemischt, welcher aus 1.6 g Osmium und 27.4 g Asbest bestand; es wurden also 4% Osmium (auf das Fluoren berechnet) in Arbeit genommen. Das Fluoren wurde zusammen mit dem Osmium-Asbest in einem Glasrohr in dem Ipatiewschen Druckapparat eingeschlossen und der Apparat mit Wasserstoff bei 25° auf 105 Atm. gefüllt. Beim Erwärmen auf 300° erreichte der Druck 165 Atm., fing dann aber infolge der beginnenden Hydrierung zu fallen an.

Die Verfolgung der Abnahme des Druckes in Atm. in Zeiträumen von 15 Min. bzw. 60 Min. ergab uns die folgenden Reihen:

							Zeit	
I	6, 7, 9, 7	7, 7, 4, 7	5, 4, 2, 4	2, 1 ¹ / ₂ , 4 ¹ / ₂ , 5	3, 2, 3, 3	2, 1, 0, 2	1, 3, 1	15 Min.
	29	25	15	13	11	5		60 Min.
II	0, 2, 0, 1	0, 0, 1, 4	0, 0, 0					15 Min.

Die Reaktion war also tatsächlich im Laufe von 6¹/₂ Stdn. unter Aufnahme von 105 Atm. Wasserstoff, welche bei 300° abgelesen wurden und bei Zimmer-Temperatur 77 Atm. entsprechen, vollendet. Bei Anwendung von Nickeloxyd verläuft die Hydrierung nach den Angaben von W. Ipatiew viel langsamer, da sie bei Verwendung von 20 g Fluoren und 15% Nickel-oxyd über 24 Stdn. erforderte.

¹⁾ B. 42, 2093 [1909].

Die Hydrierungsprodukte wurden vom Katalysator durch Absaugen und Extraktion im Soxhlet-Apparat getrennt; sie waren flüssig und ergaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

Fraktionen	Siedepunkte	Spez. Gew. bei 15°	Brech.-Koeffiz. bei 15°	Ausbeuten
I	254—258°	0.9751	1.5210	22 %
II	258—265°	0.9868	1.5250}	
III	265—270°	0.9868	1.5320}	

Nach wiederholter Destillation wurde Fraktion I bei 255—260° aufgesammelt; die vereinigten Fraktionen II und III siedeten nach erneuter Destillation hauptsächlich zwischen 258° und 260°. Diese beiden Hauptfraktionen wurden analysiert.

Fraktion	Gefunden	Berechn. für C ₁₃ H ₂₀	Berechn. für C ₁₃ H ₂₂
I	C 87.37, H 12.23	—	C 87.63, H 12.36
II	C 88.43, H 11.42	C 88.63, H 11.36	—

Es hat sich also herausgestellt, daß bei der Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Osmium sich in bedeutender Menge (bis etwa 78%) Dekahydrofluoren und nur im untergeordneten Maße das Perhydrofluoren bildet, während bei der Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Nickeloxyd ausschließlich das Dekahydrofluoren gefunden worden ist; obwohl im ersten Falle die Menge der hydrierbaren Substanz doppelt so groß und die Menge des Katalysators 3-mal kleiner war, dauerte die Hydrierung nur den vierten Teil der Zeit, wie im zweiten Falle.

Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Osmium und Ceriumdioxyd.

Es wurden 40 g Fluoren und 15.9 g eines Katalysators verwendet, der aus 3.18 g Osmium, 0.16 g CeO₂ und 12.56 g Asbest bestand, der also nach seiner Zusammensetzung 20% Os + 1% CeO₂ entsprach; in bezug auf das Fluoren kamen also 8% Osmium und 0.4% CeO₂ zur Anwendung.

Der Ipatiewsche Druckapparat wurde bei 25° mit Wasserstoff bis auf 102 Atm. gefüllt. Bei 300° ergaben sich als Maximaldruck 153 Atm. Die Hydrierung begann schon vor der Einstellung dieses Maximaldruckes, welcher, übereinstimmend mit Erfahrungen bei früheren Versuchen, bei 300° etwa 165 Atm. erreichen sollte. Wir haben hier einen besonderen Fall, bei welchem jede Induktionszeit fehlt und die Anfangs-Temperatur der Reaktion durch den Einfluß von CeO₂ herabgesetzt wird.

Der Gang der Hydrierung wird durch folgende Reihe illustriert, welche die Druckabnahmen in Zeiträumen von 15 bzw. 60 Min. wiedergibt:

I	45, 16, 12, 8	5, 4, 2, 4	2, 1, 2, 1	1, 1, 2, 1	1, 1, 0, 0	1, 0, 1, 0	15 Min.]
	81	15	6	5	2	2	60 Min.

Ein kleiner Zusatz von Ceriumdioxyd ruft demnach eine außerordentliche Beschleunigung der Hydrierung des Fluorens hervor. In den ersten 15 Min. wird bereits fast die Hälfte des überhaupt vorhandenen Wasserstoffs absorbiert, und in der ersten Stunde ist die Reaktion schon fast abgeschlossen. Die Kurve der Abnahmen des Druckes in je 15 Min. zeigt keine Wellen, sondern fällt schroff ab. Der Hydrierungsprozeß vollzieht sich ähnlich einer Verpuffung bzw. explosionsartig.

Betrachtet man aber die Druckabnahmen in Zeiträumen von 1 Min., so stellen sich deutliche Oszillationen der Hydrierungs-Geschwindigkeiten heraus:

5.6.3.6.4.4.4.2.1.2.1.2.1.1.1.2.1.1.2.1.2.1. usw.

Bei der Destillation der Hydrierungsprodukte wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktionen	Siedepunkte	Spez. Gew. bei 15°	Brech.-Koeffiz. bei 15°	Ausbeuten
1	190—245°	0.9103	1.5200	35.87 %
2	245—260°	0.9263	1.4940	28.25 %
3	260—280°	0.9234	—	29.15 %
4	280—295°	Schmp. 115°	—	6.70 %

Die Substanz vom Schmp. 115°, welche sich in Fraktion 4 befand, erwies sich als unverändertes Fluoren.

Die übrigen Fraktionen wurden vereinigt und bei 12 mm destilliert.

Fraktionen	Siedepunkt	C	H	Mol.-Gew.	Spez. Gew. bei 15°	Formel
I	90—110°	87.10	11.9	165	0.9103	C ₁₃ H ₂₂
II	110—120°	87.77	12.16	—	0.9263	C ₁₃ H ₂₂

Der Gehalt an Perhydro-fluoren in sämtlichen Hydrierungsprodukten kann auf 93% geschätzt werden.

Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Osmium und Thoriumdioxyd.

26 g Fluoren wurden mit 1.2 g Osmium-Asbest in Gegenwart von 1^o, ThO₂ hydriert. Der Maximaldruck stellte sich schon bei 280° ein und begann dann schnell zu fallen; der Gang der Reaktion wird durch folgende Reihen wiedergegeben:

Zeit						
15 Min.	11, 12, 14, 11	8, 9, 9, 8	5, 6, 2, 4	2, 2, 2, 1	2, 2, 3, 1	1, 1, 2, 2
60 Min.	48	34	17	7	8	6

Bezieht man die Stunden-Abnahmen auf 40 g Fluoren, so erhält man die folgende Reihe: 74, 52, 26, 11, 12, 9.

Aus diesem Versuche kann gefolgert werden, daß bei Gegenwart von Osmium und Thoriumdioxyd die Hydrierung des Fluorens noch viel intensiver verläuft, als wenn Osmium allein oder in Anwesenheit von Ceriumdioxyd zur Verwendung kommt.

Die Untersuchung der Hydrierungsprodukte hat gezeigt, daß sie ausschließlich aus Perhydro-fluoren bestanden.

Bei Zusatz einer geringen Menge Ceriumdioxyd zum Osmium äußerte sich die katalytische Kraft am stärksten im Laufe der ersten Stunde, sogar schon im Laufe der ersten 15 Min.; bei Zusatz von Thoriumdioxyd verteilt sich die katalytische Wirkung gleichmäßig stark auf mehrere Stunden.

In beiden Fällen zeigen die Kurven keinen wellen-artigen Verlauf, was auf eine kleine Ermüdungs-Fähigkeit der Katalysatoren hindeutet.

Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Nickeloxyd.

Um die Wirkung des Nickeloxys auf Fluoren unter unseren Hydrierungs-Bedingungen zu prüfen, hatten wir folgenden Versuch angestellt: 40 g

Fluoren und 18 g mit NiO imprägnierter Asbest (Ni-Gehalt 14.25%) wurden in dem Ipatiewschen Druck-Apparat eingeschlossen und Wasserstoff bei 25° bis auf 113 Atm. eingefüllt. Bei 300° erreichte der Druck 193 Atm. Folgende Reihen illustrieren die Arbeit des Katalysators in Zeiträumen von 15 und 60 Min.

Zeit							
I	15 Min.	<u>6, 7, 2, 1</u>	<u>2, 3, 1, 2</u>	<u>1, 1, 3, 2</u>	<u>1, 2, 1, 2</u>	<u>2, 1, 2, 1</u>	
	60 Min.	16	8	7	6	6	
II	15 Min.	<u>2, 2, 2, 2, 2</u>	<u>2, 1, 2, 1</u>	<u>1, 2, 3, 0</u>	<u>1, 0, 0, 1</u>	<u>1, 0, 1, 0</u>	<u>0, 0, 1, 1</u>
	60 Min.	8	6	6	2	2	2
III	15 Min.	<u>1, 0, 0, 0</u>	<u>0, 0, 0, 0</u>	<u>0, 0, 1, 0</u>	<u>0, 0, 1, 0</u>	<u>0, 0, 0, 0</u>	<u>0, 0, 0, 0</u>

Die Hydrierung verläuft mithin ziemlich schwach. Die maximale Abnahme des Druckes wird im Laufe der ersten Stunde beobachtet, sie erreichte aber nur 16 Atm., während sie bei Osmium auf 29 Atm. kam; in den ersten 15 Min. war die Abnahme in beiden Fällen nur 6 Atm. Tatsächlich kommt die Hydrierung nach 8 Stdn. zum Stillstand. Die Untersuchung der Hydrierungsprodukte ergab Folgendes: Bei der Destillation erhält man zwei Fraktionen: 1. vom Sdp. 254–265°, Ausbeute 73.2%; 2. vom Sdp. 280 bis 295°, Ausbeute 24.15%. Die erste Fraktion stellte sich als Dekahydrofluoren, die zweite als unverändertes Fluoren heraus.

Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Nickeloxyd und Ceriumdioxyd.

40 g Fluoren und 15 g eines Nickeloxyd-Asbestes mit 14.25% Ni und 1% CeO₂ wurden wie oben im Ipatiewschen Druck-Apparat behandelt. Maximaler Druck bei 300° 113 Atm. Der Hydrierungsgang wird durch folgende Reihen wiedergegeben:

Zeit						
I	15 Min.	<u>40, 13, 5, 6</u>	<u>3, 6, 2, 2</u>	<u>2, 2, 2, 1</u>		
	60 Min.	64	13	7		
II	15 Min.	<u>0, 0, 2, 2</u>	<u>2, 1, 0, 1</u>	<u>1, 1, 2, 2</u>	<u>1, 1, 1, 2</u>	<u>1, 0, 2, 1</u>
	60 Min.	4	4	6	5	4

Schon ein geringer Zusatz von Ceriumdioxyd zum Nickeloxyd ruft also eine außerordentliche Beschleunigung der Hydrierung hervor. In den ersten 15 Min. erreicht die Abnahme des Druckes bis 40 Atm. gegen nur 6 Atm. ohne Ceriumdioxyd. Die Stunden-Geschwindigkeit vergrößert sich bis auf 64 Atm. anstatt 16 Atm. ohne Cerium. Die Hydrierungsprodukte bestehen fast ausschließlich aus Perhydrofluoren (98.2%).

Hydrierung des Fluorens in Gegenwart von Nickeloxyd und Thoriumdioxyd.

30 g Fluoren und 15 g eines Katalysators, welcher aus Nickel-Asbest mit 14.5% Ni und 1% ThO₂ bestand, wurden wie oben behandelt. Der Druck-Apparat wurde auf 130 Atm. bei 20° gefüllt. Der Maximaldruck bei 300° war 256 Atm. Den Hydrierungsgang zeigen folgende Reihen:

Zeit							
I	15 Min.	0, 0, 0, 0	0, 0, 2, 1	2, 1, 0, 1	0, 0, 0, 0	1, 0, 0, 1	1, 1, 1, 0
	60 Min.	0	3	4	0	2	3
II	15 Min.	0, 2, 0, 0	0, 0, 0, 0	0, 0, 0, 0			
	60 Min.	2	0	0			

Bei 10-stdg. Erwärmen wurden nur 10 Atm. aufgenommen, abgelesen bei 20⁰. Zweifellos unterdrückt also ein Zusatz von Thoriumdioxyd die ursprüngliche Kraft des Nickeloxys, während ein Zusatz von Ceriumdioxyd sie stark anregt. Das in Arbeit genommene Fluoren wurde in seiner ganzen Menge zurückgewonnen.

In der folgenden Tabelle wird die Wirkung der verschiedenen, weiter oben untersuchten Katalysatoren verglichen.

Katalysator	Wasserstoff-Abnahme in Atm.					Ausbeute an Perhydrofluoren in %
	Erste 15 Min.	Erste Stunde	Zweite Stunde	Dritte Stunde	Gesamt-Abnahme	
Os	6	29	25	15	77	22
Os + CeO ₂	45	81	15	6	79	93
Os + ThO ₂	17	74	52	26	139	96
NiO	6	16	8	7	50	0
NiO + CeO ₂	40	64	13	7	99	98
NiO + ThO ₂	0	0	3	4	10	0

Osmium und Nickeloxyd zeigen also in den ersten 15 Min. die gleiche Aufnahme-Fähigkeit für Wasserstoff. Winzige Zusätze von Ceriumdioxyd sind im stande, in beiden Fällen diese Fähigkeit um das 7-fache zu vergrößern. Dagegen verhält sich Thoriumdioxyd verschieden: es verstärkt die katalytische Wirkung des Osmiums und unterdrückt die katalytische Wirkung des Nickeloxys.

Aus dem Vergleich des Hydrierungsprozesses von Fluoren unter Anwendung von verschiedenen Katalysatoren können wir ersehen, daß Osmium sich viel aktiver erweist als Nickeloxyd, denn die Abnahmen des Druckes sind in erster, zweiter und dritter Stunde beim Osmium viel höher als beim Nickeloxyd. Auch die Gesamtmenge der aufgenommenen Atmosphären Wasserstoff ist bei Osmium größer. Die Ausbeute an Perhydrofluoren beträgt bei Osmium 22%, während bei Nickeloxyd sich nur Dekahydrofluoren bildet. Ferner wurde die sehr wichtige Tatsache konstatiert, daß Nickeloxyd in Gegenwart von Ceriumdioxyd in bezug auf Fluoren gleichwertig mit Osmium erscheint, was eine erhebliche Bedeutung hat, in Anbetracht der großen Kosten des Osmiums und der Verluste, welche infolge seiner Oxydierbarkeit und Flüchtigkeit schwer vermeidbar sind. Das Problem der gegenseitigen Beziehungen zwischen den hydrierbaren Verbindungen und der feineren Zusammensetzung der Katalysatoren, besonders im Sinne des Einflusses von „Promotoren“, eröffnet hier neue und weite Ausblicke, welche sowohl allgemeine als auch praktische Bedeutung erlangen können.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.