

270. Kurt Packendorff und L. Leder-Packendorff: Studien über Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysatoren.

[Aus dem Zelinsky-Laboratorium d. Staats-Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1934.)

Bei der Dehydrierung von Cyclohexan-Derivaten nach der Methode von Zelinsky¹⁾ hängt der Erfolg wesentlich von den Eigenschaften des hierzu verwendeten Katalysators ab. Die erforderlichen Katalysatoren werden gewöhnlich dadurch hergestellt, daß man Platin auf einer Trägermasse aus einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure niederschlägt, was z. B. nach der Vorschrift von Zelinsky und Borissow²⁾ geschehen kann. Hierbei werden jedoch Katalysatoren erhalten, die meistens besser für Hydrierungs-Zwecke geeignet sind.

Nach unseren Erfahrungen kann ein Katalysator, der zur Ausführung von Dehydrierungs-Reaktionen gut geeignet ist, dadurch hergestellt werden, daß man die mit Platinchlorwasserstoffsäure getränkte Trägermasse im Rohr bei 100–150° mit Wasserstoff reduziert. Es zeigte sich, daß derartige Katalysatoren für Hydrierungs-Zwecke schlecht geeignet sind. Vom theoretischen Standpunkte ist ein derartiges Verhalten von Katalysatoren nicht zu erwarten, vielmehr sollte ein beliebiger Platin-Katalysator ebenso gut hydrieren, wie dehydrieren. Es müßte nämlich gleichgültig sein, von welcher Seite aus das für bestimmte Temperatur-Bedingungen sich einstellende Gleichgewicht: $C_6H_6 + 3 H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$ erreicht wird. Maßgebend für die Lage des Gleichgewichtes sollte lediglich die Temperatur sein. Allerdings sagt diese Gleichung nichts über die Geschwindigkeiten der beiden, in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen aus. Höchstwahrscheinlich sind diese nicht gleich.

Wir konnten nachweisen, daß typische Dehydrierungs-Katalysatoren schon bei 170–180° merklich dehydrieren, also bei einer Temperatur, die gewöhnlich als Optimum für den Hydrierungsvorgang gilt. Umgekehrt vermag ein typischer Hydrierungs-Katalysator noch bei 310° Benzol zu etwa 30% in Cyclohexan umzuwandeln. Soviel uns bekannt, fehlt bislang eine genügende Erklärung für ein derartiges Verhalten von unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Katalysatoren.

Aus der Tatsache, daß bei 150–180° dargestellte Katalysatoren ausgesprochen dehydrieren, während Katalysatoren, die bei bedeutend tieferer Temperatur (etwa 0–10°) bereitet wurden, gut hydrieren, läßt sich eine Erklärung des typischen Verhaltens dieser Katalysatoren ableiten.

Es ist bekannt, daß die Aktivität eines Katalysators umso geringer ist, je höher die Temperatur war, bei der er dargestellt wurde. Man kann somit die Fähigkeit eines Katalysators, gut zu dehydrieren, mit dessen geringerer Aktivität einem Hydrierungs-Katalysator gegenüber erklären.

Liegen die Verhältnisse wirklich so, dann muß ein typischer Hydrierungs-Katalysator durch Vergiftung, d. h. durch Verminderung seiner Aktivität, zum Dehydrierungs-Katalysator werden.

Als wir einen ausgesprochenen Hydrierungs-Katalysator, dessen Eigenschaften zunächst genau definiert wurden, vergifteten, ergab sich, daß eine vollständige Umkehrung seiner Eigenschaften eintrat. Aus einem typischen Hydrierungs-Katalysator war ein typischer Dehydrierungs-Katalysator geworden.

¹⁾ B. 44, 3121 [1911], 45, 3678 [1912].

²⁾ B. 57, 150 [1924].

Wir vergifteten den Katalysator mit Phosphor dadurch, daß wir eine verdünnte Phosphortrichlorid-Lösung in Benzol bei 300° in raschem Tempo zu dem Katalysator zutropfen ließen. Es trat sofort Chlorwasserstoff-Entwicklung ein; ein Geruch nach Phosphorverbindungen konnte nicht wahrgenommen werden.

Es sei hier kurz bemerkt, daß eine Vergiftung mit Schwefel, wie zu erwarten war, nicht den gewünschten Erfolg hatte, denn schon Harcourt³⁾ hat gezeigt, daß der Schwefel in seinen Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff über Platin-Kontakten bei etwa 300° zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, wobei letzterer entweicht, ohne den Katalysator zu schädigen.

Der Katalysator, der vor der Vergiftung noch bei 310° gut hydrierte, d. h. Benzol zu etwa 30% in Cyclohexan verwandelte, hatte nach der Vergiftung diese Fähigkeit vollständig verloren. In Abwesenheit von Wasserstoff, d. h. unter den Bedingungen der Dehydrogenisations-Katalyse, trat nahezu vollständige Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol ein.

Diese Versuche weisen darauf hin, daß die Erscheinungen der Dehydrierungs-Katalyse und der Hydrierungs-Katalyse durchaus von der Aktivität des Katalysators abhängen und nicht allein durch die Verschiedenheit der Temperatur-Bedingungen erklärt werden können. Des weiteren gestattet diese Auffassung, die Erscheinung der wechselnden Eigenschaften der durch Reduktion mit Formaldehyd-Alkali erhaltenen Katalysatoren zu erklären.

Nimmt man an, was nicht sehr unwahrscheinlich ist, daß ein feinkörniger Katalysator mit unregelmäßig ausgebildetem Korn aktiver ist, als ein grobkörniger Katalysator mit regelmäßig gewachsenem Korn, so ergibt sich folgendes: Wird die Reduktion des Platins sehr langsam in träger Reaktion vorgenommen, so ist ein grobes, regelmäßiges Korn zu erwarten. Dagegen muß bei schnell und heftig verlaufender Reaktion ein feines, unregelmäßiges Korn entstehen. Hieraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Aktivität eines Katalysators und der Geschwindigkeit der zu seiner Entstehung führenden Reaktion. Wir besitzen Hinweise auf derartige Zusammenhänge, jedoch muß diese Anschauung noch eingehend experimentell geprüft werden.

Die Umkehr der Eigenschaften eines Hydrierungs-Katalysators durch Vergiftung erinnert sehr an die von Rosemund und Mitarbeitern erstmals beschriebene „selektive Vergiftung“⁴⁾. Andererseits erinnert diese Umkehr an den von E. Ott⁵⁾ durchgeführten scharfsinnigen Nachweis der Abhängigkeit selektiver katalytischer Hydrierungen von der Aktivität des verwendeten Katalysators.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung eines Dehydrierungs-Katalysators wurde folgendermaßen verfahren: 30 g Aktivkohle wurde mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (5.2 g Platin enthaltend) unter Umrühren in einer Porzellanschale versetzt. Die Lösung muß so bemessen werden, daß die Kohle von der Flüssigkeit gerade bedeckt ist. Nach etwa 10 Min. ist die Lösung von der Kohle aufgesogen, worauf bei 100° im Trockenschrank getrocknet wird. Nach dem Trocknen wird die vorpräparierte

³⁾ Journ. chem. Soc. London **26**, 1270 [1873]; vergl. hierzu die bekannte Schwefel-Bestimmungsmethode nach ter Meulen.

⁴⁾ B. **54**, 425, 638, 1092, 2033, 2038 [1921]. ⁵⁾ B. **60**, 624 [1927], **61**, 2119 [1928].

Kohle in einer passenden Röhre bei 100° im Wasserstoffstrom erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt Reduktion ein, was an der gleichmäßigen Entwicklung von Chlorwasserstoff erkannt wird. Nach 2 Stdn. wird die Temperatur langsam auf $140-150^{\circ}$ erhöht und die Reduktion bei dieser Temperatur zu Ende geführt. Anschließend wird noch 1-2 Stdn. Wasserstoff bei 300° (d. h. der Dehydrierungs-Temperatur) durch das Rohr durchgeleitet.

Die Prüfung des Katalysators mit Methyl-cyclohexan ergab: Methyl-cyclohexan ($n_D^{18} = 1.4243$), mit einer Geschwindigkeit von 26 Tropfen in der Minute bei $290-300^{\circ}$ über den Katalysator geleitet (ohne Wasserstoff-Zufuhr), lieferte ein Katalysat, dessen Brechungsindex $n_D^{18} = 1.4932$ war (Toluol: $n_D^{15} = 1.4998$)⁶⁾.

Benzol ($n_D^{17} = 1.5032$), mit demselben Katalysator bei 180° im Wasserstoffstrom hydriert (6 Tropfen in der Minute), lieferte ein Katalysat, das den Brechungsindex $n_D^{17} = 1.4668$ besaß. Nach wiederholter Hydrierung dieses Katalysates sank der Brechungsindex bis auf $n_D^{17} = 1.4470$ (Cyclohexan: $n_D^{17} = 1.4282$).

Ein nach derselben Methode auf Asbest niedergeschlagener Katalysator zeigte ähnliche Eigenschaften: Cyclohexan ($n_D^{17} = 1.4282$) wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 Tropfen in der Minute bei 310° über den Katalysator geleitet (ohne Wasserstoff-Zufuhr). Nach 1-maligem Durchleiten des Cyclohexans wurde ein Katalysat mit dem Brechungsindex $n_D^{18} = 1.4970$ erhalten. Nach 2-maligem Durchleiten durch das Rohr war $n_D^{18} = 1.5012$ (Benzol: $n_D^{17} = 1.5032$).

Benzol ($n_D^{17} = 1.5032$), mit einer Geschwindigkeit von 6 Tropfen in der Minute im Wasserstoffstrom bei 180° über den Katalysator geleitet, wurde nur teilweise hydriert: $n_D^{18} = 1.4653$; nach 2-maligem Überleiten über den Katalysator war $n_D^{18} = 1.4452$.

Ein nach Zelinsky und Borissow²⁾ auf Aktivkohle niedergeschlagener Platin-Katalysator mußte nach seinen Eigenschaften als ausgezeichneter Hydrierungs-Katalysator bezeichnet werden. Die Ergebnisse der Prüfung dieses Katalysators sind unten tabellarisch zusammengestellt.

Die Prüfung wurde bei gleichbleibender Tropfenzahl (10 Tropfen in der Minute) bei 220° und 310° im Wasserstoffstrom an Benzol vorgenommen, außerdem wurde der Katalysator ohne Wasserstoff-Zufuhr mit Cyclohexan geprüft.

	Ausgangsmaterial	Katalysat
t °	n_D^{20}	n_D^{20}
220	1.5005	1.4290
310	1.5005	1.4430
310	1.4242	1.4250

Nachdem die Eigenschaften des Katalysators auf diese Weise festgestellt waren, wurde der Katalysator vergiftet. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 3 Tropfen Phosphortrichlorid in 15 ccm Benzol in raschem Tempo bei 310° zu dem Katalysator (8.5 g) zugetropft. Es trat sofort deutlich wahrnehmbare Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Nach

⁶⁾ Bei 180° und denselben Versuchs-Bedingungen dehydriert dieser Katalysator Cyclohexan ($n_D^{18} = 1.4242$) zu einem Katalysat mit dem Brechungsindex $n_D^{18} = 1.4368$.

erfolgter Vergiftung wurde noch 20 Min. lang Wasserstoff über den Katalysator geleitet, worauf seine Eigenschaften abermals geprüft wurden. Diese Prüfung geschah wie vorstehend beschrieben und unter Innehaltung derselben Tropfenzahl. Die Ergebnisse sind nachstehend tabellarisch zusammengefaßt:

t °	Ausgangsmaterial n_D^{20}	Katalysat n_D^{20}
220	1.5005	1.4972
310	1.5005	1.4999
310	1.4242	1.4995

Vergleicht man die Eigenschaften des Katalysators vor und nach der Vergiftung, so sieht man mit aller Deutlichkeit, daß eine völlige Umkehr derselben eingetreten ist. Besonders bemerkenswert ist, daß nach der Vergiftung der Katalysator die Fähigkeit zu hydrieren vollständig verloren hat, dagegen umso besser dehydriert.

Mit der weiteren Untersuchung dieser außerordentlich interessanten „Vergiftungs-Erscheinung“ des Katalysators sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Zelinsky für sein freundliches Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Untersuchung unseren Dank auszusprechen.

271. Costin D. Nenitzescu und Dimitrie A. Isacescu: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, X. Mitteil.: Über die hydrierende Wirkung des Systems Aluminiumchlorid-gesättigter Kohlenwasserstoff gegenüber einigen anorganischen Halogeniden.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 21. Juni 1934.)

Wie früher¹⁾ gezeigt wurde, vermag das Aluminiumchlorid, bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, den Wasserstoff eines gesättigten Kohlenwasserstoffs so stark zu aktivieren, daß er leicht von Acceptoren aufgenommen wird. Am besten fungieren als Acceptoren Halogenderivate mit reaktionsfähigem Halogen (aromatisch gebundenes Halogen reagiert nicht), welche zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden: $R.Hlg + 2H \rightarrow R.H + H.Hlg$.

Die Säure-chloride gehen teilweise in Aldehyde über. In Abwesenheit von Halogenderivaten kann die Kohlenstoffkette des gesättigten Kohlenwasserstoffs selbst als Acceptor für den Wasserstoff wirken, wobei sie in kleinere gesättigte Bruchstücke zerfällt (Mc. Affees Crack-Verfahren).

In vorliegender Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die hydrierende Wirkung des Systems Aluminiumchlorid-gesättigter Kohlenwasserstoff auf anorganische Halogenverbindungen zu erweitern. Als gesättigten Kohlenwasserstoff wählten wir das Cyclohexan, und zwar aus folgendem Grunde: Die Kohlenwasserstoffe der Paraffin-Reihe, wie z. B. Hexan und Heptan, gehen bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid, abgesehen von den oben erwähnten Spaltungen, drei verschiedene wasserstoff-

¹⁾ A. 491, 189 [1931].