

b) Spaltung: 6 g [ϵ -Diäthylamino-*n*-amyl]-phenyl-äther wurden mit 40 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Das abgespaltene Phenol wurde mit Wasserdampf abgeblasen, die saure Lösung mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der über Natriumsulfat getrocknete Äther wurde bei 15–20° und Unterdruck abgedampft und der Rückstand rasch destilliert. Der größere Teil polymerisierte sich unter Bildung von Krystallen, der kleinere (1.6 g) blieb ein helles Öl vom ungefähren Sdp.₁₂ 85–90°, das sich aber auch innerhalb weniger Stunden restlos polymerisierte.

c) Polymerisation: Das Polymerisationsprodukt schmolz, nach Umlösen aus Aceton, bei 275°; es waren hygroskopische Blättchen.

Pikrat: Aus Alkohol gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmp. 241°.

$C_{15}H_{22}O_7N_4$. Ber. N 15.13. Gef. N 15.17.

Chloraurat: Aus verd. Salzsäure gelbe Nadeln. Schmp. 249°.

$C_9H_{20}NCl_4Au$. Ber. Au 40.95. Gef. Au 40.73.

d) *N*-Diäthyl-piperidiniumchlorid: Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 5 g *N*-Äthyl-piperidin vom Sdp. 128–130°, 6 g Jodäthyl und 5 ccm Äther schied sich das *N*-Äthyl-piperidin-Jodäthylat in großen, prismatischen Krystallen aus. Es wurde abgesogen, mit Äther gut gewaschen und in wäßriger Lösung mit frisch gefällttem Silberchlorid 2 Stdn. geschüttelt. Nach Absaugen des Niederschlages wurde die klare Lösung bei Unterdruck eingedampft und der Rückstand aus Aceton umgelöst. Hygroskopische Blättchen vom Schmp. 275°, Misch-Schmp. mit dem Polymerisationsprodukt, das unter c) beschrieben wurde, 275°.

Das Pikrat schmolz, allein und mit einem nach a–c) dargestellten Präparat gemischt, bei 241°, das Chloraurat, allein und mit einem nach a–c) dargestellten Präparat gemischt, bei 249°.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft für die unserer Arbeit gewährte Unterstützung.

149. M. S. Platonow, S. B. Anissimow und W. M. Krascheninnikowa: Über die katalytischen Eigenschaften des Rheniums.

[Aus d. Laboratorium für allgemein. Chemie d. Leningrader Chemisch-technologischen Instituts.]

Die Eigenschaften des Rheniums und seiner Verbindungen sind eingehend untersucht worden, doch ist über ihre Verwendung als Katalysatoren äußerst wenig bekannt. Aus einer großen Anzahl von Arbeiten, die sich mit der Chemie des Rheniums befassen, wollen wir nur die Arbeit von Tropsch und Kassler¹⁾ erwähnen. Diese Autoren haben die Hydrierung von Äthylen und Kohlenoxyd und auch den Zerfall des letzteren in Gegenwart von auf Träger aufgetragenem Rhenium und von Kupfer-Rhenium-Mischkatalysatoren untersucht. Außerdem gibt es noch einige Patente²⁾, in

¹⁾ B. 63, 2149 [1930].

²⁾ z. B. Engl. Pat. 346652, 358180; Schweiz. Pat. 146845; Dtsch. Reichs-Pat. 536471; Französ. Pat. 682446, und a. m.

denen die Möglichkeit einer Verwendung des Rheniums und seiner Verbindungen (oder Legierungen) in einer Reihe von katalytischen Prozessen erörtert wird.

Uns ist es gelungen, einige katalytische Hydrierungs- und Dehydrierungs-Reaktionen in Gegenwart von metallischem Rhenium zu untersuchen, außerdem konnten wir noch einige Prozesse von katalytischer Oxydation in Gegenwart von Rhenium durchführen (s. u.).

Beschreibung der Versuche.

1) Hydrierung bei niederer Temperatur.

Unter gewöhnlichen Bedingungen, d. h. bei 15—20° und Atmosphären-Druck, wirkt feinverteiltes Rhenium schwach katalysierend auf Hydrierungs-Reaktionen. Metallisches Rhenium wurde auf seine Aktivität im Apparat von S. W. Lebedew³⁾ in bezug auf folgende Reaktionen geprüft: Hydrierung von Maleinsäure (in wäßriger Lösung) und Cyclohexen (in alkohol. Lösung). In beiden Fällen geht die Hydrierung mit verschwindend geringer Geschwindigkeit vor sich.

2) Hydrierung bei hoher Temperatur.

Für die Versuche verwendeten wir Rhenium, das auf ringförmige keramische Träger aufgetragen wurde. Zu diesem Zwecke wurden 1.02 g Rhenium in 10-proz. Salpetersäure aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzt. Mit der auf diese Weise erhaltenen Lösung von Ammoniumperhenat wurden 38 g keramischer Trägermasse durchtränkt; nach einer Trocknung bei 75° wurden sie 5—6 Stdn. bei 525—535° mit elektrolytischem Wasserstoff behandelt. Die Hydrierung wurde mit Cyclohexen, Benzol, Nitro-benzol und Stickoxyd nach der Methode von Sabatier durchgeführt.

Die Versuche mit Cyclohexen wurden bei 150° und 250° im Quarzrohr ausgeführt. Bei 150° geht die Hydrierung äußerst langsam vor sich; bei 250° beträgt die Volum-Verminderung des austretenden Gases 21.7%. Auf eine teilweise Umwandlung des Cyclohexens in Cyclohexan weist auch die Bestimmung des spez. Gew. des Kondensates nach der Hydrierung hin. Versuche zur Hydrierung des Benzols wurden bei 100°, 150° und 200° in Gegenwart von ebenso hergestelltem Katalysator durchgeführt. In den beiden ersten Versuchen zeigten Volum und Analyse des austretenden Gases, daß keine Reaktion stattgefunden hatte. Bei 200° findet ein partieller Zerfall des Benzols unter Bildung von Methan statt, wie dies aus folgenden Daten ersichtlich ist:

Gas vor dem Versuch: H₂ 99.4, N₂ 0.1, O₂ 0.5, CH₄ — %.

Nach dem Versuch: „ 90.9, „ 6.4, „ 1.3, „ 1.4 %.

Das spez. Gew. des Kondensats ändert sich in allen Fällen nicht merklich. Nitro-benzol wurde bei 250° und ungefähr 300° einer Hydrierung unterworfen. Beim ersten Versuch wurde eine Volum-Verminderung von 17% des austretenden Gases festgestellt, und im Kondensat wurde eine beträchtliche Menge von Anilin neben Nitro-benzol vorgefunden. Im Verlauf des zweiten Versuches (300°) konnte eine heftige Zersetzung des Nitro-benzols

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **56**, 265 [1925]; Journ. chem. Soc. London **127**, 917 [1925].

beobachtet werden. Das Experiment mußte unterbrochen werden. Im Kondensat wurden große Mengen von Anilin gefunden.

Die Resultate, welche wir bei der katalytischen Reduktion von Stickoxyd erhielten, sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Nr. d. Versuchs	Temperatur	Katalysator	Geschwindigk. d. Gasstroms (l pro Stde.)	Volum-Abnahme	Analyse des Gases						NH ₃ -Ausbeute in % (ber. auf NO)	
					Vor d. Versuch			Nach d. Versuch				
					NO	H ₂	N ₂	NO	H ₂	N ₂		
1	200°	Rhenium auf Träg.	1.2	20 %	13.8	81.3	4.9	4.8	82.2	13.0	0	
2	250°	„	1.9	10 %	19.6	75.2	5.2	9.8	78.9	11.3	5.6	
3	300°	„	1.1	25 %	13.8	81.3	4.9	—	88.0	12.0	18.8	
4	350°	„	1.3	45 %	21.2	75.0	3.8	—	80.3	19.7	30.4	
5	400°	„	1.15	37.5 %	13.1	81.7	5.2	—	87.8	12.2	50.4	
6	350°	Träger ohne Rhenium	1.9	kein	12.0	nicht bestimmt						0
7	350°	KReO ₄ auf Träg.	1.15	50 %	17.6	64.8	17.6	—	64.6	35.4	0	

Das Stickstoffoxyd wurde im Gasometer mit der entsprechenden Menge elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff vermischt. Das durch katalytische Reduktion des Stickoxyds erhaltene Ammoniak wurde in einer Waschflasche mit verd. Schwefelsäure aufgefangen und die Menge des auf diese Weise gebildeten Ammonium-Ions volumetrisch bestimmt. Das austretende Gas wurde, nach dem Durchleiten durch mit Schwefelsäure und Lauge gefüllte Waschflaschen, im Gasometer gesammelt und analysiert. Wie die in Tabelle 1 angeführten Versuchs-Ergebnisse zeigen, findet eine Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak in beträchtlichem Ausmaße statt: bei 400° beträgt die Ausbeute an Ammoniak 50.4 % (auf die ursprüngliche Menge des Stickoxyds berechnet).

Außerdem beobachtet man stets eine Bildung von freiem Stickstoff, was entweder durch Oxydation des entstandenen Ammoniaks durch Stickoxyd nach folgender Gleichung erklärt werden kann: $4 \text{NH}_3 + 6 \text{NO} \rightarrow 5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, oder aber durch direkte Reduktion des Stickoxyds zu Stickstoff unter Bildung von Wasserdampf.

Der 6. Versuch wurde ausschließlich mit den keramischen Trägermassen ohne Rhenium durchgeführt; hierbei zeigte sich, daß in Abwesenheit von Rhenium weder eine Bildung von Ammoniak, noch eine Volum-Abnahme stattfindet.

Beim 7. Versuch haben wir als Katalysator keramische Trägermasse verwendet, die mit einer Lösung von Kaliumpererrhenat durchtränkt und nachher getrocknet worden war. Merkwürdig ist die Tatsache, daß in Gegenwart von KReO₄ das Stickoxyd quantitativ in freien Stickstoff übergeht.

3) Dehydrogenisierung des Äthylalkohols.

Die Versuche wurden im Quarzrohr bei Temperaturen zwischen 200—600° in Gegenwart von Rhenium, das auf keramische Träger niedergeschlagen

worden war, ausgeführt. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Alkohol zugeführt wurde, betrug etwa 50 ccm pro Stunde. Die Länge der Katalysator-Schicht war 20 cm. Die austretenden Gase und Dämpfe wurden in der Vorlage abgekühlt, wonach sie, zur Befreiung von den Resten Alkohol und Aldehyd, durch eine Reihe von Waschflaschen mit Wasser hindurchgeleitet wurden. Zuletzt wurde das so gewaschene Gas im Gasometer aufgefangen, aus dem die Proben zur Analyse entnommen wurden. Im Kondensat und in der Flüssigkeit aus den Waschflaschen wurde der vorhandene Aldehyd mit Hilfe von salzsaurem Hydroxylamin bestimmt⁴⁾. Außer den Versuchen, welche mit auf Träger niedergeschlagenem Rhenium durchgeführt wurden, stellten wir auch einige Versuche mit nicht präparierten Trägern ohne Rhenium an, ferner mit ebenfalls auf Träger aufgetragenem Kupfer-Katalysator und gemischtem Kupfer-Rhenium-Katalysator.

Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie aus den Zahlen dieser Tabelle ersichtlich, erreicht die Ausbeute an Aldehyd (auf den Alkohol aus Ausgangssubstanz berechnet) 11—12% bei 300° und 14% bei 600° bei einmaligem Durchleiten des Alkohols. Scheinbar besitzt die Kurve des Kontaktprozesses zwei Maxima, und zwar bei 300° und um 600°. Weiter ist zu erwähnen, daß bei den von uns gewählten Versuchs-Bedingungen das auf Trägermasse niedergeschlagene Rhenium einen nicht minder aktiven (wenn nicht höher aktiven) Katalysator darstellte, als auf dieselben Träger

Tabelle 2.

Nr. d. Versuchs	Temperatur	Katalysator	Ausbeute an CH_3COH in %	Zusammensetzung des austretenden Gases in %				Anmerkung
				CO	CH_4	H_2	C_nH_{2n}	
36	200°	Rhenium auf Trägern	5.2	2.6	2.8	94.6	—	
40	300°	„	11.2	3.9	4.2	81.3	—	
47	350°	„	5.5	—	12.1	87.9	—	
48	400°	—	4.3	—	5.2	94.8	—	
49	450°	—	5.6	—	4.4	95.6	—	
50	500°	—	8.6	0.9	6.3	87.4	5.4	
51	550°	—	11.3	—	4.5	91.5	4.0	
52	600°	—	14.0	5.3	8.7	72.0	14.0	
44	350°	Träger ohne Rhenium	0	0.5	0.6	—	—	20% O_2 , 78.9% N_2
53	600°	„	4.1	0.4	5.5	81.1	45.2	7% O_2 , 33.8% N_2
54	600°	„	1.3	—	6.2	4.2	40.2	4.8% O_2 , 44.6% N_2
55	350°	Kupfer auf Trägern	4.6	0.5	5.2	89.6	4.7	
57	450°	„	5.7	—	12.0	82.5	5.5	
56	350°	Kupfer und Rhenium auf Trägern	5.0	—	4.5	82.6	12.9	
58	450°	„	5.0	6.6	12.4	21.0	60.0	

⁴⁾ E. Pittarelli-C. IV, 616 [1920]; M. Platonow u. W. Plakidina, Journ. allgem. Chem. [russ.] 4, 472 [1934].

und in demselben Atomverhältnis aufgetragenes metallisches Kupfer. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt der Gehalt der austretenden Gase an Methan in der Regel zu (Versuche 36—52). Dies läßt sich durch einen infolge der Temperatur-Steigerung fortschreitenden Zerfall des Aldehyds nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{.COH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ erklären. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an Kohlenoxyd der einleitenden Gase, in dem Maße, wie die Temperatur erhöht wird, zuerst zu, worauf aber eine langsame Abnahme der Kohlenoxyd-Menge beginnt. Diese letztere Erscheinung dürfte sich durch eine Reduktion des Kohlenoxyds durch den Wasserstoff zu Methan und Wasser erklären lassen⁵⁾. Merkwürdig ist, daß zwischen 350—550° (Versuche 47—51) der Kohlenoxyd-Gehalt im austretenden Gas bis auf Null zurückgeht und bei 600° wieder auf 5.3% steigt; im Temperatur-Gebiet zwischen 500—600° scheint demnach eine Konversion des Methans stattzufinden, die teilweise im Sinne der Gleichung $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ verläuft.

Die Zunahme der Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im austretenden Gase bei Temperatur-Steigerung muß durch eine dehydratisierende Wirkung des Materials der keramischen Träger erklärt werden. Um diese Erscheinung aufzuklären, stellten wir Versuche mit leeren Trägern (ohne Rhenium) bei 350° und 600° (Versuche 44, 53, 54) an. Wenn man die Resultate mit den vorigen vergleicht, sieht man, daß die rhenium-freien Träger bei 600° den Alkohol stark dehydratisieren. Die Versuche, welche mit Kupfer- und gemischtem Kupfer-Rhenium-Katalysator auf Trägern durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß bei 350° der Misch-Katalysator aktiver ist, als der Kupfer-Katalysator; bei 450° finden wir jedoch das Gegenteil. Die beiden Katalysatoren sind unter unseren Versuchs-Bedingungen nicht aktiver, als der Rhenium-Katalysator.

4) Versuche katalytischer Oxydation.

Die Verwendung von metallischem Rhenium als Katalysator für Oxydations-Reaktionen bei erhöhten Temperaturen ist mit großen Schwierigkeiten verbunden infolge der leichten Oxydierbarkeit des Rheniums, das oberhalb 100° in einem Sauerstoff- oder Luft-Strom sich leicht in die flüchtigen höheren Oxyde verwandelt. Diese Erscheinung haben wir auch in Fällen beobachtet, in welchen die Oxydations-Versuche bei ungenügender Luft-Zufuhr mit einem Überschuß der zu oxydierenden Substanzen (z. B. Ammoniak, Methan oder Benzol) durchgeführt wurden. Aus diesem Grunde sind wir der Meinung, daß derartige Reaktionen besser in Gegenwart von Rheniumverbindungen, z. B. von Perrhenaten verschiedener Metalle, oder möglicherweise in Gegenwart von Rhenium-Legierungen, aber nicht mit metallischem Rhenium durchgeführt werden könnten. Dieser Fragen-Komplex bedarf einer eingehenden Ausarbeitung.

Zusammenfassung.

Metallisches Rhenium ist ein verhältnismäßig schwacher Katalysator für katalytische Hydrierungs-Reaktionen, dagegen ein wirksamer Katalysator für die katalytische Dehydrierung von Äthylalkohol. Katalytische Oxydations-Reaktionen bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Rhenium werden durch die leichte Bildung von höheren flüchtigen Oxyden des Rheniums äußerst erschwert.

⁵⁾ Tropsch u. Kessler, l. c.