

192. M. S. Platonow, S. B. Anissimow und W. M. Krascheninnikowa: Über die katalytischen Eigenschaften des Rheniums, II. Mittel.: Dehydrierung der Propylalkohole.

[Aus d. Laborat. für allgem. Chemie d. Leningrader Chem.-Technolog. Instituts.]
(Eingegangen am 17. März 1936.)

1) In unserer ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß metallisches Rhenium auf keramischen Trägern ein aktiver Katalysator für die Dehydrierung des Äthylalkohols ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate von Versuchen mitgeteilt, welche bei der Dehydrierung von Propyl- und Isopropylalkohol erhalten worden sind. Um die dehydrierende Wirkung der Trägermassen zu vermeiden, hatten wir mit einer katalysierenden Schicht von 2 g reinem Metall gearbeitet. Parallel wurden Vergleichs-Versuche mit einer ebensolchen Kupfer-Schicht angestellt (ebenfalls ohne Träger).

2) Die Methodik der Versuche.

Die Alkohole, von denen wir ausgingen, besaßen folgende Konstanten: Propylalkohol, Sdp. 97—97.5°, $n_D^{20} = 1.3858$ (nach Literatur-Angabe 1.386²⁾); Isopropylalkohol, Sdp. 83°, $n_D^{20} = 1.378$ (nach Literatur-Angabe 1.378). Der Katalysator wurde nach einer Methode, die der früher von uns beschriebenen ähnlich war, hergestellt; das Rhenium (2 g) wurde in der geringstmöglichen Menge 10-proz. Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Gemisch von Ammoniumnitrat und Perrhenat wurde durch elektrolytisch dargestellten Wasserstoff im Quarzrohr bei 160—400° reduziert. So wurde ein fein disperses und sehr aktives Metall erhalten. Bei den vergleichsweise angestellten Versuchen wurde dem Volumen nach ebensoviel Kupfer als 2 g Rhenium entspricht, also etwa 1 g Kupfer, genommen. Das Kupfer wurde durch Fällung einer heißen salpetersauren Lösung mit Lauge, Waschen des Niederschlags und Reduzieren des so erhaltenen Oxyds mit Wasserstoff bei 200—250° gewonnen. Die Bestimmung des Propionaldehyds und Acetons, die bei der Dehydrierung des *n*- und *iso*-Propylalkohols entstanden waren, erfolgte nach 2 Methoden. Der Aldehyd wurde entweder mit salzsaurem (oder schwefelsaurem) Hydroxylamin unter Benutzung der von Marasco³⁾ vorgeschlagenen Berichtigungs-Größe von +6%, oder nach der jodometrischen Methode, mit KHSO₃ und J₂ bestimmt⁴⁾. Beide Methoden wurden vorher an Standard-Lösungen nachgeprüft, die durch Auflösung von genauen Einwaagen sorgfältig überdestillierten Propionaldehyds erhalten wurden. Es ergab sich, daß auch die jodometrische Bestimmung einer Korrektur von +5% bedarf. Das Aceton wurde nach der Hydroxylamin-Methode oder jodometrisch nach Messinger bestimmt; diese Resultate waren vollkommen befriedigend⁵⁾.

In einer Reihe von Versuchen wurden die Kondensate sorgfältig überdestilliert und auf die Anwesenheit von Nebenprodukten (Säuren, ungesättigte

¹⁾ B. 68, 761 [1935]; Shurn. Obschtschej Chimii 5, 1059 [1935] (russ.).

²⁾ Enthielt keine Spuren von Aldehyd (Probe mit fuchsin-schwefliger Säure).

³⁾ Ind. Eng. Chem. 8, 701; vergl. N. D. Zelinsky u. Mitarbeiter, Shurn. Chem. Promyschl. 7, 63 [1933] (russ.).

⁴⁾ Ripper, Monatsh. Chem. 22, 1079 [1900]; Kolthoff, Volumetr. Analyse.

⁵⁾ S. M. S. Platonow u. Plakidina, Shurn. Obschtschej Chimii 4, 472 [1934] (russ.).

Verbindungen, Äther) untersucht. Der Propionaldehyd und das Aceton wurden nach ihrer Abscheidung durch ihren Siedepunkt und durch den Schmelzpunkt ihrer Semicarbazone charakterisiert. Spezielle Versuche, die vorher mit dem leeren Quarzrohr vorgenommen wurden, zeigten, daß dessen Wände bei hohen Temperaturen keine irgendwie bemerkbare Zersetzung der Alkohole verursachten (s. z. B. Versuch Nr. 20, Tabelle 2). Alle Versuche wurden unter einmaligem Durchleiten der Alkohole über den Katalysator durchgeführt.

3) Ergebnisse.

Die Ergebnisse, die wir beim *n*-Propylalkohol erhalten haben, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. d. Versuchs	Temperatur	Katalysator	Volum d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ in ccm	Volum des entwickelten Gases in ccm	Zusammensetzung des Gases in %						Ausbeute an $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$ in %
					H_2	CO	C_2H_4	O_2	CH_4 und C_2H_6	N_2	
1	200°	Rhenium ohne Träger	10	—	keine Analyse gemacht						Spuren
2	250°	„	25	110							0.47
3	300°	„	25	745	43.6	—	—	2.2	0.4	53.8	6.06
4	350°	„	25	1530	68.6	—	—	1.2	—	30.2	14.5
5	400°	„	25	2050	67.3	0.5	0.9	1.8	0.6	28.9	20.8
6	450°	„	25	1888	53.0	—	—	3.0	—	38.0	16.9
7	400°	„	25	680	keine Analyse gemacht						4.9
8	300°	Kupfer ohne Träger	25	4575	35.0	1.2	3.0	0.0	1.0	59.8	20.6
9	400°	„	25	3250	46.6	0.8	4.5	1.0	24.2	23.9	20.1

Die Menge der entwickelten Kohlensäure, welche durch Barytwasser aufgefangen und nachher titriert wurde, überschritt niemals 0.1 g auf 25 ccm Alkohol.

Versuch 7 wurde nach Zusatz von Wasser bei einem molaren Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Dies hatte eine starke Abnahme der Aldehyd-Ausbeute zur Folge (vergl. Versuch Nr. 5). Diese Frage wird von uns in Bälde eingehend bearbeitet werden⁶⁾. Der Eindruck, den wir vom Rhenium-Katalysator gewonnen haben, ist günstig; er gibt fast dieselben Ausbeuten wie ein Kupfer-Katalysator bei gleicher Schichthöhe; außerdem verursacht Rhenium fast keinen Zerfall des erhaltenen Aldehyds und dehydratisiert auch nicht den

⁶⁾ Die Vergiftung durch Wasserdampf hat augenscheinlich einen spezifischen Charakter. Man wird wohl kaum die Möglichkeit einer Oxydation von Rhenium durch Wasserdampf zugeben, denn es steht in der Spannungsreihe zwischen Kupfer und Thallium mit der E. M. K. von 0.60 V bei der Kalomel-Vergleichsmethode.

Alkohol, da in den Abgasen der Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen (gesättigten und ungesättigten) bei allen untersuchten Temperaturen verschwindend gering ist. Deshalb ist das Verhältnis des entwickelten Wasserstoffs zum Aldehyd nahe 1:1 und meistens sogar niedriger⁷⁾. Der Rhenium-Katalysator ist beständig und hält eine Reihe von Versuchen aus, ohne an Aktivität merklich einzubüßen. Der Kupfer-Katalysator wurde bei 300^o geprüft, da diese Temperatur gewöhnlich für die optimale gehalten wird, und auch bei 400^o, d. h. bei der optimalen Temperatur des Rheniums.

Beim *i*-Propylalkohol ist, wie auch zu erwarten war, die Dehydrierungs-Geschwindigkeit bedeutend größer und die Aceton-Ausbeuten kamen in einer Reihe von Fällen der theoretischen nahe⁸⁾. Die Aceton-Ausbeuten sind, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, bedeutend höher als mit dem Kupfer-Katalysator unter gleichen Bedingungen. Der Zerfall des Acetons ist bis 450—500^o, wenn man nach den Abgas-Analysen urteilt, sehr gering. Das Verhältnis $H_2/CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ ist nahezu = 1, außer bei den Versuchen bei 500^o und darüber, da bei diesen Temperaturen das Aceton sich merkbar zu zersetzen beginnt (s. Analysen der Versuche 18 und 19). Den Umstand, daß das Verhältnis $H_2/CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ etwas geringer als 1 ist (wie auch bei *n*-Propylalkohol), erklären wir nicht nur durch einen geringen Zerfall der Reaktionsprodukte (des Aldehyds und Ketons), sondern auch dadurch, daß das Kohlenmonoxyd und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf Kosten des Wasserstoffs, welcher aus den Alkoholen abgespalten wird, hydriert werden. Derartige Reaktionen werden durch Rhenium stark beschleunigt⁹⁾.

In keinem einzigen der erhaltenen Kondensate wurden in merkbaren Mengen feste oder flüssige Nebenprodukte gefunden. Das Rhenium veranlaßt also, wie auch beim Propylalkohol, fast gar keine Nebenreaktionen, und auch ein Zerfall der Reaktionsprodukte findet fast überhaupt nicht statt, ebenso wenig wie eine Dehydratation der Alkohole.

4) Besprechung der Versuchs-Ergebnisse.

Ein Vergleich aller Befunde ergibt, daß die optimale Temperatur für die Dehydrierung beider Alkohole mit Rhenium 400^o ist, während bei den Kupfer-Katalysatoren das Temperatur-Optimum bei 300^o liegt.

Die Aktivität des Rheniums übertrifft die des Kupfers unter gleichen Bedingungen; dies ist besonders deutlich beim *i*-Propylalkohol. Es darf angenommen werden, daß das Rhenium unter allen bekannten Alkohol-Dehydrierungskatalysatoren an erster Stelle steht.

⁷⁾ s. Sabatier, Die Katalyse in d. organ. Chemie, S. 185 f. (russ.); Rideal u. Taylor, Die Katalyse in Theorie u. Praxis, S. 230 (russ.); Kagan u. Padurowskaja, Journ. angew. Chem. **5**, 378 [1932] (russ.) u. auch die Literatur-Übersicht bei oben genannten Autoren.

⁸⁾ s. Sabatier, l. c., sowie Palmer u. Constable, Proceed. chem. Soc. **107** (A), 255 [1925].

⁹⁾ Tropsch u. Kessler, B. **68**, 2149 [1930].

Tabelle 2¹⁰⁾.

Nr. d. Ver- suchs	Tem- pe- ratur	Kata- lysator	Volum des CH ₃ . CH(OH) .CH ₃ in ccm	Vo- lum des ent- wickel- ten Gases in ccm	Zusammensetzung des Gases in %						Ausbeute an CH ₃ .CO .CH ₃ in %	Verhältnis H ₂ /CH ₃ .CO.CH ₃
					H ₂	CO	C _n H _{2n}	O ₂	CH ₄ und C _n H _{2n+2}	N ₂		
12	200°	Rhenium ohne Träger	25	1520	83.6	—	—	1.3	—	15.1	17.7	0.86
13	250°	..	25	2260	90.5	—	—	0.7	—	8.8	25.6	0.96
14	300°	..	25	4225	90.0	—	—	0.5	1.2	8.3	46.2	0.98
15	350°	..	25	7125	91.2	—	—	0.7	0.7	7.4	81.6	0.98
16	400°	..	25	8040	91.4	—	—	0.7	2.0	5.9	85.0	1.03
17	450°	..	25	8140	79.0	—	—	—	3.4	17.6	78.5	0.98
18	500°	..	25	7500	83.0	—	—	—	3.9	13.1	64.6	1.16
19	600°	..	25	6140	58.2	—	—	0.7	20.6	20.5	26.1	1.65
20	400°	Ohne Kataly- sator	25	—	—	—	—	—	—	—	0.0	—
21	300°	Kupfer ohne Träger	25	4930	88.1	0.3	0.4	1.1	0.0	10.1	53.2	0.94
22	400°	..	25	5120	49.6	0.4	—	0.2	0.0	49.8	33.9	0.94

Beim *n*-Propylalkohol beträgt im Intervall von 250—400° die Akti-
vierungs-Energie, berechnet nach der Formel:

$$\epsilon = \frac{(\lg K_2 - \lg K_1) 2.303 \times R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1}$$

über 30 kcal pro Mol. Beim *i*-Propylalkohol ist die Aktivierungs-Energie,
wie auch zu erwarten war, bedeutend geringer; sie beträgt im Intervall von
250—350° nur etwa 11 kcal pro Mol. Der Temperaturkoeffizient der Reak-
tionsgeschwindigkeit ist für den normalen Alkohol etwas größer und für den
Isopropylalkohol im gleichen Temperatur-Intervall etwas kleiner als 1.3.

¹⁰⁾ Der erhöhte Gehalt an Stickstoff in den Abgasen erklärt, sich dadurch, daß der
Apparat vor und nach dem Versuch durchgeblasen wurde (vergl. auch Tabelle 1).