

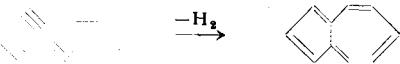
Azulen aus Kondensaten der technischen Acetylen-Gewinnung (Lichtbogenverfahren)

Von Dr. W. ZIEGENBEIN*)

Wissenschaftliches Laboratorium
der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl

Die Bildung von Azulen oder seiner Homologen aus niederen Kohlenwasserstoffen wurde schon gelegentlich beobachtet¹⁻⁶⁾.

Wir isolierten Azulen aus dem Waschöl, das bei der technischen Gewinnung des Acetylens aus Methan und Flüssiggas nach dem elektrischen Lichtbogenverfahren⁷⁾ benutzt wird, um aus dem Rohacetylen schwer flüchtige Begleitstoffe auszuwaschen⁸⁾. Das schmutzig-grüne, verbrauchte Öl enthält neben Benzol, Xylol, Styrol und Phenyl-acetylen höhere Aromaten, vor allem Naphthalin. Das Azulen wurde mit Phosphorsäure aus dem Destillationsrückstand ausgeschüttelt, der verbleibt, wenn man die niedriger siedenden Anteile des Extraktes bis 110 °C/150 Torr abtrennt. Die aus dem Kondensat isolierte Azulen-Menge betrug etwa 0,2%. Die Bildung wird man sich als eine unter Dehydrierung verlaufende, thermische Cyclopolymerisation des Acetylens vorzustellen haben:



4380 g Niederdruck-Gasreinigungöl wurden bei 150 Torr unter Stickstoff destilliert. Zwischen 90–110 °C gingen vorzugsweise Styrol, Phenylacetylen und Dimethylbenzole über. Der Destillationsrückstand (2340 g), ein dunkles Öl, aus dem beim Erkalten Naphthalin auskristallisierte, wurde mit Petroläther auf etwa das

Doppelte verdünnt und mit 150–200 ml 85proz. Phosphorsäure kräftig geschüttelt. Die Phosphorsäure-Azulen-Schicht wurde zur Entfernung anderer Kohlenwasserstoffe mehrmals mit Petroläther ausgewaschen und dann in viel Eiswasser, das mit Petroläther überschichtet war, eingerührt. Nach Extraktion mit Petroläther wurde die organische Phase mit verd. Sodaaflösung und mit Wasser gewaschen. Man trocknete über Natriumsulfat und dampfte das Lösungsmittel weitgehend ab. Die konzentrierte, tiefblaue Azulen-Lösung wurde über Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Das Azulen wanderte mit Petroläther als einheitliche, blaue Schicht, während gelbliche und grüne Verunreinigungen zurückblieben. Man gewinnt das rohe Azulen nach Abdampfen des Eluiermittels als blaues Kristallisat (8 g). Durch Wiederholung dieser Reinigungsoperationen und Umkristallisieren gelingt es, reines Azulen zu erhalten; Fp 98,5–99 °C, blaue Kristallfitter (aus Methanol). Pikrat: Fp 154–155 °C (unter Zers.), braunviolette Nadelchen (aus Methanol). Misch-Fp ohne Erniedrigung. Absorptionsbanden (in iso-Octan, Beckmann-Gerät DK 2) im Sichtbaren 696, 660, 631, 601, 577, 555, 534 mμ; im UV: 352, 340, 336, 326, 322, 315, 295, 279,5, 274, 270, 220,5 mμ.

Eingegangen am 31. Januar 1958 [Z 571]

*) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ W. Reppe, O. Schlichting u. H. Meister, Liebigs Ann. Chem. 560, 93 [1948]. — ²⁾ W. Treibs u. R. Klimke, ebenda 580, 212 [1954]. — ³⁾ P. Schläpfer u. O. Stadler, Helv. chim. Acta 9, 185 [1926]. — ⁴⁾ J. Herzenberg u. S. Ruhemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 2249 [1925]. — ⁵⁾ R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. (2) 156, 205 [1940]. — ⁶⁾ Lonza Elektrizitätswerke, Schweiz. P. 240614 vom 16. 4. 1946. — ⁷⁾ P. Baumann, Chemie-Ing.-Techn. 20, 257 [1948]. — ⁸⁾ F. Zobel, ebenda 20, 260 [1948].

Versamlungsberichte

Adsorption und heterogene Katalyse

Kolloquium an der Universität Lüttich vom 18. bis 21. Nov. 1957

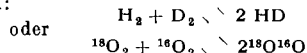
Das Kolloquium wurde durch Prof. L. D'Or, Lüttich, als dem Initiator dieser Tagung eröffnet. Vor etwa 40 Teilnehmern wurde vorgetragen und diskutiert.

Aus den Vorträgen:

J. H. de BOER, Limburg: *La catalyse hétérogène et la solidité de la liaison chimisorptive.*

Es wurden zunächst die stationären Bedingungen der Chemisorption von Wasserstoff diskutiert und das Verhalten der Wasserstoff-Atome an verschiedenen Oberflächen mittels der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von Eyring beschrieben. Mit Hilfe der Näherungsmethoden nach Hirschfelder gelingt es, für bimolekulare Reaktionen die Aktivierungsenergie abzuschätzen. Es wird die Zahl der chemisorbierten Atome gegen Q/RT aufgetragen. Die Analyse der experimentell erhaltenen Desorptionskurve von Wasserstoff ergibt eine Aktivierungsenergie von 23,7 kcal/Mol. Hieraus wird die Chemisorptionswärme nach Hirschfelder mit 44 kcal/Mol geschätzt.

Anschließend wurde die Chemisorption bei gleichzeitiger Dissoziation besprochen und die Bedingungen diskutiert, die sich für die Reaktionen:



ergeben. Hierbei wird als Beispiel eine Reaktion mit starker und eine mit schwacher Chemisorption diskutiert. Wie die Berechnungen ergeben, scheint im Falle einer Langmuir-Hinshelwood-Reaktion das Maximum der Geschwindigkeit dann erreicht zu sein, wenn die Beladung der Katalysatoroberfläche gerade kleiner als 1 ist. Die Möglichkeit einer endothermen Chemisorption in der Katalyse erläuterte der Vortr. am H_2 - D_2 -Austausch an NaCl.

G. M. SCHWAB, München: *Über die Beziehung zwischen Chemisorption und chemischer Aktivierung.*

An der bimolekularen Austauschreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2$ wurde eine Modellrechnung ausgeführt, die den Unterschied klären sollte, der zwischen der Aktivierungsenergie nach der elektronischen Theorie in der heterogenen Katalyse und der nach der adiabatischen Auffassung bei homogenen Reaktionen besteht.

Zunächst wurde die Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion nach London unter Berücksichtigung eines Coulomb-Anteiles berechnet. Sodann wurde auf Grund einer Kombination der Chemisorptionsmodelle von Lennard-Jones und Horiuti die Energie adsorbierter Atompaare als Funktion ihres Abstandes aufgestellt. Diese Funktion setzt man als Sattelpunktenergie in die Londonische Formulierung der Aktivierungsenergie ein. Wie zu erwarten,

verursacht die Chemisorption eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie.

Sie läßt erkennen, daß Parameter, die in die Chemisorption eingehen, wie die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Potential des Katalysators und dem Austauschniveau der chemisorbierenden Molekeln, nur indirekt die Aktivierungsenergie beeinflussen sollen. Durch diese Energiedifferenz soll nur die Dissoziationsenergie der chemisorbierten Atompaare erniedrigt werden.

D. D. ELEY, Nottingham: *The Parahydrogen Conversion on Metals.*

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Bonhoeffer und Farkas über die Umwandlung des para-Wasserstoffs wird im Falle der Tieftemperatur-Umwandlung am diamagnetischen Gold gezeigt, wie die freien Flächenvalenzen in die Berechnung der Chemisorptionswärme einzubeziehen sind. Die Messungen wurden an spektralreinem Gold und Aluminium (paramagnetisch) ausgeführt.

Der bei 90 und 195 °K beobachtete Druckeffekt zeigt, daß die Umwandlung bei niedrigen Drucken nach der 0ten Ordnung und bei höheren Drucken nach der 1ten Ordnung abläuft. Dies spricht für die Existenz einer aus schwach adsorbierenden, paramagnetischen Zentren bestehenden Oberfläche, welche aber einige stark adsorbierende Zentren besitzt, die bereits bei tiefen Temperaturen leicht abgesättigt werden und die Stellen wiederholbarer Schritte oder Versetzungen sein können. Auf Grund der Meßergebnisse an den Metallen W, Pt, Ni, Fe, Co, Pd, Au, Ag, Cu und Al wird festgestellt: a) die schwache Aktivierungsenergie (~ 3 kcal/Mol) der dsp-Metalle zu den sp-Metallen (~ 8 kcal/Mol), b) der hohe Frequenzfaktor für W, c) die Zunahme der Aktivierungsenergie in der Reihenfolge $\text{Au} < \text{Ag} < \text{Cu} < \text{Al}$, die die Rolle der Dispersionskräfte im Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus aufzeigen dürfte.

Die Arbeit von Gomer über die Feldemission von Wolfram wird zur Deutung neuer Meßergebnisse über die Druckabhängigkeit der para- H_2 -Umwandlung bei 160 °K herangezogen. Der häufig gültige Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus ist bei Verwendung von Wolfram als Katalysator im erwähnten Temperaturgebiet nicht gültig.

W. E. GARNER, Bristol: *Chemisorption and Catalysis on Semi-Conducting Oxides.*

Es wurde an n-Typ- und p-Typ-Oxyden der Mechanismus der Chemisorption einiger elektronen-aufnehmender und -abgebender Gase diskutiert. ZnO wurde als Vertreter eines n-Typ-Oxydes gewählt und die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd behandelt. Beim Wasserstoff gibt es zwei Adsorptionsbereiche, der erste bei niedrigen Temperaturen verändert die elek-