

185. N. Zelinsky und N. Pawlow: Die Kinetik der Dehydrogenisations-Katalyse.

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Die klassischen Arbeiten von Sabatier und Senderens über die Hydrogenisierung der ungesättigten und insbesondere der aromatischen Verbindungen sind allgemein bekannt und haben zu Ergebnissen geführt, die sowohl in theoretischer wie praktischer Hinsicht von hoher Bedeutung sind. Seit dieser Untersuchung ist das Nickel ein beliebter und häufig benutzter Katalysator geworden, der sowohl in der Technik wie in der Laboratoriumspraxis allgemein verwandt wird. Die ausgezeichneten hydrogenisierenden Eigenschaften des Nickels haben mit geringen Ausnahmen bei den mannigfältigsten Verbindungen zu positiven Ergebnissen geführt.

Sabatier und Senderens haben noch gezeigt, daß das Nickel auch imstande ist, ein hydrogenisiertes System durch Veränderung (Erhöhung) der Temperatur zu dehydrogenisieren, d. h. den angelagerten Wasserstoff wieder abzuspalten. Aber weitere Untersuchungen haben ergeben, daß zu Zwecken der Dehydrogenisierung das Nickel nur wenig geeignet ist, da dasselbe bei ca. 200° fast unwirksam ist, bei erhöhter Temperatur aber die Reaktion durch Spaltung der Moleküle kompliziert wird. So zerfällt beispielsweise Cyclohexan in beträchtlichem Maße in Methan unter Abscheidung von Kohle. Diese aggressiven Eigenschaften des Nickels erschweren seine Anwendung für die Dehydrogenisierung organischer Verbindungen und schließen seine Benutzung vollständig aus, wenn das Studium des Gleichgewichtes der Wasserstoff-Anlagerung bzw. -Abspaltung angestrebt wird.

Von dem einen¹⁾ von uns ist vor mehreren Jahren gezeigt worden, daß bei Gegenwart von Platin- bzw. Palladiumschwarz die Dehydrogenisierung der hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe quantitativ und ohne Nebenreaktion verläuft. Die Dehydrogenisations-Katalyse der Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe ist von quantitativer Seite noch wenig untersucht, obwohl ein Studium der Kinetik dieses Vorganges sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht ein großes Interesse beansprucht. Der Prozeß ist zweifellos umkehrbar, wenn die reagierenden Stoffe nicht von dem Katalysator zerstört werden, wie das bei den Arbeiten von Padoa und Fabris²⁾ der Fall war, nach denen durch Nickel die Reaktion in einigen Fällen nur in einer Richtung ausgeführt wird.

Von entscheidendem Einfluß auf die Richtung der Reaktion ist die Temperatur. Nach unseren weiter unten angeführten Versuchen beginnt die Dehydrogenisierung des Cyclohexans schon bei 150°; bei Überschuß von Wasserstoff geht jedoch bei der gleichen Temperatur und selbst bei höherer (bis ca. 200°) Benzol in Cyclohexan über. Vom

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

²⁾ R. A. L. [5] 17, 111, 125, [1908].

thermodynamischen Standpunkte aus erscheint es wahrscheinlich, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur das Cyclohexan teilweise in Benzol und Wasserstoff zerfallen müßte, es konnte jedoch bisher mit den zu Gebote stehenden experimentellen Hilfsmitteln ein solcher Zerfall nicht nachgewiesen werden.

Nach einigen Vorversuchen haben wir eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe der uns interessierende Vorgang quantitativ verfolgt werden kann. In der vorliegenden Abhandlung teilen wir eine Reihe von Versuchsdaten für die Reaktion:

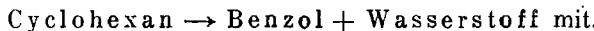


Fig. 1 zeigt die Skizze der Versuchsanordnung, der wir uns für diesen Zweck bedienten. Ein Rohr A aus schwerschmelzbarem Glase (90 cm lang, $d = 1.5$ cm), das sich in dem Ofen F befindet, ist auf der einen Seite durch sein gebogenes Ende mit dem Kühler B, auf der anderen Seite mittels eines T-Stückes mit der Wasserstoff-Bombe und einer Bürette von ca. 10 ccm Inhalt verbunden. Der ausgeschiedene Wasserstoff wurde nach Abscheidung der flüchtigen Bestandteile in der gekühlten Vorlage E in dem Kolben D aufgefangen. Alle Stopfen waren aus Kautschuk mit Ausnahme des Korkstopfens f, wo eine Einwirkung von heißen Cyclohexan-Dämpfen zu befürchten war. Dieser Stopfen wurde mittels Kollodiums abgedichtet.

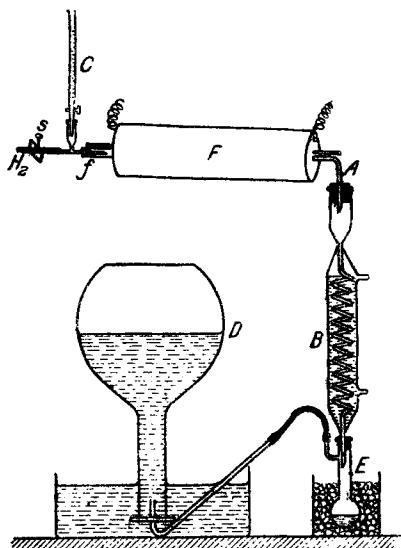


Fig. 1.

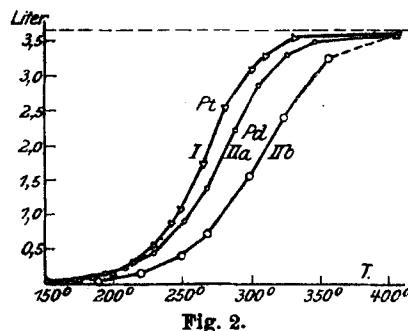


Fig. 2.

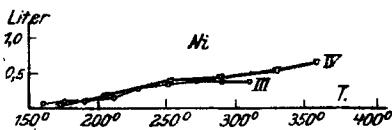


Fig. 3.

Um die wirksame Oberfläche des Katalysators zu vergrößern, wurde dieselbe auf faserigem Asbest verteilt, der sorgfältig mit Säuren und Wasser ausgewaschen und getrocknet war.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Das Rohr A wurde mit platiniertem bzw. palladiertem Asbest so gefüllt, daß dessen Schicht um einige cm kürzer war als der elektrische Ofen, dessen Länge 46 cm betrug und den schwach geneigt aufgestellt wurde. Der Apparat wurde bei abgetrennter Vorlage E aus der Bombe mit Wasserstoff gefüllt und im Wasserstoff-Strome mittels eines Rheostaten die gewünschte Temperatur eingestellt. Darauf wurde der Wasserstoff-Strom abgestellt und aus der Bürette nach einer Sekundenuhr mit gleichmäßiger Geschwindigkeit Cyclohexan eingetropft und zwar 5 Teilstriche = 0.228 g pro Min.

Die ersten 2.5—3 g Cyclohexan wurden in den Apparat bei getrennter Vorlage E, d. h. ohne Auffangen des abgespaltenen Wasserstoffs, eingeleitet, um in allen Teilen des Apparates das Verhältnis von Cyclohexan zu seinen Spaltungsprodukten herzustellen, welches dem Gleichgewichte bei der gegebenen Temperatur entspricht. Darauf wurde, ohne den Einfluß des Cyclohexans zu unterbrechen, die Verbindung der Vorlage E mit dem Kühler B hergestellt und der abgeschiedene Wasserstoff in dem Kolben D aufgefangen. Von diesem Zeitpunkte an wurde jeder Versuch genau 20 Min. fortgesetzt bei konstantem und gleichmäßigem Zufluß von Cyclohexan, so daß bei allen Versuchen 4.56 g Cyclohexan (==100 Teilstriche der Bürette) in den Apparat eingeführt wurden. Nach Beendigung des Versuches wurde die Vorlage E rasch getrennt, von neuem Wasserstoff aus der Bombe eingeführt und in dem Ofen die Temperatur für den nächsten Versuch eingestellt.

Die Temperatur des Ofens wurde mittels zweier Thermometer bestimmt und zwar bei Beginn des Versuches, nach 10 Min. und nach Beendigung des Versuches. Die Temperaturschwankungen überstiegen hierbei nie 2—3°. Der mit dem T-Stück verbundene Teil des Rohres A wurde mittels eines Brenners auf eine den Sdp. des Cyclohexans übersteigende Temperatur erhitzt, um die sich hier etwa anammelnden Tropfen derselben sofort in Dampf zu verwandeln.

Der Verlauf des Dehydrogenisierungsprozesses konnte durch Bestimmung zweier Größen verfolgt werden: 1. der Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs und 2. des Brechungsindeks des in der Vorlage erhaltenen Katalysates. Leider haben wir in der Literatur keine ausreichenden Angaben über das Brechungsvermögen von Gemischen des Benzols mit Cyclohexan vorgefunden und konnten daher diese Bestimmungen nur als Kontrolle benutzen, da die Abscheidung von Wasserstoff stets eine beträchtliche Erhöhung des Brechungsexponenten hervorrief. Es zeigte sich jedoch, daß bei den relativ großen Volumen des abgeschiedenen Wasserstoffs die Bestimmung desselben viel genaueren Aufschluß über den Verlauf der Reaktion gibt, als die der Erhöhung des Brechungsvermögens. Eine genaue Prüfung unseres Apparates bestätigte übrigens seine vollständige Dichtheit.

Die Versuchsergebnisse wurden durch folgende Tabellen und Diagramme wiedergegeben. Zur Ermittlung der Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs wurde der Kolben D mit einer angeschliffenen Glasplatte verschlossen, aus der Wanne gehoben und mit Wasser gefüllt. Aus der Menge des zugegebenen Wassers ergab sich unter Berücksichtigung der Temperatur, des Atmosphärendruckes und des Niveau-Unterschiedes im Kolben und der Wanne das Normalvolumen des Wasserstoffs. Die Brechungsexponenten n_D sind auf 20° unter Annahme von $\frac{dn}{dt} = 0.0006$ umgerechnet.

Versuche mit Pt.

Zur Herstellung eines besonders aktiven platinierten Asbestes wurde der letztere mit einer konz. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und Formalin getränkt, worauf das Platin mit Natronlauge gefällt wurde. Auf diese Weise wurde das nach Löw gewonnene Platinschwarz gleichmäßig auf den Asbestfasern verteilt, auf welchen es fest haftet. Nach Auswaschen mit verd. Essigsäure und Wasser wurde der platinierte Asbest getrocknet; er enthielt 25% Pt. 8 g dieses Asbestes mit einem Gehalt von 2 g Pt wurden in das Rohr gebracht, in welchem es eine Schicht von 33 cm Länge bildete. Die Ergebnisse der Versuche sind aus Tab. 1 sowie Fig. 2 zu ersehen.

Bei vollständiger Umwandlung von Cyclohexans (4.56 g) in Benzol müßten 3645 ccm Wasserstoff abgeschieden werden, was in Fig. 2 durch die punktierte Linie angezeigt ist.

Vom zweiten Versuch an wurde die Vorlage durch eine Kältemischung gekühlt. Bei den Versuchen 14—16 erstarrte das gewonnene Benzol.

Graphisch sind die Werte der Tab. 1 in Fig. 2 durch die Kurve I dargestellt.

Tabelle 1.

n_D des angewandten Cyclohexans = 1.4291³⁾
Es wurde durch Hydrogenisierung von reinem Benzol über platiniertem Asbest gewonnen. Wie aus seinem Brechungsindex zu ersehen ist, enthielt es geringe Mengen Benzol.

Nr. des Versuchs	t	V des Wasserstoffs in ccm	n_D
1	151°	16	1.4292
2	164°	35.5	1.4293
3	175°	57.5	1.4298
4	184.5°	93	1.4299
5	199.5°	159	1.4322
6	213.5°	315	1.4334
7	228.5°	543.5	1.4360
8	242.5°	858	1.4411
9	248.5°	1059	1.4498
10	264.5°	1706	1.4554
11	281.5°	2548	1.4713
12	300°	3072	1.4843
13	310°	3298	1.4912
14	332°	3571	1.4991
15	361°	—	1.5000
16	407°	3582	1.5008

Tabelle 2.

n_D des angewandten Cyclohexans = 1.4268.

Nr. des Versuchs	t	V des Wasserstoffs in ccm	n_D
1	151°	25	1.4270
2	172°	61	1.4280
3	194°	149	1.4288
4	209°	240	1.4297
5	229°	449	1.4331
6	251°	894	1.4393
7	267.5°	1373	1.4463
8	289°	2224	1.4627
9	305.5°	2874	1.4772
10	325.5°	3307	1.4882
11	345.5°	3499	1.4953
12	408.5°	3618	1.4999

Wie aus den Versuchen zu ersehen ist, beginnt das Cyclohexan bei Gegenwart von Pt sich schon bei 150° merklich zu spalten. Das ist um so auffallender, da das Cyclohexan (sowie Methyl-cyclohexan) beim Durchgang durch ein Porzellanrohr selbst bei 600° keine Veränderung erleidet.

Im Versuch 16 wurde der Katalysator bis 407° erhitzt. Es war wichtig festzustellen, ob bei Gegenwart von Platin bei so hoher Temperatur die Dehydrogenisierung von einer, wenn auch geringer Verkohlung des Cyclohexans bzw. Benzols begleitet wird. Bekanntlich findet eine solche Spaltung bei Anwesenheit von Nickel schon bei viel geringeren Temperaturen statt.

Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des platinierten Asbestes dem Ofen entnommen und der Analyse unterworfen. 0.3481 g desselben ergaben beim Erhitzen im Sauerstoff-Strome im Laufe von 6 Std. 0.0014 g CO₂ und 0.0049 g H₂O, d. h. 0.11% C und 0.15% H.

Demnach wird an der Oberfläche des Katalysators Kohlenstoff nur in verschwindendem Maße oder überhaupt nicht abgeschieden, da die gefundenen Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Versuche mit Pd.

Der palladinierte Asbest wurde in gleicher Weise hergestellt, wie der platinierte. Es wurden 10 g Pd-Asbest (40%) verwendet. Die Methodik der Versuche war dieselbe, nur war der Unterschied in der Temperatur zweier

³⁾ Reines synthetisches Cyclohexan hat, wie Zelinsky gezeigt hat, den Index $n_{19.5} = 1.4266$; vergl. B. 34, 2802 [1901].

angrenzender Versuche etwas größer als in der vorigen Versuchsreihe. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2, 3 und 4, sowie durch die Kurven IIa IIb der Fig 2 wiedergegeben.

Bei den zwei letzten Versuchen erstarrte das Benzol in der Vorlage. Der Vorgang verläuft hier ebenso glatt, wie bei Anwendung von Platin, das Dehydrogenisierungsvermögen des Palladiums ist jedoch trotz der größeren Menge (gegen 5 g) anscheinend geringer als beim Platin.

Es erschien interessant zu untersuchen, ob sich das Dehydrogenisierungsvermögen des Katalysators nach einmal vollbrachter Arbeit ändert. Zu diesem Zwecke wurden die Versuche in umgekehrter Richtung fortgesetzt, d. h. von höheren Temperaturen zu niedrigeren. Die hierbei erhaltenen Resultate sind durch Tabelle 3 sowie Kurve IIb dargestellt.

Tabelle 3.
 n_D des angewandten Cyclohexans = 1.4274.

Nr. des Versuchs	t	V des Wasserstoffs in ccm	n_D
1	356°	3260	1.4919
2	324°	2412	1.4669
3	299°	1554	1.4500
4	268°	715	1.4366
5	249°	400	1.4324
6	220.5°	157	1.4296
7	189°	50	1.4278

Tabelle 4.

Nr. des Versuchs	t	V des Wasserstoffs in ccm gefunden	V des Wasserstoffs in ccm berechnet	n_D
1	189°	42	50	1.4282
2	249°	408	400	1.4325
3	297.5°	1505	1500	1.4485
4	266.5°	689	680	1.4383
5	297.5°	1517	1500	1.4487
6	326°	2499	2480	1.4681
7	354.5°	3276	3240	1.4880
8	355.5°	3184	3260	1.4869

Die Kurve IIb ist, wie aus Fig. 2 leicht ersehen werden kann, im Vergleiche zu Kurve IIa, welche dem Versuche 2 entspricht, um ein Beträchtliches nach rechts verschoben, wir finden hier also eine Verzögerung (Hysteresis) vor. Der Grund für die Verminderung der Aktivität des Katalysators ist zurzeit noch nicht aufgeklärt. Zur Kontrolle ist der Versuch mit dem gleichen Rohre und Katalysator wiederholt worden, und zwar wiederum von niedrigen Temperaturen aufwärts. Hierbei erhielten wir eine vorzügliche Übereinstimmung mit den in Tab. 3 wiedergegebenen Versuchen. Graphisch sind die Ergebnisse nicht dargestellt, da die neue Kurve sich genau mit Kurve IIb decken würde, sie sind aus Tab. 4 zu ersehen, in der zum Vergleiche die nach Kurve IIb für die entsprechenden Temperaturen ermittelten Werte angeführt sind. Es sei noch darauf hingewiesen, daß neben den Wasserstoffmengen auch die entsprechenden Werte der Brechungsexponenten eine gute Übereinstimmung gaben.

Wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen ist, erleidet der Katalysator zunächst eine Verminderung seiner Aktivität, die dann bei der folgenden Arbeit bestehen bleibt.

Bei den Versuchen der vierten Reihe wurde die Temperatur zwischen den Versuchen 3 und 5 absichtlich erniedrigt. Die Übereinstimmung der Werte der vierten und dritten Versuchsreihe sowie der Versuche 3 und 5 der vierten Reihe, und die unvollständige Übereinstimmung der Ergebnisse der Versuche 7 und 8 derselben Reihe zeigen, daß der Grund der Abnahme des Dehydrogenisierungsvermögens in der hohen Temperatur und zwar der Temperatur von ca. 350° zu suchen ist. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Aktivität des Palladiumschwarzes etwas ab, diese verminderte Aktivität wird jedoch bei Temperaturen unterhalb 355° beibehalten.

Der Gang der Kurve, welche die Abhängigkeit der Dehydrogenisierungsgeschwindigkeit von der Temperatur darstellt, weicht von der üblichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ab. Es ist möglich, daß dieser Unterschied durch Entfernung eines Teiles des Cyclohexans mit dem sich energisch entwickelnden Wasserstoff-Strom verursacht wird, wodurch das Cyclohexan nicht die Zeit hat, sich seinem Gleichgewicht entsprechend zu spalten.

Es blieb noch zu untersuchen, ob sich während des Dehydrogenisationsprozesses an dem Pd-Asbest Kohlenstoff abscheidet. 0.3686 g Pd-Asbest ergaben beim Verbrennen unter den oben erwähnten Bedingungen 0.002 g CO_2 und 0.002 g H_2O , entspr. einem Gehalte von 0.14% C und 0.06% H.

Dementsprechend wird an der Oberfläche des Pd-Asbestes Kohlenstoff selbst bei 408° noch nicht merklich abgeschieden.

Versuche mit Ni.

Es war wichtig, unter den gleichen Bedingungen Versuche mit Nickel anzustellen, um seine Dehydrogenierungswirkung mit derjenigen des Platins und Palladiums vergleichen zu können.

Der Ni-Katalysator wurde durch Tränken von Asbest mit einer konz. Nickelnitrat-Lösung, Trocknen und Glühen bereitet. Das vom Asbest adsorbierte Nickeloxyd wurde im Wasserstoff-Strom bei 280—290° reduziert. Das gewonnene Präparat enthielt 76% Ni. Zum Versuche wurden 25 g Ni-Asbest in das Rohr gebracht. Die Ergebnisse der Versuche sind durch die Tabellen 5 und 6, sowie die Kurven III und IV der Fig. 3 dargestellt. Das angewandte Cyclohexan war dasselbe wie in den vorigen Versuchen und hatte den Brechungsindex $n_D = 1.4274$.

Tabelle 5.

Nr. des Versuchs	t	V des Wasserstoffs in ccm	n_D
1	160°	52	1.4280
2	174.5°	76	1.4287
3	190°	107	1.4288
4	211°	157	1.4302
5	229°	244	1.4312
6	251°	336	1.4321
7	271.5°	382	1.4338
8	290.5°	397	1.4337
9	309.5°	387	1.4329

Tabelle 6.

Nr. des Versuchs	t	V des Wasserstoffs in ccm	n_D
1	173.5°	58	1.4283
2	206°	179	1.4300
3	253.5°	402	1.4339
4	290°	466	1.4344
5	330.5°	578	1.4358
6	359.5°	706	1.4365

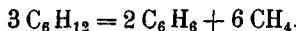
Was Nickel betrifft, so könnte man zwar erwarten, daß sein Dehydrogenierungsvermögen niedriger sein würde, als die Dehydrogenierungsaktivität des Pt und Pd; daß der Unterschied jedoch so bedeutend ist, war überraschend. Wir nahmen daher an, daß das Ni nicht vollständig reduziert war und erhitzten es nochmals im Wasserstoff-Strome während 15 Stdn. bei 340—350°, worauf die Versuche wiederholt wurden. Ihr Resultat ist durch Tab. 6 und Kurve IV wiedergegeben.

Ein Vergleich der Tabellen 5 und 6, sowie der Kurven III und IV zeigt, daß sie sich wenig unterscheiden.

Bei Ni wird der Vorgang noch durch Nebenreaktionen kompliziert; wie Sabatier und Senderens⁴⁾ zeigten, wird bei 270° die Dehydrogenisation

⁴⁾ A. ch. [8] 4, 366 (1905).

des Cyclohexans von seiner Spaltung in Benzol und Methan begleitet, nach Gleichung:



Die Analyse des gebrauchten Asbestes zeigte einen beträchtlichen Zerfall des Cyclohexans bzw. Benzols unter Abscheidung einer kohlenstoff-haltigen Masse. 0.3798 g Ni-Asbest ergaben bei der Verbrennung 0.0200 g CO_2 und 0.0105 g H_2O , entspr. einem Gehalte von 1.44 % C und 0.31 % H.

Dadurch wird die geringe Aktivität des Nickels verursacht, das sich mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedeckt, welche das Dehydrogenisierungsvermögen des Katalysators herabsetzt.

Da sich nun Platin- und Palladiumschwarz auch als vorzügliche Hydrogenisatoren erwiesen haben, sind sie als hydrogenisierende und dehydrogenisierende Katalysatoren »par excellence« anzusehen, die in dieser Hinsicht das Nickel bei weitem übertreffen.

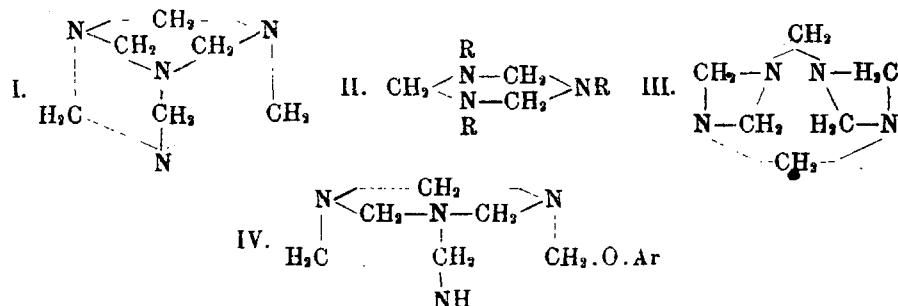
Moskau, 6. März 1923.

**186. Rudolf Pummerer und Josef Hofmann:
Notiz über Hexamethylentetramin.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Von den möglichen Konstitutionsformeln des Hexamethylentetramins scheint uns die von Duden und Scharff (1) aufgestellte am besten begründet zu sein¹⁾, weil sie die größte Symmetrie besitzt und den Über-



gang in die Derivate des Trimethylentriamins (II) am ungezwungensten erklärt. Indessen kann sie noch nicht als allgemein angenommen gelten²⁾.

In der Diskussion dieser Konstitutionsfrage haben auch Formeln mit doppelter Bindung eine Rolle gespielt, z. B. $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CH}_2$ bzw. dessen dimolekulares Polymerisationsprodukt, das zwei Vierringe enthält (Formel III von van't Hoff und von Delépine), ferner die Formel $\text{N}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2$. Auf das Vorhandensein von Doppelbindungen konnte man durch einen Hydrierungsversuch mit Platin und Wasserstoff prüfen. Es hat sich ergeben, daß Hexamethylentetramin in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur unter diesen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt³⁾, ein Anzeichen für das Fehlen von Doppelbindungen.

1) A. 288, 218 [1895].

2) vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. I, 1, 751.

3) z. B. zeigten 2.8 g Hexamethylentetramin, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 0.6 g Platinmohr und Wasserstoff 6 Stdn. geschüttelt, keinerlei Gasaufnahme.