

#### 49. Th. Sabalitschka und K. Zimmermann: Einfluss des Trägers auf die katalytische Aktivität von Metall- Träger-Katalysatoren (II. Mitteil.)

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1929.)

In Mitteil. I<sup>1)</sup> ist gezeigt, daß bei der heterogenen Katalyse mit Metall-Träger-Katalysatoren in flüssigem Medium die wesentlichen Funktionen des Trägers sind: 1. Erzielung einer größeren Oberfläche, günstigeren Lagerung, dadurch eines erhöhten Wirkungsgrades des Katalysator-Metalls durch Adsorption der Verbindung, aus der das Metall reduziert wird; 2. Bessere Verteilung des Metalls im Reaktionsgemisch; 3. Aufrechthaltung des hohen Verteilungsgrades durch Verhinderung des sonst bei fein verteiltem Metall leicht eintretenden Zusammenballens. Weiter ist dargetan, daß im Gegensatz zu der häufig vertretenen Annahme keine direkte Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von dem Adsorptionsvermögen des Trägers oder des Metall-Träger-Katalysators gegenüber den Reaktions-Teilnehmern besteht. Die Autoren, welche eine direkte Beziehung zwischen dem Adsorptionsvermögen der Trägersubstanz und der katalytischen Aktivität des Metall-Träger-Katalysators bejahten oder verneinten, sind in der früheren Mitteilung bereits erwähnt. Es wären dazu noch nachzutragen die Ausführungen von R. Kruyt<sup>2)</sup> und A. Ballandin<sup>3)</sup>, ferner die von W. Frankfurter<sup>4)</sup> und E. R. Sauter<sup>5)</sup> gegebenen Zusammenstellungen.

In unserer Mitteil. I ist bereits betont, daß das Adsorptionsvermögen des Trägers gegenüber dem Reaktions-Teilnehmer dessen Adsorption an den katalytisch wirksamen Metallzentren und damit unter Umständen die katalytische Aktivität des Metall-Träger-Katalysators herabsetzen kann. Immerhin war die Möglichkeit einer direkten Förderung der katalytischen Aktivität durch den Träger ohne weitere Versuche nicht unbedingt zu verneinen; fanden wir doch z. B.<sup>6)</sup>, daß auch unter Ausschaltung aller Störungen durch Verunreinigungen oder Anwesenheit von Sauerstoff eine mit Wasserstoff in Wasserstoff-Atmosphäre beladene Kohle bei nachträglichem Zusammenbringen mit einer mit Wasserstoff gesättigten wäßrigen Anschüttelung von Palladium nochmals Wasserstoff aufnimmt; es war eine Betätigung dieses von der Kohle aufgenommenen Wasserstoffes bei katalytischen Hydrierungen mit Metall-Kohle-Katalysatoren nicht von vornherein abzulehnen. Wir prüften daher speziell den Einfluß von Träger-Substanzen auf die katalytische Aktivität von Palladium bei der Hydrierung organischer Stoffe.

Wir hydrierten Fumarsäure, indem wir darauf Palladium teils für sich, teils auf Trägersubstanzen verteilt, teils nur in Gegenwart der Trägersubstanzen unter denselben Bedingungen einwirken ließen. Als Trägersubstanzen dienten Blutkohle, Zuckerkohle und Bariumsulfat. Da nur die Blutkohle die angewandten Mengen Palladiumchlorür vollkommen

<sup>1)</sup> B. 60, 786 [1927].

<sup>2)</sup> Vorber. zu d. Vorträgen auf d. 34. Hauptversammlung d. Deutsch. Bunsen-Gesellsch. 1929, S. 8.

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. B. 2, 289 [1929].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 523 [1928].

<sup>5)</sup> Kolloid-Ztschr. 46, 148 [1928].

<sup>6)</sup> K. Zimmermann, Dissertat., Berlin 1929.

adsorbiert, ließ sich nur auf dieser Palladium durch Reduktion seines adsorbierten Chlorürs mit Wasserstoff niederschlagen (a), nicht auf Zuckerkohle. Auf Bariumsulfat trugen wir das Palladium als Hydroxydul auf, das wir dann mit Formaldehyd zu Palladium reduzierten (a). Die Zuckerkohle wurde zu dem bereits aus Palladiumchlorür mit Wasserstoff niedergeschlagenen Palladium gegeben, mit den anderen beiden Trägersubstanzen wurden analoge Versuche angestellt (b). Bei Versuchsmethodik a ist das Metall auf den Trägern niedergeschlagen und zwischen diesen verteilt, was an der gleichmäßigen grauen Farbe des Bariumsulfats schon äußerlich erkennbar ist, bei Versuchsmethodik b ist das Metall zum geringeren Teil in feiner Form in der Lösung suspendiert, zum größeren Teil zu kleineren oder größeren, beim Ruhestand der Schüttel-Ente sich am Boden derselben ansammelnden Flocken zusammengeballt, so daß nur ein geringer Teil des Metalls direkt mit dem Träger bei dessen Zugabe sich verbinden kann. Wir wandten stets 0.02 g Palladium, aber verschiedene Mengen der Trägersubstanzen an. Als Maß der katalytischen Aktivität dient der Quotient 1000 : Anzahl der Sek., innerhalb welcher die Hälfte der stets in gleicher Menge angewandten Fumarsäure hydriert war. Die so gefundene katalytische Aktivität berichtet Tabelle I.

Tabelle I.

	0.00	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8 g
Blutkohle a) .....	11.1	14.0	19.6	16.7	11.1	8.7	4.4
„ b) .....	11.1	3.5	0.3	0.2	—	—	—
Zuckerkohle b) .....	11.1	7.0	7.0	6.5	—	5.4	3.7
Bariumsulfat a) .....	11.1	10.4	10.4	11.1	—	16.1	14.1
„ b) .....	11.1	7.4	5.7	3.7	—	3.7	3.7

Nur die Versuche, bei welchen das Metall auf dem Träger niedergeschlagen und so zwischen ihm verteilt war, zeigen eine Förderung der katalytischen Aktivität durch den Träger. Diese Förderung besteht bei Blutkohle schon für geringe Mengen; 0.1 g Blutkohle erhöht die Aktivität 11.1 des Metalls für sich bereits auf 19.6. Bariumsulfat bewirkt erst bei 0.4 g eine Erhöhung der katalytischen Aktivität auf 16.1. Die optimal erreichbare Erhöhung ist bei der Blutkohle größer als beim Bariumsulfat. Beide Trägersubstanzen zeigen nach Erreichen des optimalen Mengen-Verhältnisses Metall : Träger wieder ein Abfallen der katalytischen Aktivität; auch dies tritt bei Blutkohle eher und stärker ein, als bei Bariumsulfat. Beim Verhältnis 1 g Metall : 20 g Blutkohle ist die Aktivität bereits geringer als ohne Anwendung von Kohle als Träger, Bariumsulfat bewirkt beim Verhältnis 1 g Metall : 40 g Bariumsulfat immer noch eine Förderung der katalytischen Aktivität.

Die Versuche, bei welchen das Metall nicht auf dem Träger niedergeschlagen, sondern nur ungleichmäßig mit ihm vermischt war, ergaben stets sofort eine Herabsetzung der katalytischen Aktivität; mit steigender Menge des Trägers sinkt die katalytische Aktivität dann weiter.

0.8 g Zuckerkohle adsorbiert 12% der Fumarsäure, Bariumsulfat adsorbiert Fumarsäure noch weniger. Daher kann das für Zuckerkohle und Bariumsulfat beobachtete Herabsetzen der katalytischen Aktivität nicht durch Adsorption und Festhalten der Säure seitens des Trägers erklärt werden. Eine solche Erklärung erscheint für das Fallen der katalytischen Aktivität bei der Blutkohle wohl an sich möglich. Diese Erklärung genügt aber auch bei der Blutkohle nicht für alle hier gemachten Beobachtungen.

Bei den vorstehenden Versuchen setzen die Träger die katalytische Aktivität des in dem wäßrigen Medium frei in Suspension vorhandenen Metalls stets herab. Wir führten noch Versuche über den Einfluß der Träger auf das bereits auf einem Träger niedergeschlagene Metall aus. Zu diesem Zwecke ließen wir Palladiumchlorür von Wollstoff adsorbieren und reduzierten sodann das Salz mit Wasserstoff zum Metall. Zur Anwendung kam 1 g Wollstoff, der 0.08 g Palladium enthielt. Da wir hier verschiedene Fumarsäure-Mengen der Hydrierung unterwarfen, drückten wir die katalytische Aktivität durch die während der ersten Halbzeit der Hydrierung in 1 Sek. hydrierte Anzahl mm Fumarsäure-Lösung aus (= d). Besondere Adsorptionsversuche ergaben, daß unter den Versuchs-Bedingungen 0.1 g Blutkohle 36% und 0.1 g Zuckerkohle 3% der in der Lösung ursprünglich vorhandenen Fumarsäure adsorbiert; daher gaben wir bei den zum Vergleich ohne Zusatz von Kohle ausgeführten Versuchen von vornherein entsprechend weniger Fumarsäure zu. Die Versuchs-Bedingungen und die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

			d
1. Blutkohle ...	0.0 g Fumarsäure-Lösung	10 ccm	0.62
2. „ ...	0.0 g „	6.4 „	0.63
3. „ ...	0.1 g „	10 „	0.56
4. Zuckerkohle .	0.0 g „	9.7 „	0.62
5. „	0.1 g „	10 „	0.55

Es findet bei Zusatz von 0.1 g Blutkohle, von welchem 36% der Säure ursprünglich adsorbiert waren, zwar eine vollkommene Überführung der Fumarsäure in Bernsteinsäure statt. Die Versuche 1 und 2 zeigen, daß durch die Herabsetzung der ursprünglichen Fumarsäure-Konzentration infolge Adsorption die katalytische Aktivität nicht merklich verändert wird, trotzdem findet bei Versuch 3 ein Abfall der katalytischen Aktivität von 0.62 auf 0.56 statt. Dasselbe Ergebnis zeigen die analogen Versuche 4 und 5 mit Zuckerkohle. Es ist noch zu bemerken, daß bei Berechnung der katalytischen Aktivität unter Berücksichtigung der in dem Hydriergemisch enthaltenen gesamten Fumarsäure-Menge, also auch des adsorbierten Anteils, für die katalytische Aktivität dieselben Werte bei Versuch 3 und 5 erhalten werden, nämlich 0.56 und 0.55. Der Vergleich der in gleichen Zeiträumen während der Hydrierung verbrauchten Wasserstoff-Mengen bei den Versuchen 1 und 3 zeigt die Herabsetzung der Reaktions-Geschwindigkeit durch die Konzentrations-Verminderung infolge Adsorption erst deutlicher in der letzten Hälfte der Hydrierung. Bei Versuch 3 verläuft die Hydrierung langsamer, weil der von der Kohle adsorbierte Säure-Anteil nur allmählich von der Kohle desorbiert wird und so erst an die katalytischen aktiven Zentren gelangen und dort hydriert werden kann.

#### Ergebnis.

Die als Träger für katalytisch aktive Metalle benutzten Stoffe Kohle und Bariumsulfat können die katalytische Aktivität des Metalls herabsetzen. Sie setzen sie stets herab, wenn sie zu dem in wäßrigem Medium suspendierten oder an Wollstoff adsorbierten Palladium gegeben werden; die Herabsetzung steigt mit der zugegebenen Trägermenge an. Auch bei Herstellung von Metall-Träger-Katalysatoren mit Hilfe von Kohle oder Bariumsulfat, also bei Verteilung des Palladiums auf die Trägersubstanz durch Adsorption

an diese, kann die katalytische Aktivität des Metalls geringer sein als die des frei suspendierten Metalls, obwohl an sich die Verteilung des Metalls auf den Träger die katalytische Aktivität fördert, wie in Mitteil. I gezeigt ist. Die gegensätzlichen Einflüsse des Trägers auf die katalytische Aktivität machen beim Anstreben von möglichst aktiven Katalysatoren das Einhalten des optimalen Mengenverhältnisses Metall:Träger notwendig. Ein darüber hinausgehender Überschuß an Träger setzt die katalytische Aktivität wieder herab. Irgendeine Förderung der Hydrierung durch den Wasserstoff-Anteil, welchen die mit Wasserstoff bereits für sich gesättigten Kohlen beim Zusammentreffen mit dem mit Wasserstoff gesättigten Palladium unter Wasserstoff neuerdings aufnehmen, ist nicht festzustellen. Die Herabsetzung der katalytischen Aktivität durch die Träger-substanzen läßt sich durch die Adsorption der zu hydrierenden Fumarsäure seitens der Träger nicht ausreichend erklären. Sie dürfte auch in einer durch Adsorption zwischen den aktiven Metallzentren und den Trägern oder sonstwie bedingten Überdeckung oder nach W. Frankenburger<sup>7)</sup> in der Blockierung der aktiven Zentren ihre Ursache haben.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Ausführung der Versuche diente die in Mitteil. I eingehend beschriebene Apparatur. Gemäß den damaligen Angaben verfolgten wir den Verbrauch an Wasserstoff während der Katalyse und benutzten als Maß der katalytischen Aktivität den Wert  $A = 1000/s$ , wobei  $s$  die Zeit ist, innerhalb welcher ungefähr die Hälfte der insgesamt zur Hydrierung benötigten Wasserstoff-Menge verbraucht wird. Innerhalb dieser Zeit ist die in gleichen Zeiträumen verbrauchte Wasserstoff-Menge ziemlich konstant. Dem halben Verbrauch entsprach bei den Versuchen unter I—III eine Aufnahme von 200/100 ccm Wasserstoff bei direkter Ablesung während des Versuches. Für diese Versuche kamen stets 100 ccm 0.02 g Palladium enthaltende Palladiumchlorür-Lösung und 10 ccm 5/116-mol. Fumarsäure-Lösung in Anwendung. Bei den Versuchen mit Blutkohle nach Versuchs-Anordnung a sind nachstehend die Beobachtungen zur Demonstration der Versuche genauer beschrieben. Die bei den anderen Versuchen angewandten Trägermengen und gefundenen katalytischen Aktivitäten gibt Tabelle I an.

Zur Reinigung kochten wir die Kohlen wiederholt mit 25-proz. Salzsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers mehrere Stunden, bis im Filtrat Eisen nicht mehr nachweisbar war, wuschen dann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der  $Cl^-$ -Reaktion aus und erhitzen die Kohlen noch über der Flamme, um Chlorwasserstoff möglichst zu entfernen. Trotz dieser Reinigung enthielt die Blutkohle immer noch Eisen, das in der Asche nachweisbar war.

#### I. Blutkohle.

a) Die Kohle schüttelten wir zuerst mit der Palladiumchlorür-Lösung, so daß sie das Palladiumsalz adsorbieren konnte. Nach der Reduktion zu Palladium durch Schütteln der Kohle-Anschlammung in einer Wasserstoff-Atmosphäre gaben wir die Fumarsäure-Lösung zu. Die Ablesung des Wasserstoff-Verbrauches geschah alle 15 Sek. Die Zahlen geben den jeweils direkt abgelesenen Verbrauch in  $\frac{1}{100}$  ccm an.

1. Ohne Kohle, Palladium für sich reduziert: 40, 75, 110, 40, 70, 200, 20, 40, 60, 75...  $s = 90$ .  $A = 11.1$ . — 2. Zusatz von 0.05 g Kohle: 50, 90, 130, 70, 210, 40, 70...  $s = 71.25$ .  $A = 14.0$ . — 3. Zusatz von 0.1 g Kohle: 60, 120, 80, 230, 75...  $s = 51$ .  $A = 19.6$ . — 4. Zusatz von 0.2 g Kohle: 50, 100, 50, 200, 40, 70...  $s = 60$ .  $A = 16.7$ . — 5. Zusatz von 0.3 g Kohle: 50, 80, 110, 40, 70, 200, 20, 40, 55, 70...  $s = 90$ .

<sup>7)</sup> Ztschr. Elektrochem. 35, 281 [1929].

A = 11.1. — 6. Zusatz von 0.4 g Kohle: 40, 65, 90, 115, 40, 65, 90, 205, 20, 30, 40, 50, 60, 70... s = 115. A = 8.7. — 7. Zusatz von 0.8 g Kohle: 25, 40, 55, 70, 85, 100, 15, 30, 40, 50... 200, 10, 15, 20... s = 225. A = 4.4.

b) Hier reduzierten wir die Palladiumchlorür-Lösung zuerst für sich durch Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre und gaben erst nachträglich die Kohle zu. Die dabei eingedrungene Luft entfernten wir durch mehrmaliges Evakuieren der Ente und Nachfüllen mit Wasserstoff, bevor wir die Fumarsäure zugaben.

## II. Rohrzucker-Kohle.

Da Zuckerkohle Palladiumchlorür-Lösung nur wenig adsorbiert, wählten wir hier nur die Versuchs-Anordnung b der Blutkohle.

## III. Bariumsulfat.

a) Da Bariumsulfat Palladiumchlorür kaum adsorbiert, benutzten wir zur Verteilung des Palladiums auf dem Träger das Verfahren von Zimmer & Co.<sup>8)</sup> und E. Schmidt<sup>9)</sup>. Zu dem heiß gefällten und in heißem Wasser aufgeschlämmten Bariumsulfat gaben wir die Palladiumchlorür-Lösung und dann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion. Nachdem das dabei ausfallende Palladiumhydroxydul vom Bariumsulfat aufgenommen war, fügten wir 2—3 Tropfen 50-proz. Formaldehyd-Lösung zu. Die völlig klare und farblose Flüssigkeit wurde abgenutscht und der Filter-Rückstand mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Den bei 100° getrockneten, staubfein zerriebenen Katalysator benutzten wir sofort zur Aktivitäts-Messung, wobei wir wie bei Blutkohle a) verfuhrten.

b) Die Palladiumchlorür-Lösung wurde vorher wie bei Blutkohle b) für sich reduziert und dann erst das frisch heiß gefällte und bei 100° getrocknete Bariumsulfat zugegeben.

## IV. Wollstoff.

Zur Herstellung des Palladium-Wollstoffes gaben wir gemäß den Angaben von G. Lockemann und H. Picher<sup>10)</sup> 1 g leichten farblosen Wollstoff nach gründlichem Auswaschen in 100 ccm 0.08 g Palladium enthaltende Palladiumchlorür-Lösung. Innerhalb 3 Tagen war die Lösung farblos; in der schwach sauren Lösung bewirkte Schwefelwasserstoff keine Ausfällung mehr. Den getrockneten Wollstoff gaben wir mit 100 ccm Wasser in die Schüttel-Ente und reduzierten durch Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Die Reduktion des Palladiums ging nur sehr langsam vor sich, wobei der zuerst braungelbe Wollstoff sich allmählich braunschwarz färbte. Nach 3 Tagen war die Reaktion beendet.

Den Palladium-Wollstoff benutzten wir zur Hydrierung von Fumarsäure ohne Kohle und bei Zusatz von Kohle. In letzterem Falle gaben wir die Fumarsäure-Lösung erst zu, nachdem die bei dem Kohle-Zusatz stets eintretende Wasserstoff-Aufnahme vollkommen beendet war. Unter Berücksichtigung des Adsorptionsvermögens der angewandten Kohlemenge gegenüber Fumarsäure führten wir auch Hydrierungen ohne Kohle mit geringeren Fumarsäure-Mengen aus. Außer der Fumarsäure-Lösung wurden in die Ente

<sup>8)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 252136 [1912].

<sup>9)</sup> B. 52, 409 [1919].

<sup>10)</sup> Ztschr. Hygien. Infekt.-Krankh. 108, 125 [1927].

stets noch 100 ccm Wasser gegeben. Der Wollstoff war zu einer sich über die ganze Breite der Schüttel-Ente erstreckenden Rolle leicht zusammengebunden und wurde nach jeder Hydrierung unter Kohle-Zusatz vor weiterem Gebrauch gründlich gewaschen.

Vorversuche ergaben, daß unter den Versuchs-Bedingungen

0.1 g	Blutkohle	36 %	0.1 g	Zuckerkohle	< 3 %
0.2 g	„	60 %	0.8 g	„	12 %
0.8 g	„	84 %			

der in dem Reaktionsgemisch bei Anwendung von 10 ccm Fumarsäure-Lösung ursprünglich vorhandenen Fumarsäure adsorbieren. Soweit die 10 ccm Fumarsäure-Lösung entsprechende Fumarsäure-Menge sich in Lösung befand, wurde auch hier die zur Aufnahme von 200/100 ccm Wasserstoff unter den Versuchs-Bedingungen benötigte Zeit ermittelt; enthielt die Lösung infolge Anwendung geringerer Mengen der Fumarsäure-Lösung oder infolge Adsorption der zugegebenen Fumarsäure durch die Kohle weniger Fumarsäure, so wurde die Zeitdauer des entsprechend kleineren Wasserstoff-Verbrauches festgestellt. Aus den so gefundenen s-Werten berechneten wir hier nicht wie vorher die Aktivität, sondern benutzten als Maß der Aktivität die in 1 Sek. hydrierte Menge Fumarsäure, ausgedrückt durch die entsprechende Anzahl cmm der 5/116-mol. Fumarsäure-Lösung.

1. Ohne Kohle, 10 ccm Fumarsäure-Lösung, Ablesung alle 30 Min.: 45, 90, 135, 80, 220, 55, 80, 300...  $s = 8100$ . In 1 Sek. hydriert  $\frac{1/2 \cdot 10}{8100} = 0.62$  cmm Fumarsäure-Lösung. — 2. Ohne Kohle, 6.4 ccm Fumarsäure-Lösung, Ablesung alle 30 Min.: 45, 90, 135, 75, 90, 200, 05...  $s = 5100$  (ber. auf 128/100 ccm Wasserstoff). In 1 Sek. hydriert 0.63 cmm Fumarsäure-Lösung. — 3. 0.1 g Blutkohle, 10 ccm Fumarsäure-Lösung, Ablesung alle 30 Min.: 40, 80, 120, 60, 200, 30, 50, 70... Unter Berücksichtigung des an der Kohle adsorbierten Fumarsäure-Anteils auf 128/100 ccm Wasserstoff berechnet ist  $s = 5760$ . In 1 Sek. hydriert 0.56 cmm Fumarsäure-Lösung. Berechnet auf die Gesamtsäure, also auf 200/100 ccm Wasserstoff, ist  $s = 9000$  und wird in 1 Sek. hydriert 0.56 cmm Fumarsäure-Lösung. — 4. Ohne Kohle, 9.7 ccm Fumarsäure-Lösung, Ablesung alle 30 Min.: 45, 90, 135, 80, 220, 55, 90...  $s = 7860$  (ber. auf 194/100 ccm Wasserstoff). In 1 Sek. hydriert 0.62 cmm Fumarsäure-Lösung. — 5. 0.1 g Zuckerkohle, 10 ccm Fumarsäure-Lösung, Ablesung alle 30 Min.: 40, 80, 120, 60, 200, 35, 60, 75, 90... Unter Berücksichtigung des von der Kohle adsorbierten Fumarsäure-Anteils auf 194/100 ccm Wasserstoff ber. ist  $s = 8760$ . In 1 Sek. hydriert 0.55 cmm Fumarsäure-Lösung. Berechnet auf die Gesamtsäure, also auf 200/100 ccm Wasserstoff, ist  $s = 9000$  und wird in 1 Sek. hydriert 0.55 ccm Fumarsäure-Lösung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung unserer Versuche sehr zu danken.