

FRANCESCO BERNARDINI *) und RUDOLF BRILL

Über Wolframsulfid als Reduktionskatalysator

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

(Eingegangen am 27. März 1963)

Wolfram- und Molybdänsulfid können bei gewöhnlichem Druck und verhältnismäßig tiefen Temperaturen als Hydrierungskatalysatoren in der Gasphase verwendet werden. Die Hydrierung erstreckt sich dabei nicht nur auf die Absättigung von Mehrfachbindungen von Kohlenwasserstoffen, sondern auch auf die Reduktion von Ketonen und Aldehyden. Besonders bei tiefen Temperaturen (60–110°), bei denen Äthylen anfänglich 100-proz. hydriert werden kann, vergiftet Äthylen den Katalysator nach einigen Stunden vollständig.

Wolframsulfid und Molybdänsulfid sind für sich oder auf einem Träger bisher industriell als Katalysatoren zum Cracken, zum Isomerisieren und zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen verwendet worden. In jedem Fall wird die Reaktion unter hohem Druck vorgenommen¹⁻⁶⁾.

Nachstehend werden einige Versuche beschrieben, bei denen WS_2 als Katalysator bei Hydrierungsreaktionen unter gewöhnlichem Druck dient. Dabei ergab sich, daß solche Reaktionen mit verhältnismäßig guten Ausbeuten verlaufen, wenn man in der Gasphase und unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff arbeitet.

DARSTELLUNG DES KATALYSATORS

Wolframsulfid bzw. Molybdänsulfid wurden entweder durch Synthese aus den Elementen oder durch Zersetzung von Ammoniumthiowolframat bzw. -molybdat in Gegenwart von Wasserstoff dargestellt⁷⁾. Im ersten Fall erhält man eine graphitähnliche Substanz, die ein gut ausgebildetes Röntgenogramm aufweist und eine spezifische Oberfläche von 3.6 qm/g besitzt. Im zweiten Fall erhält man eine Pseudomorphose nach Thiowolframat oder -molybdat, deren Röntgenogramm den bekannten gestörten Schichtenaufbau z. B. des WS_2 -Gitters erkennen läßt²⁾. Die Größe der spezifischen Oberfläche des in der letztgenannten Weise dargestellten Wolframsulfids hängt sehr von den Bedingungen ab, unter denen die Reduktion des Thiosalzes erfolgt. Sie kann zwischen 20 und 60 qm/g variieren (s. Beispiele in Tab. 1). Die Messung

*) Jetzige Anschrift: Bombrini Parodi-Delfino, Roma, Via Lombardia 31.

1) I. G. FARBENINDUSTRIE, Engl. Pat. 379 335 [1931]; Franz. Pat. 728 913 [1931]; C. 1933 I, 545.

2) M. PIER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53 [5], 291 [1949].

3) Advances in Catalysis, Vol. VIII, S. 239, Academic Press 1956; 3a) ebenda, S. 248.

4) PURE OIL CO. (CH. HENNIG), Amer. Pat. 2 727 853 [1955], C. A. 50, 6781h [1956].

5) I. V. KALECHIS, K. A. STRAKHOVA, Y. M. SKVORTSOV, Trudi Vostochno-Sibir, Filiala, Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 3, 88 [1955]; C. A. 50, 8183 [1956].

6) H. BEUTLER, J. B. MCKINLEY, R. A. FLINN, Catalytic Hydrocracking, Symposium on a Decade of Progress in Petroleum Technology, Chicago Meeting, September 1961.

7) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 54, S. 272, Berlin 1933.

der Oberflächen wurde nach der *BET*-Methode⁸⁾ mittels Stickstoffadsorption bei niedrigen Temperaturen durchgeführt.

Trägerkatalysatoren auf Alumo-Silicagel wurden durch Imprägnieren des Trägers mit gesättigter Lösung des entsprechenden Thiosalzes und nachherige Zersetzung dargestellt. Die spezifische Oberfläche solcher Katalysatoren beträgt etwa 120 qm/g.

Tab. 1. Oberflächengröße verschiedener Wolframsulfide

| Nr. | Herstellungsart | Spezifische Oberfläche |
|-----|---|------------------------|
| 1 | (NH ₄) ₂ WS ₄ , 15 Std. bei 250° in H ₂ ; 30 Std. zur Reduktion von Octen bei 200° benutzt. | 36.5 qm/g |
| 2 | Zers. von (NH ₄) ₂ WS ₄ bei 200° in H ₂ (20 Std.). | 35.7 qm/g |
| 3 | Analog 2, Nachbehandlung mit H ₂ bei 350° (20 Std.). | 51.0 qm/g |
| 4 | Zers. von (NH ₄) ₂ WS ₄ . Während des Hochheizens in H ₂ erfolgte bei 300° nach 1 Stde. explosive Zers. Nachbehandlung (20 Std.) in H ₂ bei 350°. | 60.7 qm/g |

HYDRIERUNG VON OLEFINEN

Die Chemisorption von atmosphärischem Sauerstoff an Wolframsulfid erniedrigt bekanntlich dessen katalytische Aktivität bei der Hydrierung. Parallel damit nimmt die Adsorptionskapazität für H₂ ab. Sauerstoff scheint also die Adsorptionszentren (aktive Zentren) des H₂ zu blockieren^{3a)}. Ein Beispiel für eine Katalysatorschädigung zeigt Tab. 2. Jedoch führt auch längere Berührung mit Luft nicht zu irreversiblen Veränderungen der aktiven Oberfläche oder der Struktur des Wolframsulfids. Das ergibt sich daraus, daß die katalytische Aktivität der Katalysatoren bei den von uns untersuchten Reaktionen durch Behandeln mit Wasserstoff bei 400° vollständig regeneriert werden konnte. Die röntgenographisch zu beobachtenden Gitterstörungen blieben dabei erhalten.

Tab. 2. Hydrierung von Octen-(2)

Katalysator: 2.65 g (0.8 ccm) WS₂, erhalten durch Reduktion in situ von (NH₄)₂WS₄ in 20 Std. bei 250°

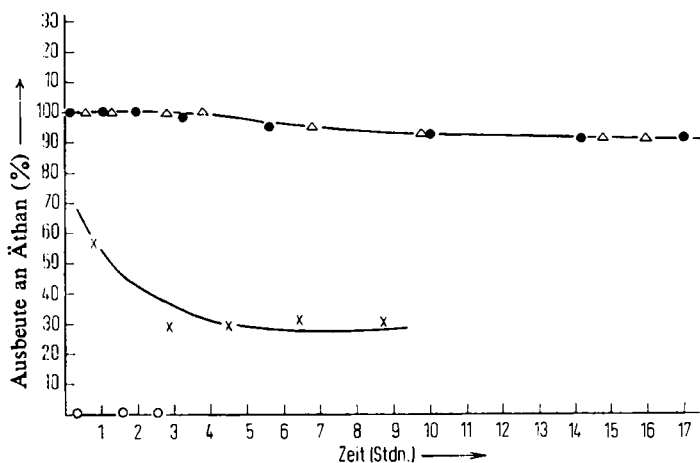
| Zustand des Katalysators | Strömungsgeschwindigkeiten Wasserstoff Octen (l/Stde.) (g/Stde.) | | Molares Verhältnis H ₂ /C ₈ H ₁₆ | Octangehalt (in %) nach 15 Std. Betriebszeit |
|--------------------------------|--|-------|--|---|
| Frisch | 8 | 0.566 | 66 | 94 |
| Nach 24 stdg. Kontakt mit Luft | 8 | 0.566 | 66 | 70 |

Versuche mit suspendiertem WS₂ in flüssigen reinen Olefinen oder deren Lösungen in Benzol ergaben, daß bei Temperaturen unter 200° keine Hydrierung von Doppelbindungen bei 80 at stattfindet. Erst bei Temperaturen von 300–350° und Drucken

⁸⁾ S. BRUNAUER, P. H. EMMET und E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 [1938].

über 100 at konnten wir eine merkliche Hydrierung von Olefinen in flüssiger Phase realisieren; unter diesen Umständen beginnen jedoch schon sekundäre Isomerisierungs- und Crack-Reaktionen.

Hingegen hat sich Wolframsulfid als guter Hydrierungskatalysator für Olefine in der Gasphase bei gewöhnlichem Druck erwiesen. Abbild. 1 enthält die Resultate einiger Versuche, in denen Katalysatoren aus reinem Wolframsulfid mit solchen auf zwei verschiedenen Trägern verglichen werden. Man sieht zunächst, daß die Ausbeuten durch den Träger verringert werden, und daß reines Aluminiumoxyd als Trägersubstanz den Katalysator völlig unwirksam macht, während Alumo-Silicagel die Wirksamkeit nur erheblich herabdrückt.



Abbild. 1. Hydrierung von Äthylen bei 200°

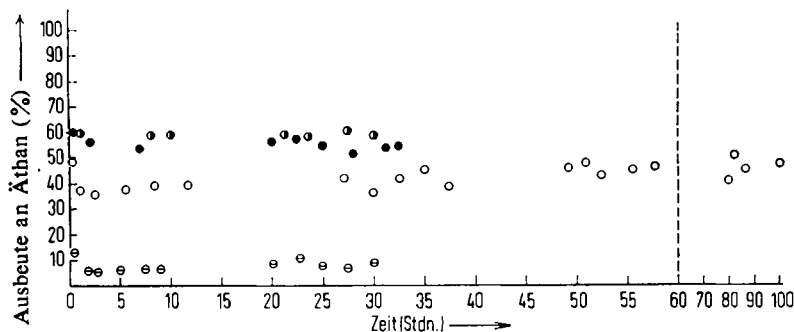
Strömungsgeschwindigkeiten: $H_2 = 11.6$ l/Stde., $C_2H_4 = 4.3$ l/Stde. Je 2 ccm Katalysator: ● 6.2 g WS_2 (aus W + S); Δ 2.5 g WS_2 (aus $(NH_4)_2WS_4$, bei 400° mit H_2 zersetzt); x 0.84 g WS_2 (aus $(NH_4)_2WS_4$, im Verhältnis 1 : 3 auf Alumo-Silicagel, bei 400° in H_2 zersetzt); ○ WS_2 im Verhältnis 1 : 1.5 auf aktiver Tonerde (spez. Oberfläche 225 qm/g)

Die Abbild. zeigt ferner, daß — bei gleichen Volumina — der aus den Elementen erhaltene Katalysator dieselben Ausbeuten ergibt wie der durch Zersetzung von Thiwolframat gewonnene, obwohl die 2 ccm des ersteren eine Oberfläche von 23 qm, die des letzteren jedoch von mindestens 70 qm besitzen. Jedoch ist hierbei zu bedenken, daß die Ausbeuten in beiden Fällen zu nahe an 100% liegen, als daß aus dieser Beobachtung bindende Schlüsse gezogen werden könnten.

Zur Trägerwirkung bemerken wir, daß reines Al_2O_3 die katalytischen Eigenschaften des WS_2 bei anderen Reaktionstypen, die wir in einer kommenden Arbeit beschreiben werden, verbessert, eine Tatsache, auf die schon M. PIER²⁾ hingewiesen hat.

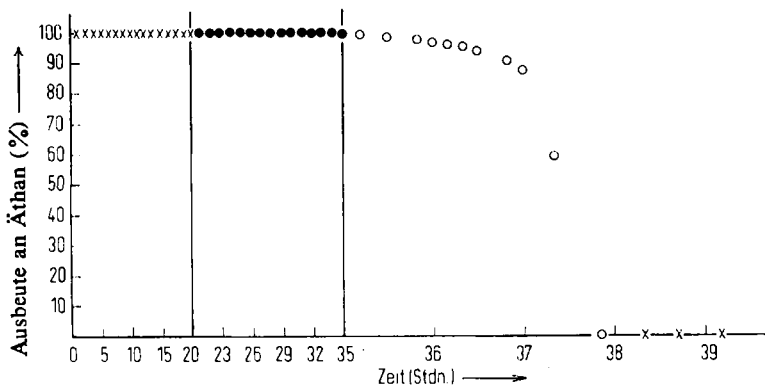
Die katalytische Aktivität beider Wolframsulfide in Abbild. 1 läßt mit der Zeit etwas nach. Ganz allgemein zeigt sich, daß die Ausbeuten bei Temperaturen zwischen 250 und 500° im Anfang des Versuches abfallen, um sich dann einem Grenzwert zu nähern, der von der Reaktionstemperatur, vom Wasserstoff/Äthylen-Verhältnis und von der Raumgeschwindigkeit abhängt. Auch einige der Katalysatoren

in Abbild. 2 lassen diesen Abfall in den ersten Stunden deutlich erkennen. So kann man zwar bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen H_2/C_2H_4 bei Temperaturen über 300° eine zeitlich konstante Ausbeute erzielen; man bemerkt aber in den ersten Stunden einen plötzlichen Abfall, wenn bei relativ kleinem Verhältnis H_2/C_2H_4 die



Abbild. 2. Hydrierung von Äthylen

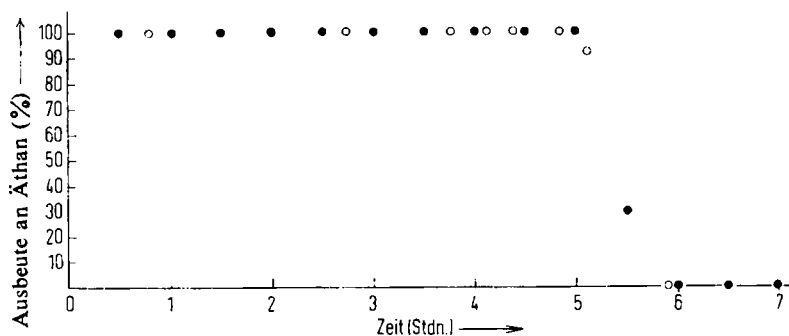
Mischkatalysator aus $0.15\text{ g } (NH_4)_2WS_4 + 1.73\text{ g } (NH_4)_2MoS_4$ auf 4.28 g Alumo-Silicagel, zersetzt in H_2 bei 350° in situ. Volumen des Katalysators 15 cm^3 ; Korngröße 12–16 mesh (Tyler). ○ 4.5 cm^3 Katalysator, Temperatur 310° , Strömungsgeschwindigkeiten: $H_2 = 16.3\text{ l/Stde.}$; $C_2H_4 = 2.0\text{ l/Stde.}$ ● 16 cm^3 Katalysator, Temperatur 300° , Strömungsgeschwindigkeiten: $H_2 = 13.7\text{ l/Stde.}$; $C_2H_4 = 4.1\text{ l/Stde.}$ ⊖ 16 cm^3 Katalysator, Temperatur 350° , Strömungsgeschwindigkeiten: $H_2 = 13.7\text{ l/Stde.}$; $C_2H_4 = 4.1\text{ l/Stde.}$ ⊖ 1.5 cm^3 Katalysator, Temperatur 310° , Strömungsgeschwindigkeiten: $H_2 = 15.2\text{ l/Stde.}$; $C_2H_4 = 2.0\text{ l/Stde.}$



Abbild. 3. Hydrierung von Äthylen bei 110°

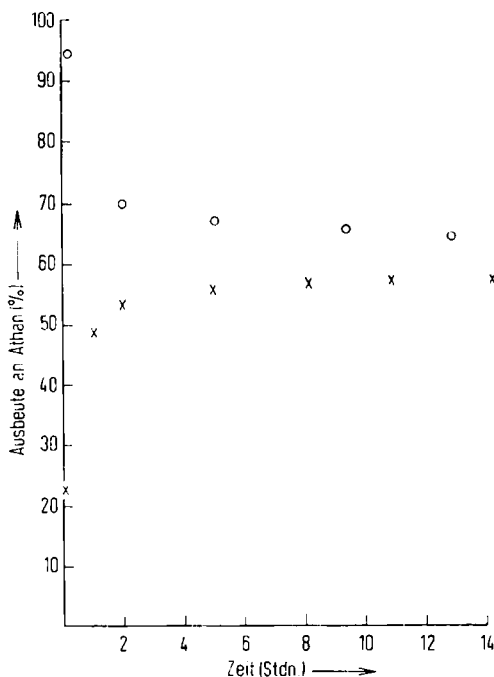
Katalysatorzusammensetzung s. Abbild. 2. Gaszusammensetzung: x $H_2 = 16.2\text{ l/Stde.}$, $C_2H_4 = 2\text{ l/Stde.}$; ● $H_2 = 14.7\text{ l/Stde.}$, $C_2H_4 = 3.5\text{ l/Stde.}$; ○ $H_2 = 13.7\text{ l/Stde.}$, $C_2H_4 = 4.5\text{ l/Stde.}$

Raumgeschwindigkeit groß ist. Auch bei geringer Raumgeschwindigkeit bemerkt man diesen Abfall, jedoch zieht er sich dann über längere Zeiten hin (s. Abbild. 3). Der Grund für dieses Nachlassen der katalytischen Aktivität ergibt sich aus Experimenten bei tiefen Temperaturen. Abbild. 3 zeigt, daß Äthylen bei 110° zu 100% hydriert wird, wenn das Verhältnis von H_2/C_2H_4 größer als $14.7/3.5$ ist. Steigert man



Abbild. 4. Hydrierung von Äthylen bei 60°

Katalysatorzusammensetzung s. Abbild. 2. ● Frisch in situ bei 400° in H₂ hergestellter Katalysator. ○ Derselbe Katalysator, nach 10tägigem Stehenlassen an der Luft durch Behandeln mit H₂ bei 400° reaktiviert. Strömungsgeschwindigkeiten: H₂ = 16.2 l/Stde., C₂H₄ = 2 l/Stde.



Abbild. 5. Hydrierung von Äthylen bei 350°

Katalysatorzusammensetzung s. Abbild. 2. Strömungsgeschwindigkeiten: H₂ = 15.2 l/Stde., C₂H₄ = 3 l/Stde. ○ Ausbeuten mit frischem Katalysator. x Ausbeuten mit dem gleichen Katalysator nach 1 stdg. Beladung mit Äthylen

die Äthylenkonzentration nur wenig darüber hinaus, so verliert der Katalysator seine Aktivität im Verlauf einiger Stunden vollkommen. Er wird auch nicht wieder aktiv, wenn nun mit einem Verhältnis H₂/C₂H₄ = 16.2/2 gearbeitet wird. Die Herabset-

zung der Wirksamkeit scheint also auf einer Adsorption von Äthylen am Kontakt zu beruhen, die bei dieser tiefen Temperatur nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Erhitzen in Wasserstoff auf 400° liefert die ursprüngliche Aktivität zurück, und zwar auch dann, wenn der Katalysator lange Zeit mit Luft in Berührung gewesen ist. Entsprechende Versuchsergebnisse zeigt Abbild. 4. Aus dieser Figur ergibt sich auch, daß Äthylen vorzugsweise nicht an den die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden aktiven Zentren des Kontaktes adsorbiert wird; denn während 5 Stunden beträgt die Ausbeute 100%, um danach, also wenn die übrige Oberfläche abgesättigt ist, sehr schnell abzufallen. Daß die Äthylenadsorption in der Tat für den Abfall der Aktivität verantwortlich ist, zeigt Abbild. 5.

In Tab. 3 sind noch einige andere Versuchsergebnisse zur Hydrierung von Doppelbindungen wiedergegeben. Bei gewöhnlichem Druck gelang es nicht, mittels WS₂ als Katalysator Benzol zu hydrieren.

Tab. 3. Reduktion ungesätt. Kohlenwasserstoffe bei 250°
Katalysator: WS₂ aus 3.5 g (NH₄)₂WS₄ bei 350° (15 Std.) im Wasserstoffstrom *)

| Kohlenwasserstoff | Strömungsgeschwindigkeiten | | Versuchsdauer (Std.) | % hydriertes Produkt |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| | Wasserstoff (l/Std.) | Kohlenwasserstoff (g/Std.) | | |
| Octen-(1) | 8 | 0.42 | 10 | 86 |
| Octen-(2) | 12.5 | 0.7 | 9 | 77.5 |
| Octen-(2) | 8 | 0.56 | 6 | 94 |
| Phenylacetylen | 17 | 0.66 | 6 | 98 **) |

*) Reduktion des Thiosalzes in einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff beeinflußt die Aktivität des Katalysators nicht.

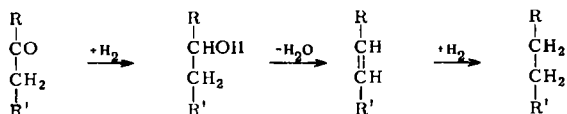
**) Das Reduktionsprodukt enthält 2% Phenylacetylen, 34% Styrol, 63.2% Phenyläthan.

REDUKTION SAUERSTOFF-HALTIGER VERBINDUNGEN

Die Hochdruckhydrierung organischer Verbindungen mit Carbonyl-Gruppen in flüssiger Phase mit suspendiertem WS₂ wurde von S. LANDA⁹⁾ untersucht. Wir konnten zeigen, daß die Reduktion von Ketonen und Aldehyden mit WS₂ als solchem oder auf Trägern auch in der Gasphase bei gewöhnlichem Druck möglich ist.

Dabei ergab sich, daß Wolframsulfid bei Temperaturen über 200° aus den durch Hydrierung der Carbonylverbindungen primär entstandenen Alkoholen Wasser abspaltet und darauf die gebildeten Olefine teilweise hydriert.

Da die direkte Hydrierung des Alkohols zum Paraffin unwahrscheinlich ist, nehmen wir folgende Gesamtreaktion an:



R, R' = H, Alkyl

Das Schema gilt auch für ein cyclisches Keton (z. B. Cyclohexanon).

⁹⁾ S. LANDA und J. MOSTECKÝ, Chem. Listy 49, 67 [1955]; C. A. 50, 771d [1956].

Tab. 4. Reduktion von Substanzen mit Carbonylgruppen

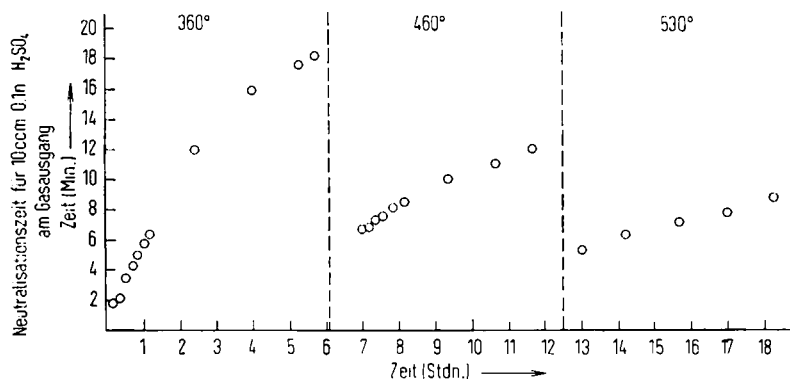
| Katalysator | Herstellung des Katalysators | Unter-suchte Ver-bindung | Tem-peratur °C | Strömungs-geschwindig-keiten | | Ver-suchs-dauer (Std.n.) | Analyse des Hydrierungsproduktes | | | | | | | |
|---|--|--------------------------|----------------|------------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-------------|------------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | | H ₂ (l/Std.e.) | Sub-stanz (g/Std.e.) | | Aus-gangs-sub-stanz g-% | Alko-hol g-% | Was-ser g-% | Äther g-% | Olefin g-% | Paraf-fin g-% | Andere Produkte g-% | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 2.8 g WS ₂ (20—60 mesh) | Reduktion von (NH ₄) ₂ WS ₄ in situ mit H ₂ bei 350° (15 Std.n.) | Cyclohexanon | 270 | 10 | 0.45 | 6 | 1.5 | 3 | 17 | — | 57 | 21.5 | — | |
| 2.8 g WS ₂ (20—60 mesh) | Reduktion von (NH ₄) ₂ WS ₄ in situ mit H ₂ bei 350° (15 Std.n.) | Önanthol | 305 | 13.5 | 0.324 | 6 | — | 4.2 | 15 | — | 50.8 | 29.6 | — | |
| 2.7 g WS ₂ (20—60 mesh) | Reduktion von (NH ₄) ₂ WS ₄ in situ mit H ₂ bei 350° (15 Std.n.) | Methyl-äthyl-ke-ton | 305 | 8.3 | 2.6 | 4 | 6.1 | 1 | 22.8 | nicht dest. | 50 | 20 | — | |
| 0.2 g (NH ₄) ₂ WS ₄ + 2.6 g (NH ₄) ₂ MoS ₄ auf 6.3 g Alumo-Silicagel (12—16 mesh) | Reduktion von (NH ₄) ₂ WS ₄ + (NH ₄) ₂ MoS ₄ in situ mit H ₂ bei 350° (15 Std.n.) | Aceton | 100 | 10.5 | 1.8 | 3 | 80 | 20 | — | — | — | — | Spuren von Mesityloxyd und Mesitylen | |
| | | Aceton | 200 | 10.5 | 1.8 | 3 | 70.9 | 27.8 | — | 0.7 | — | — | — | Spuren von Mesityloxyd und Mesitylen |
| | | Aceton | 250 | 10.5 | 1.8 | 3 | 59.5 | 8.5 | 9.1 | 1.2 | 17 | 3.7 | — | Spuren von Mesityloxyd und Mesitylen |
| | | Aceton | 300 | 10.5 | 1.8 | 5 | 40 | 2.3 | 17.3 | 0.3 | 31.2 | 7.5 | — | Mesityloxyd + Mesitylen = 1 |
| | | Aceton | 350 | 10.5 | 1.8 | 7 | 20.1 | 0.2 | 23 | 0.4 | 41.5 | 11.2 | — | Mesityloxyd + Mesitylen = 3.5 |

Wir stellten fest, daß das Keton in Gegenwart von WS_2 als Katalysator, jedoch in Abwesenheit von Wasserstoff, kein Wasser abspaltet. Daher erfolgt die Umwandlung in Olefine ausschließlich über Alkohole als Zwischenprodukte.

Die katalytische Wirksamkeit von WS_2 bei der Reduktion von Carbonylverbindungen nimmt bei Temperaturen unter 300° mit der Zeit langsam ab, bleibt aber für die Dauer von mehr als 24 Stunden bei höheren Temperaturen und bei großen Wasserstoffkonzentrationen (molares Verhältnis $\text{H}_2/\text{Substrat} > 30$) konstant.

Tab. 4 gibt die Ergebnisse einiger durch WS_2 oder durch $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2$ auf Alumo-Silicagel katalysierter Reduktionen wieder.

Wir haben auch versucht, Nitrile im Dampfzustand unter gewöhnlichem Druck mit WS_2 zu hydrieren; der Katalysator wird jedoch, wahrscheinlich durch entstehen des Amin oder durch abgespaltenes NH_3 unter Olefinbildung, rasch entaktiviert (Abbild. 6). Bei Crack-Reaktionen ist die vergiftende Wirkung organischer Basen auf Wolframsulfide bereits bekannt³⁾.



Abbild. 6. Reduktion von Acetonitril
Katalysator WS_2 , aus Thiosalz bei 360° in H_2 erhalten. Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs: 12.5 l/Std. Molares Verhältnis $\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN} = 12$

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien

Octen-(1), Octen-(2), Phenylacetylen und Önanthol wurden von der Fa. Dr. TH. SCHUCHARDT, München, bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet; die übrigen Chemikalien stammten von der Fa. E. MERCK, Darmstadt.

Wasserstoff und Stickstoff wurden in 99.5-proz. Reinheit aus Bomben entnommen und sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreit. Dazu wurde der im Wasserstoff enthaltene Sauerstoff über Platinasbest zu Wasser reduziert und dieses bei der Temperatur der flüssigen Luft an Kieselgel adsorbiert. Stickstoff wurde durch Überleiten über einen Kupfer-Katalysator¹⁰⁾ von O₂ befreit und wie oben getrocknet.

Käufliches 99.9-proz., acetylenfreies Äthylen wurde in gleicher Weise wie Stickstoff gereinigt, wobei sich das Kieselgel auf -70° befand. Das erhaltene Äthylen war mindestens 99.99-proz., frei von Acetylen und enthielt höchstens $15 \cdot 10^{-6}$ Tle. O₂ auf 1 Tl. Äthylen.

Darstellung des Katalysators

Wolframsulfid mit ungestörtem Kristallgitter wurde synthetisiert, indem *Wolframpulver* mit *Schwefel* im 5-proz. Überschuß vermischt und in Stickstoffatmosphäre in einem Rose-Tiegel bis zum Einsetzen der exothermen Reaktion erhitzt wurde. Überschüss. Schwefel sublimiert dabei ab. Aus dem erhaltenen Sulfid wurden Tabletten gepreßt und diese wiederum auf das gewünschte Maß zerkleinert.

Ammoniumthiowolframat und *Ammoniumthiomolybdat* wurden nach der im Gmelin⁷⁾ beschriebenen Methode erhalten. Je nach Darstellung können die (NH₄)₂WS₄-Kristalle verschiedene Färbungen zwischen gelb und rot aufweisen, ohne daß sich bei chemischer Analyse und im Röntgenbild Unterschiede ergeben. Die Produkte dreier aufeinanderfolgender Darstellungen zeigten folgende Analysenwerte:

| | | | |
|--|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| H ₈ N ₂ S ₄ W (348.3) | Ber. W 52.84 | NH ₄ 10.37 | S 36.85 |
| | Gef. W 52.60, 51.47, 51.80 | NH ₄ 10.55, 10.40, 10.40 | S 35.10, 37.13, 37.10 |

Das verwendete Ammoniumthiowolframat wurde nicht umkristallisiert. Vor Zers. des Thiowolframates in situ wurden die Kristalle gesiebt und in möglichst gleichmäßiger Größe [z. B. 10—14 mesh (Tyler)] ausgesondert. Bei der Reduktion (Bildung der Pseudomorphosen) erfolgt bedeutende Kontraktion der Einzelkristalle und teilweise Zerbröckelung, wodurch das Pulver schließlich eine Korngröße zwischen 20 und 80 mesh erhält.

Die *Reduktion* von *Ammoniumthiowolframat* mit *Wasserstoff* erfordert größte Vorsicht. Denn wenn die Kristalle im Wasserstoffstrom sofort auf 300° und höher erhitzt werden, erfolgt nach kurzer Zeit heftige Zers., die auch explosive Formen annehmen kann, wenn die zu reduzierende Thiosalzmenge groß genug ist. Auf diese Weise gewonnenes Wolframsulfid scheint eine etwas größere spezifische Oberfläche zu besitzen als das durch langsame Reduktion erhaltene (s. Tab. I). Für unsere Versuche haben wir das Thiowolframat zunächst 10 Stdn. bei 180° im Wasserstoffstrom erhitzt, ehe wir es auf höhere Temperaturen brachten. Auf diese Art gelingt es, die beschriebene plötzliche Zers. des Salzes zu vermeiden.

Alumo-Silicagel wurde nach Angaben von C. J. PLANK¹¹⁾ dargestellt. Es hatte folgende Zusammensetzung (%):

| | | | |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Gef. SiO ₂ 78.4 | Al ₂ O ₃ 8.3 | Na ₂ O 5.1 | Glühverlust 7.2 |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------|

¹⁰⁾ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK (Erf. M. SCHÜTZE), Dtsch. Bundes-Pat. 869 052 [1953], C. 1954, 187/188; 965 634 [1955]; C. 1959, 3932.

¹¹⁾ SOCONY-VACUUM OIL CO., INC., Amer. Pat. 2 499 680 [1950]; C. A. 44, 4168i [1950].

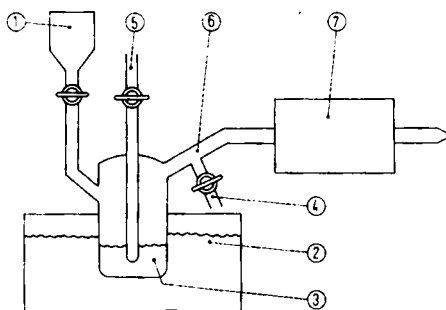
Die verwendete aktivierte Tonerde setzte sich folgendermaßen zusammen (%):

Gef. Al_2O_3 96 Na_2O 0.15 SiO_2 0.1 Fe_2O_3 0.1 Glühverlust 3

Zum Aufbringen der Thiosalze auf den Träger ließ man die gesätt. Salzlösung in einen ständig auf 100° erhitzten, sich drehenden, die Trägerkörner enthaltenden Glasapparat eintropfen. Einblasen von Luft kürzt die Trockenzeit.

Hydrierungsreaktion

Die Reduktion in der Gasphase wurde mit dem in Abbild. 7 skizzierten Glasgerät ausgeführt. Bei 1 wurde die zu hydrierende Substanz in flüssigem Zustand eingeführt und in Gefäß 3, das sich in einem temperaturkonstanten Bad 2 befindet, verdampft. Der bei 5 eingeleitete Wasserstoff vermischte sich in 3 mit dem Dampf. Das Gemisch wurde dann durch die geheizte Leitung 6 dem Katalysatorofen 7 zugeführt. Durch den Hahn 4 kann zusätzlich Wasserstoff eingeleitet werden, um das Mischungsverhältnis zu variieren.



Abbild. 7.
Apparatur zur Hydrierung

Analyse

Octan/Octen-Mischungen wurden in Tetrachlorkohlenstoff *bromometrisch* titriert. Äthan/Äthylen-Analysen wurden *gaschromatographisch* an Silicagel 60–80 mesh (Temperatur 30°, Säulenlänge 1 m, Ø 6 mm, Trägergas Helium 3 l/Stde.) durchgeführt, Butan/Buten-Analysen ebenfalls *gaschromatographisch* mit 25-proz. Dimethylsulfolan auf Celit 60–80 mesh (Raumtemperatur, Säulenlänge 4 m, Ø 6 mm, Trägergas Helium 5 l/Stde.).

Isopropyläther-, Aceton-, Isopropylalkohol-, Mesitylen- und Mesityloxyd-Gemische wurden *gaschromatographisch* an Polyäthylenglykol 400 (20% auf Celit 60–80 mesh) analysiert (Temperatur 70°, Säulenlänge 2 m, Ø 6 mm, Trägergas Helium 4–5 l/Stde.). Die übrigen Ketone und Aldehyde wurden mit 0.5 n $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ titriert.

Wasser wurde mit KARL-FISCHER-Reagenz bestimmt.