

KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT NICKELBORIDKATALYSATOREN

Von

Z. CSÜRÖS, Zs. DUSZA und J. PETRÓ

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 6. Februar 1967)

Einleitung

Die Nickelborid-Katalysatoren gehören zu den verhältnismäßig neueren ihrer Art. Beschreibungen ihrer Herstellung und einiger ihrer Eigenheiten finden sich in der Literatur erst seit 1945 [1]. Ihre Darstellung war möglich geworden, nachdem man um diese Zeit das Problem der großtechnischen Herstellung des Natriumborhydrids (NaBH_4) gelöst hatte. Auch die wenigen Publikationen über die katalytischen Besonderheiten des Nickelborids erscheinen zum überwiegenden Teil erst in den fünfziger Jahren. Sie wissen von zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften der Nickelborid-Katalysatoren zu berichten:

1. Im Bereich zwischen Zimmertemperatur und 100°C können sie in wäßrigen Lösungen auf einfache Art und Weise hergestellt werden.
2. Ihre Aktivität erreicht bei Zimmertemperatur in flüssiger Phase an mehreren Substraten die des Raney-Nickels oder kommt dieser zumindest nahe.
3. Sie sind weit weniger pyrophor als das Raney-Nickel.
4. Die Einfachheit ihrer Darstellung gestattet es, promovierte Katalysatoren mit vorweg bestimmter Zusammensetzung herzustellen.
5. Nach der Fachliteratur lassen sich auf einfache Weise auch Träger-Katalysatoren herstellen.

Das Fehlen eigener Unterlagen zur Beurteilung der soeben angeführten Vorzüge und Besonderheiten der Nickelborid-Katalysatoren und die noch bestehende Unklarheit über ihren Anwendungsbereich ließen eingehende Untersuchungen hierüber begründet erscheinen.

Literatur

Das Verfahren zur Herstellung von Metallborid-Katalysatoren aus Nickel- und Kobaltsalzen mit alkalischem Borhydrid wurde von SCHLESINGER [1] patentiert.

Aus den Schrifttumsangaben zu schließen, wurden bisher am eingehendsten die Nickelborid-Katalysatoren untersucht. Bei Herstellung mit NaBH_4

enthalten sie 84–85 Gew.-% Nickel und 7–8 Gew.-% Bor, ihre Zusammensetzung entspricht demnach annähernd der Formel des Ni_2B [2].

Die Katalysatoren stellen sämtliche Autoren aus Nickelsalzen mit Alkaliborhydrid her. Unterschiede bestehen nur in den Anionen (Chlorid, Sulfat, Acetat), in den Lösungsmitteln (Wasser, 95%iges Äthanol) und in der Konzentration der Lösungen (5–10%).

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der Katalysatoren in Wasser haben PAUL, BUISSON und JOSEPH [3] gegeben, die auch einige Parameter der Darstellung, wie etwa die Wirkung der Nickelsalz-Anionen und den Einfluß der Bedingungen untersuchten, unter denen das Nickelsalz und das Natriumborhydrid zugesetzt werden. Diesen Untersuchungen zufolge hängt die Wirkung des Anions auch von dem zu hydrierenden Substrat ab, während es für die Aktivität der Katalysatoren belanglos bleibt, ob man die Nickelsalzlösung der Natriumborhydridlösung beimengt oder umgekehrt. In der flüssigen Phase wurden mit diesen Katalysatoren ähnliche Aktivitäten erreicht wie mit dem Raney-Nickel.

BROWN und BROWN [4] stellten ihre Katalysatoren in 95%igem Äthanol her und ermittelten bei Hydrierungen in flüssiger Phase gleichfalls eine Aktivität, die derjenigen des Raney-Nickels ähnlich war.

Schriftumsangaben zufolge dienten als Substrate Safrol, Furfurol, Benzotrinitril [3], Safrol, 1-Octen, Cyclopenten, Cyclohexen und Cycloocten [4] bzw. pflanzliches Öl [5].

Wegen der abweichenden Hydrierungsbedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Katalysatormengen) entziehen sich die Versuchsergebnisse der einzelnen Autoren leider einem Vergleich.

FREJDLIN, SLADKOWA und ENGLINA [6] prüften die Aktivität von Nickelborid-Katalysatoren bei der Hydrierung von Adipinsäuredinitril unter Druck in Autoklaven.

TRUCE und Mitarb. [7, 8] untersuchten die Desulfurierung von Mercaptanen, Sulfiden und Sulfoxyden und ihre Umwandlung zu Kohlenwasserstoff mit Nickelborid-Katalysatoren, die sie im Reaktionsgemisch herstellten. Nach ihren Versuchen kommt die desulfurierende Wirkung des Nickelborids derjenigen des Raney-Nickels nahe.

Untersuchungsmethoden

1. Herstellung der Katalysatoren

Die Nickelborid-Katalysatoren stellten wir nach dem Verfahren von PAUL und Mitarb. [3] her. Unter Rühren setzten wir einer 5 Gew.-% wäßrigen Nickelsalzlösung in 20 Minuten 10 Gew.-% einer wäßrigen Lösung von Kaliumborhydrid (KHB_4) zu. Zur Ermittlung der optimalen Herstellungsbedingungen

änderten wir folgende Parameter: die Anione (Chlorid, Sulfat, Formiat, Acetat und Nitrat), die Reaktionstemperatur (20, 40, 60 und 80° C) sowie das Molverhältnis Nickelsalz : Kaliumborhydrid (1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, und 1 : 6). Die Konzentration der Nickelsalze und des Kaliumborhydrids, die Dauer der Zugabe und die Geschwindigkeit des Rührens hielten wir dagegen konstant. Schließlich wurden die Katalysatoren unter Dekantieren mit Wasser neutral gewaschen, und nachdem das Wasser durch dreimaliges Waschen mit abs. Alkohol entfernt war, unter abs. Alkohol aufbewahrt.

2. Bestimmung der Aktivität

Die Aktivität der Katalysatoren bestimmten wir jeweils 24 Stunden nach ihrer Darstellung im Hydrierapparat durch Messung der Wasserstoffmengen, die aus der Gasatmosphäre aufgenommen würden. Die Apparatur selbst stimmte mit der früher beschriebenen überein [9]. Unter Hydrierungsaktivität verstehen wir die aus dem Gasraum in einer Minute aufgenommene Menge des Normal-Wasserstoffes. Sie wurde aus dem geraden Anfangsabschnitt der Zeitkurve des Wasserstoffverbrauchs rechnerisch ermittelt.

Unter unseren Modellverbindungen waren folgende funktionelle Gruppen vertreten: eine aliphatische Doppelbindung (Eugenol), ferner die Aldehyd- (Benzaldehyd), die Keto- (Acetophenon), die Nitril- (Benzylcyanid) und die Nitro-Gruppe (Nitrobenzol). Von diesen Verbindungen wurden beim jeweiligen Versuch die einem Wasserstoffverbrauch von 0,01 Mol entsprechende Menge mit 1 ml Katalysator eingemessen und das Gesamtvolumen mit wasserfreiem Alkohol auf 14 ml aufgefüllt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur, unter atmosphärischem Druck im Schüttelapparat (140 Schwingungen/min) durchgeführt.

3. Analyse der Katalysatoren

Den Nickelgehalt der Katalysatoren bestimmten wir nach MOORE [10] durch cyanometrische Titration bzw. gewichtsmäßig mit Dimethylglyoxim [11], ihren Borgehalt hingegen nach BLUMENTHAL [12] in Gegenwart von Mannit durch Titration mit Natriumhydroxyd.

4. Bestimmung des Reduktionsvermögens

Das Reduktionsvermögen der Katalysatoren (H_2 ml/ml Kat.) ermittelten wir nach der von FREJDLIN und RUDNEWA [13] angegebenen Methode an p-Chinon. Aus der Reaktion des Katalysators mit dem p-Chinon geht Hydrochinon hervor, dessen Menge nach dem Verfahren WIELANDS [14] in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat und Stärke jodometrisch bestimmt werden kann.

Unter Reduktionsvermögen des Katalysators verstehen wir das vollständige (chemische und elektrochemische) Reduktionsvermögen von 1 ml Katalysator, ausgedrückt in ml von Normal-H₂ und bezogen auf p-Chinon.

Der Nickelborid-Katalysator reduziert auch für sich allein (ohne äußere Wasserstoffquelle). Eine bestimmte Katalysatormenge eignet sich unter bestimmten, gleichbleibenden Bedingungen je nach der chemischen Struktur der zu reduzierenden Verbindung und je nach den Bedingungen der Katalysatorherstellung zur Reduktion kleinerer oder größerer Mengen. Früher schrieb man dieses Reduktionsvermögen des Katalysators ausschließlich dem während seiner Herstellung an ihm adsorbierten aktiven (reaktionsfähigen) Wasserstoff zu. Neuerdings haben jedoch Experimente an Raney-Nickel [15] gezeigt, daß sich neben der Reaktion des aktiven Wasserstoffes auch eine elektrochemische Reduktion abspielen kann, die zu einer Oxydation der metallischen Bestandteile des Katalysators zu führen vermag. Das Ausmaß dieses irreversiblen Prozesses hängt weitgehend vom Grad der Oxydierbarkeit der zu reduzierenden Verbindung und von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel usw.) ab.

5. Untersuchungen auf Lebensdauer und Alterung

Zur Untersuchung der Katalysatoren auf ihre Lebensdauer trennten wir sie nach den einzelnen Hydrierungen durch Dekantieren vom Reaktionsgemisch, worauf wir sie dreimal mit wasserfreiem Äthanol wuschen.

Beim Prüfen auf Alterung verfolgten wir die zeitabhängige Änderung der an Eugenol gemessenen Aktivität unserer unter wasserfreiem Äthanol aufbewahrten Katalysatoren.

6. Untersuchung der Katalysatoren auf ihre Vergiftung

Die Vergiftungsempfindlichkeit prüften wir an Eugenol, wobei wir den Reaktionsgemischen in wachsenden Mengen Pyridin bzw. Thiophen beimischten und die Aktivität bestimmten. Zum Vergleich untersuchten wir unter gleichen Bedingungen auch die Vergiftungsempfindlichkeit von Raney-Nickel (aus einer Legierung von je 50 Gew.-% Nickel und Aluminium, bei 30° C mit 20%-igem Natriumhydroxyd ausgelöst).

Eigene Versuche

1. Die Bedingungen der Darstellung von Nickelborid-Katalysatoren

Die Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Katalysatoren, die Herstellungsbedingungen, sowie das Reduktionsvermögen und die Aktivität der Katalysatoren sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Bedingungen der Herstellung von Nickelborid-Katalysatoren und deren Eigenschaften

Bezeichnung des Katalysators	Ausgangs-Nickelsalz	Mol- verhältnis Nickel- salz : KBH_4	Herstel- lungs- tempe- ratur (°C)	Reduk- tions- vermö- gen d. Kataly- sators (H_2 ml/ml Kat.)	Aktivität (H_2 ml/min)			
					Eugenol	Nitro- benzol	Benzal- dehyd	Benzyl- cyanid
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{Cl } 1$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	20	231	4,92	0,38	0,13	0,25
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{Cl } 2$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	40	202	5,66	0,81	0,22	0,15
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{Cl } 3$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	60	191	6,10	0,91	0,24	0,33
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{Cl } 4$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	80	214	6,46	0,56	0,22	0,17
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 1$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	20	170	3,98	0,55	0,35	0,19
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 2$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	40	121	4,25	0,65	0,26	0,24
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 3$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	60	145	3,93	0,60	0,18	0,22
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 4$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	80	122	4,35	0,43	0,18	0,25
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 5$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 4	40	135	4,35	0,60	0,25	0,25
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 6$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 6	40	138	4,30	0,55	0,25	0,25
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{S } 7$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	40	112	2,20	0,30	0,15	0,10
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{F } 1$	$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	20	177	3,82	0,00	0,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{F } 2$	$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	40	149	3,50	0,21	0,20	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{F } 3$	$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	60	142	3,85	0,25	0,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{F } 4$	$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 3	80	143	3,80	0,18	0,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{F } 5$	$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	40	156	1,90	0,13	0,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{F } 6$	$\text{Ni}(\text{OOCH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 : 6	40	161	3,40	0,20	0,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{A } 1$	$\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$	1 : 3	20	138	2,87	0,00	0,93	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{A } 2$	$\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$	1 : 3	40	155	4,30	0,00	1,78	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{A } 3$	$\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$	1 : 3	60	135	4,12	0,00	1,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{A } 4$	$\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$	1 : 3	80	153	4,37	0,00	0,42	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{N } 1$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 9	40	132	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{Ni}_2\text{B}-\text{N } 2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 12	40	138	0,00	0,00	0,00	0,00

Wie aus den Tabellendaten hervorgeht, ist es uns gelungen, aus Nickelchlorid, -sulfat, -formiat und -acetat, d. h. aus sämtlichen Nickelsalzen mit Ausnahme des Nickelnitrats aktive Katalysatoren herzustellen. Aus diesen letzteren bildete sich zwar gleichfalls ein schwarzer Niederschlag, doch erwies sich dieser (trotz seines Reduktionsvermögens) als inaktiv (vermutlich wegen der vergiftenden Wirkung des Ammoniaks, welches bei der Reduktion entsteht).

Aus der Tabelle erhellt weiterhin, daß die Katalysatoren nur bei der Hydrierung der aliphatischen Doppelbindung (Eugenol) hinreichend aktiv sind, während sie bei der Hydrierung von Nitrobenzol, Benzaldehyd und Benzylcyanid eine geringe Aktivität zeigen. Unsere Experimente erstreckten sich auch auf die Hydrierung des Acetophenons, doch ergab sich hierbei eine Aktivität gleich Null, weshalb sie in die Tabelle nicht aufgenommen wurde.

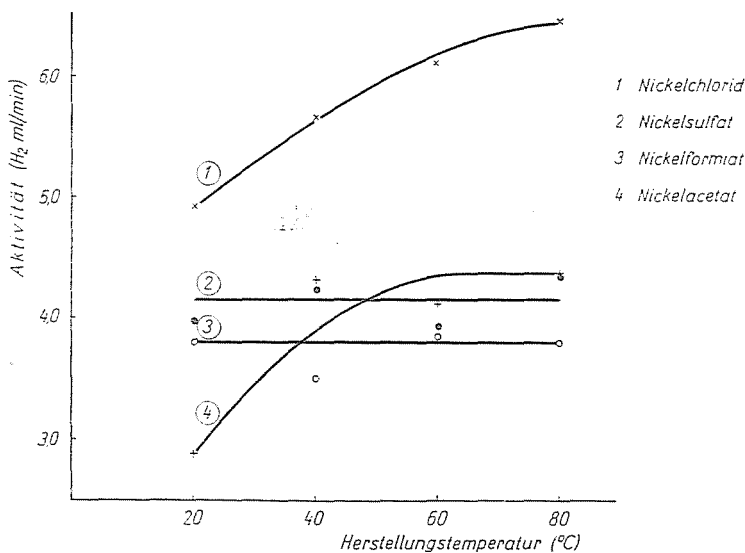


Abb. 1. An Eugenol gemessene Aktivität von Nickelborid-Katalysatoren aus verschiedenen Nickelsalzen in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur

Den Zusammenhang zwischen der an Eugenol gemessenen Aktivität der aus den verschiedenen Nickelsalzen hergestellten Katalysatoren einerseits und der Darstellungstemperatur andererseits veranschaulicht die Abb. 1. Im Sinne dieser Abbildung läßt sich — gemessen an Eugenol — die stärkste Hydrierungsaktivität mit dem aus Nickelchlorid hergestellten Katalysator erreichen. Eine geringere Aktivität weisen in der abnehmenden Reihenfolge Nickelacetat — Nickelsulfat — Nickelformiat die aus diesen dargestellten Katalysatoren auf.

Bei Nickelchlorid und Nickelacetat steigt die Aktivität des Katalysators mit der Darstellungstemperatur, wogegen sie bei Nickelsulfat und Nickelformiat von der Darstellungstemperatur praktisch nicht beeinflußt wird.

Das größte Reduktionsvermögen haben die aktivsten, d. h. die aus Nickelchlorid dargestellten Katalysatoren (s. Abb. 2). (Das Reduktionsvermögen hängt auch von der Darstellungstemperatur ab.)

Wie sowohl aus Tabelle I als auch aus Abb. 3 ersichtlich, scheint ein Nickelsalz-Kaliumborhydrid-Molverhältnis von 1 : 3 das optimale zu sein. Bei niedrigeren Molverhältnissen nimmt die am Eugenol gemessene Aktivität ab, ohne mit einem höheren Molverhältnis zu steigen.

Die aus Nickelacetat hergestellten Katalysatoren zeigen bei Hydrierung von Benzaldehyd eine zwar geringe, im Vergleich zu derjenigen der anderen Katalysatoren aber dennoch hervorragende Aktivität (s. Tabelle I).

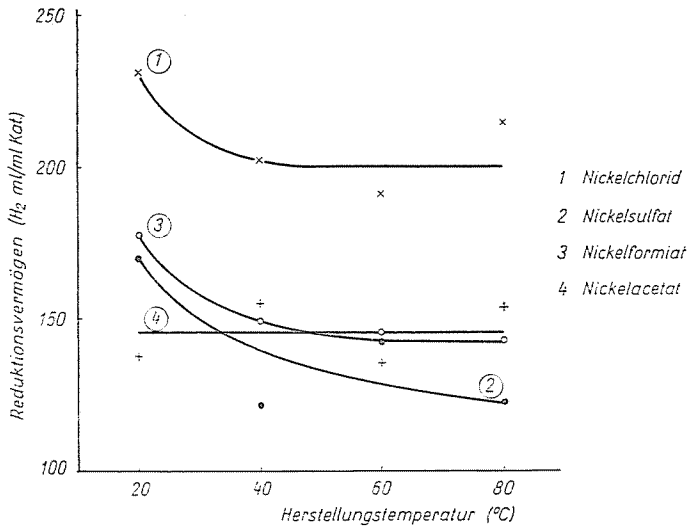


Abb. 2. Reduktionsvermögen von Nickelborid-Katalysatoren aus verschiedenen Nickelsalzen in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur

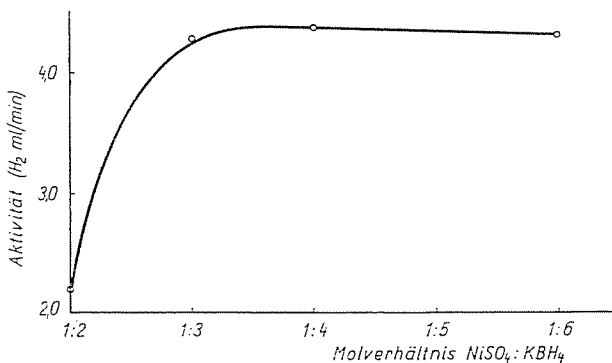


Abb. 3. An Eugenol gemessene Aktivität der bei 40° C aus Nickelsulfat mit unterschiedlichen Molverhältnissen dargestellten Katalysatoren

Nachdem die Katalysatoren auf die Wirkung der erwähnten Parameter geprüft waren, untersuchten wir in einer Reihe von Versuchen auch ihre Reproduzierbarkeit, wobei wir bei 40° C mit 10 Gew.-% Kaliumborhydridlösung, versetzt mit 5 Gew.-% Nickelchloridlösung, und mit einem Nickelsalz: Kaliumborhydrid-Molverhältnis von 1 : 3 arbeiteten. Die an Eugenol gemessene Aktivität der nacheinander hergestellten Katalysatoren schwankte zwischen 4 und 8 ml H₂/min. Diese starke Streuung deutet darauf hin, daß die Aktivität

außer von den bereits geprüften Parametern auch von anderen Faktoren beeinflusst wird.

Unsere Katalysatoren enthalten 84–86 Gew.-% Nickel und 7–8,5 Gew.-% Bor, haben also eine Zusammensetzung, die nahe an derjenigen von Ni_2B steht.

Unsere Versuche führten zur Feststellung, daß die unter Äthanol aufbewahrten Nickelborid-Katalysatoren nicht pyrophor sind. An der Luft ausgebreitet, verlieren sie zwar ihre Aktivität, dagegen konnten wir die für pyrophore Substanzen charakteristischen Lichteffekte nicht beobachten. Auch die unter Vakuum bei 100° C getrockneten Katalysatoren glühen an der Luft nur dann auf, wenn sie in einer etwa 1 cm dicken Schicht ausgebreitet werden. An dünneren Schichten konnte nur eine Erwärmung beobachtet werden.

Bei Prüfung des aus Nickelchlorid dargestellten Katalysators auf seine Lebensdauer gelangten wir im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen von PAUL und Mitarb. [3] — allerdings an einem anderen Substrat — zur Feststellung, daß es nur einmal verwendbar war.

Die Resultate unserer Alterungsprüfungen an Nickelborid-Katalysatoren enthält die Tabelle II und die Abb. 4. Während der Aufbewahrung steigt die Aktivität der Katalysatoren zunächst an; am 20. Tag erreicht sie ihr Maximum, worauf ein Aktivitätsverlust eintritt, doch sinkt sie selbst nach 70 Tagen nicht unter den am frischen Katalysator gemessenen Aktivitätswert ab. Es kann festgestellt werden, daß die Aktivität der Katalysatoren etwa 30 Tage Änderungen unterworfen ist und erst dann konstant bleibt.

Tabelle II

Alterung eines unter wasserfreiem Äthanol aufbewahrten Nickelborid-Katalysators

Dauer der Aufbewahrung (Tage)	Aktivität des Katalysators, gemessen an Eugenol (H_2 , ml/min)
0	5,0
1	5,5
4	5,8
5	6,0
8	6,3
12	7,0
20	8,4
30	5,3
40	4,7
50	5,2
60	5,2
70	5,3

Tabelle III

Giftpfndlichkeit eines Nickelborid- und eines Raney-Nickel-Katalysators

Giftmenge (gMol/ml Kat.)		Aktivität des Nickelborid-Katalysators	Aktivität des Raney-Nickel-Katalysators
Pyridin	Thiophen	gemessen an Eugenol (H ₂ ml/min)	
0		9,52	20,00
$2,020 \cdot 10^{-7}$	—	9,61	20,10
$1,010 \cdot 10^{-6}$	—	9,65	—
$2,020 \cdot 10^{-6}$	—	9,50	—
$3,030 \cdot 10^{-6}$	—	9,45	19,75
$1,010 \cdot 10^{-5}$	—	9,32	—
$2,020 \cdot 10^{-5}$	—	9,54	20,05
$2,020 \cdot 10^{-4}$	—	8,60	19,65
$1,850 \cdot 10^{-3}$	—	5,15	18,32
$9,270 \cdot 10^{-3}$	—	0,95	15,30
$9,270 \cdot 10^{-2}$	—	0,00	4,53
—	0	8,10	20,15
—	$1,297 \cdot 10^{-7}$	8,05	—
—	$1,297 \cdot 10^{-6}$	7,86	—
—	$1,297 \cdot 10^{-5}$	7,55	19,85
—	$6,485 \cdot 10^{-5}$	7,32	—
—	$1,297 \cdot 10^{-4}$	6,45	20,00
—	$1,265 \cdot 10^{-3}$	5,12	—
—	$4,428 \cdot 10^{-3}$	4,35	—
—	$1,265 \cdot 10^{-2}$	3,70	16,00
—	$1,898 \cdot 10^{-2}$	1,32	—
—	$5,060 \cdot 10^{-2}$	0,00	9,15

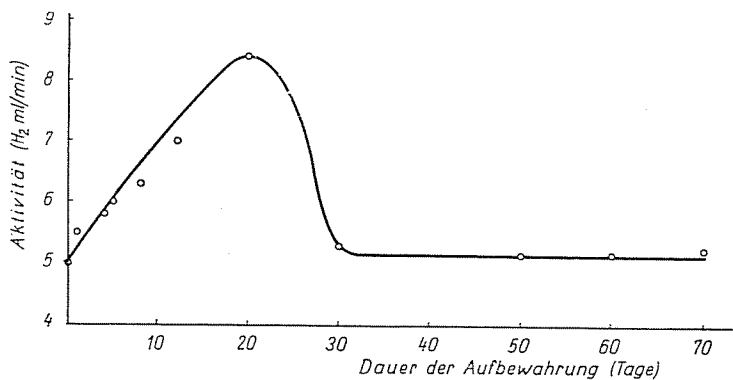


Abb. 4. Alterung eines unter wasserfreiem Äthanol aufbewahrten Nickelborid-Katalysators (gemessen an Eugenol)

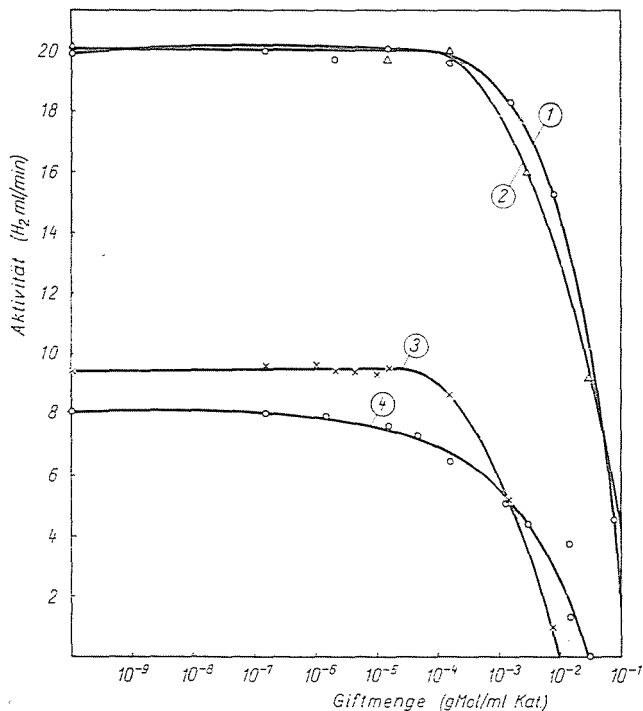


Abb. 5. Die an Eugenol gemessene Aktivität eines Raney-Nickel- und eines Nickelborid-Katalysators nach Vergiftung durch Pyridin und Thiophen 1. Auswirkung des Pyridins auf die Aktivität des Raney-Nickels. 2. Auswirkung des Thiophens auf die Aktivität des Raney-Nickels. 3. Auswirkung des Pyridins auf die Aktivität des Nickelborid-Katalysators. 4. Auswirkung des Thiophens auf die Aktivität des Nickelborid-Katalysators

Die Bedingungen und Ergebnisse der Giftempfindlichkeitsprüfungen an unseren Katalysatoren gehen aus Tabelle III und Abb. 5 hervor. Die Aktivität der Nickelborid-Katalysatoren — gemessen an Eugenol und bezogen auf 1 ml des Katalysators — beginnt unter der Einwirkung von 10^{-5} gMol Pyridin bzw. 10^{-6} gMol Thiophen (in 14 ml Gesamtvolumen) abzunehmen. (Die Konzentration der Lösungen betrug mithin $7,14 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7,15 \cdot 10^{-5}$ gMol/Liter.) Mit Pyridin geht die Desaktivierung stürmischer vor sich als mit Thiophen, und 10^{-2} gMol Pyridin bzw. 5×10^{-2} gMol Thiophen desaktivieren die Katalysatoren völlig. Das Raney-Nickel hat sich als um etwa eine Größenordnung weniger giftempfindlich erwiesen; seine Aktivität beginnt erst unter der Einwirkung von 10^{-4} gMol Pyridin bzw. Thiophen abzunehmen, um erst bei Zugabe von 10^{-1} gMol dieser Substanzen auf Null abzusinken.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Mit den aus verschiedenen Nickelsalzen dargestellten Nickelborid-Katalysatoren vermochten wir unter atmosphärischem Druck, bei Zimmertemperatur, in flüssiger Phase, unabhängig vom Anion, eine beachtenswerte Hydrie-

rungsaktivität nur an Eugenol, d. h. bei der Hydrierung einer aliphatischen Doppelbindung zu erzielen (Tabelle I). Bei der katalytischen Hydrierung von Nitrobenzol, Benzaldehyd und Benzylcyanid zeigten die Nickelborid-Katalysatoren eine geringe Aktivität bei der Acetophenon-Hydrierung sank sie auf Null ab. Bei der Hydrierung von Benzaldehyd erwies sich der aus Nickelacetat dargestellte Katalysator als zwar geringfügig, im Vergleich zu den aus den anderen Nickelsalzen hergestellten Katalysatoren aber dennoch als hervorragend aktiv.

Legt man dem Vergleich die an Eugenol gemessene Aktivität zugrunde (Tabelle I und Abb. 1), gelangt man zur Feststellung, daß der aktivste Katalysator aus Nickelchlorid dargestellt werden kann. Weniger aktiv sind die aus Nickelacetat, Nickelsulfat und Nickelformiat gewonnenen Katalysatoren. Einen inaktiven Katalysator erhielten wir aus Nickelnitrat, mutmaßlich wegen der vergiftenden Wirkung des Ammoniaks, welches während der Reduktion entsteht.

Bei den aus Nickelchlorid und -acetat dargestellten Katalysatoren steigert die Erhöhung der Reduktionstemperatur die katalytische Aktivität, während diese bei den auf Nickelsulfat und -formiat-Basis dargestellten Katalysatoren von der Herstellungstemperatur unbeeinflusst bleibt (Tabelle I und Abb. 1).

Unsere Experimente haben die Bedingungen für die reproduzierbare Herstellung von Nickelborid-Katalysatoren noch nicht ausreichend geklärt. Außer den bisher geprüften Versuchsparametern, d. h. außer der Herstellungstemperatur, dem Molverhältnis Nickelsalz : Kaliumborhydrid, der Konzentration der Ausgangsprodukte, dem Tempo der Beimengung und außer der Rührgeschwindigkeit können die Aktivität der Katalysatoren auch andere Parameter beeinflussen. Nach unseren orientierenden Untersuchungen kommen als solche beispielsweise die Chemisorption des Nickels oder anderer während der Herstellung entstehender Ionen an die Katalysatoroberfläche, ferner die an diese gebundene Wassermenge oder auch die Nickeleinschlüsse in den Katalysatorkörnchen in Frage. Unsere vorläufigen (in dieser Publikation nicht berührten) Vorversuche haben nämlich gezeigt, daß das Waschen der Katalysatoren bis zur praktischen Nickelionenfreiheit, weiterhin ihre Aufbewahrung unter wasserfreiem Äthanol (Alterungsprüfung), ihre Herstellung in Äthanol mit nachfolgendem Mahlen und nochmaligem Waschen die Aktivität steigert. Die Auswirkungen dieser Faktoren sollen Gegenstand unserer weiteren eingehenden Untersuchungen bilden. Die Ergebnisse der Analyse unserer Katalysatoren (84—86 Gew.-% Nickel und 7—8,5 Gew.-% Bor) sind annähernd identisch mit den in der Literatur angegebenen [2, 3]. Dieses Nickel-Bor-Verhältnis entspricht approximativ der Summenformel des Ni_2B .

An der Luft verlieren die Katalysatoren ihre Aktivität und sind auch nur wenig pyrophor; einen Lichteffect beobachteten wir nur an den im Vakuum getrockneten und an der Luft in dicker Schicht ausgebreiteten Kontakten.

Nickelborid-Katalysatoren sind zur Hydrierung von Eugenol in flüssiger Phase nur einmal verwendbar.

Die Prüfungen der Kontakte auf Alterung führte zur Feststellung, daß ihre Aktivität bei Aufbewahrung unter Äthanol während der ersten 20 Tage zunimmt, danach sinkt und nach 30 Tagen konstant wird (Tabelle II und Abb. 4).

Gegen Vergiftung durch Thiophen sind die Nickelborid-Katalysatoren empfindlicher als gegen Vergiftung durch Pyridin. Die Thiophenmenge, unter deren Einwirkung ihre an Eugenol gemessene Aktivität abzunehmen beginnt, liegt um eine Größenordnung unter der zur gleichen Wirkung erforderlichen Pyridinmenge (Tabelle III, Abb. 5). Zur völligen Desaktivierung der Katalysatoren sind fünfmal soviel Thiophen nötig wie Pyridin. Das Raney-Nickel ist gegen diese beiden Gifte um eine Größenordnung weniger empfindlich

Zusammenfassung

Die Katalysatoren, die wir aus Nickelchlorid, -acetat, -sulfat und -formiat mit Kaliumborhydrid herstellten, erwiesen sich nur beim Hydrieren einer aliphatischen Doppelbindung (Eugenol) als entsprechend aktiv. (Ihre Aktivität erreicht hierbei nur etwa die Hälfte derjenigen des Raney-Nickels.) Aus Nickelnitrat läßt sich kein aktiver Katalysator darstellen.

Die Aktivität der aus den verschiedenen Nickelsalzen hergestellten Katalysatoren nimmt in der Reihenfolge der obigen Aufzählung ab.

Die Temperatur der Katalysatordarstellung und das Verhältnis Nickelsalz: Kaliumborhydrid beeinflussen die Aktivität der Kontakte.

Die feuchten Katalysatoren sind nur geringfügig pyrophor; an der Luft verlieren sie ihre Aktivität.

Zur Hydrierung in flüssiger Phase können diese Katalysatoren nur einmal verwendet werden. Bei Aufbewahrung unter Äthanol ändert sich ihre Aktivität 30 Tage lang (während der ersten 20 Tage nimmt sie zu), danach bleibt sie konstant, u. zw. etwa mit dem der Aktivität des frischen Kontaktes entsprechenden Wert.

Die Empfindlichkeit dieser Katalysatoren gegen Vergiftung durch Thiophen und Pyridin liegt um eine Größenordnung über derjenigen des Raney-Nickels.

Literatur

- SCHLESINGER, H. I.: U. S. Patent 2 461 661 (1945).
- Final Report S. 3434, SC. 174, O. P. B., P. B. 6331.
- PAUL, R.—BUISSON, P.—JOSEPH, N.: Compt. Rend. **232**, 627 (1951); Ind. Eng. Chem. **44**, 1006 (1952).
- BROWN, H. C.—BROWN, C. A.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1005 (1962).
- MOCHALOW, K. N.—POLIKARPOV, S. I.: Kasansk. Khim. Tehnol. Inst. 283 (1962).
- FREJDLIN, L. H.—SLADKOWA, T. A.—ENGLINA, F. E.: Kinetika i Katalis **3**, 417 (1962).
- TRUCE, W. E.—ROBERTS, F. E.: J. Org. Chem. **28**, 961 (1963).
- TRUCE, W. E.—PERRY, F. M.: J. Org. Chem. **30**, 1316 (1965).
- CSÜRÖS, Z.—PETRÓ, J.—VÖRÖS, J.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **10**, 433 (1958).
- ERDEY, L.: Bevezetés a kémiai analizisbe. II. Tértfogatos analizis. 6. kiad. (Einführung in die chemische Analyse. II. Volumetrie. 6. Aufl.) (Tankönyvkiadó Budapest, 1958) p. 282.
- ERDEY, L.: A kémiai analizis súlyszerinti módszerei II. (Die gravimetrischen Methoden der chemischen Analyse II) (Akadémiai Kiadó Budapest, 1960) p. 385.
- BLUMENTHAL, H.: Anal. Chem. **25**, 1120 (1953).
- FREJDLIN, L. H.—RUDNEWA, K. G.: Iswest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 491 (1954).
- HOUBEN—WEYL: Analytische Methoden. (G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1953) p. 480.
- NAGY, F.—CSERHEGYI, A.—HORÁNYI, GY.: Magyar Kémiai Folyóirat **69**, 245 (1963).

Prof. Dr. Zoltán CsÜRÖS
Dr. Zsigmond DUSZA
Dr. József PETRÓ

Budapest, XI. Budafoki út 4—6.