

KAISERLICHES



PATENTAMT.

## PATENTSCHRIFT

- № 307380 -

87

KLASSE 12g. GRUPPE 2.

AUSGEBEBEN 16. AUGUST 1919.

FRIEDA MÜLLER IN FREIBURG I. B.

Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Substanzen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. März 1916 ab.

Die Herstellung von Katalysatoren zur Erzeugung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus den entsprechenden ungesättigten Verbindungen durch Erhitzen von komplexen Salzen der Platinmetalle in den ungesättigten Verbindungen auf Temperaturen unter 100° ist bekannt. Ebenso ist es bekannt, daß zur Darstellung von Ammoniak geeignete Katalysatoren entstehen, wenn Alkali- oder Erdalkalisalze von Eisencyanwasserstoffsäuren unter Luftabschluß bei 600 bis 700° zersetzt werden.

In beiden Fällen bestehen die Katalysatoren, d. h. die Erhitzungsprodukte, aus feinverteilten Metallen, im ersten Falle aus den Platinmetallen, im zweiten Falle aus Eisen mit den nach den Patenten der B. A. S. F. bekannten Aktivatoren, die aus den Alkalien oder Erdalkalien der Verbindungen entstehen.

Der Zerfall der Platinmetallsalze findet schon bei Temperaturen statt, die meistens unter den Temperaturen liegen, bei denen die Platinmetalle zur Katalyse verwendet werden. Um jedoch die Eisenverbindungen völlig zu zersetzen und metallisches Eisen zu erhalten, sind weit höhere Temperaturen nötig (700°), als sie die Anwendung der Zersetzungsprodukte als Katalysatoren zur Ammoniaksynthese verlangt. Es ist in beiden Fällen angestrebt, aus den Verbindungen die Metalle zu erhalten.

Dies ist bei den Platinmetallen berechtigt, da diese als Metalle katalytisch wirksamer sind wie in ihren Verbindungen, nicht jedoch bei andern Metallen, wie z. B. Eisen. Es wurde nämlich gefunden, daß weitaus wirksamere Katalysatoren entstehen, wenn die Er-

hitzung nicht so weit getrieben wird, daß metallisches Eisen oder bei Erhitzen an der Luft Eisenoxyd entsteht, sondern daß der Zersetzungspunkt festgehalten wird, bei dem die Valenzen des Metalles in der Verbindung den höchsten Grad der Labilität erreicht haben und die Verbindung des Metalles mit den Stoffen, die zur Reaktion gebracht werden sollen, bewerkstelligen, d. h. die Katalyse einleiten können. Für gewisse Reaktionen kann man auch die Verbindung zuerst im Vakuum oder im indifferenten Gasstrom oder an der Luft erhitzen. Nur muß darauf geachtet werden, daß nur so hoch erhitzt wird, daß weder Metalle noch Metalloxyde entstehen, sondern nur eine poröse Masse, in der das Metall noch gebunden ist, jedoch so, daß später die genannte Verbindung des Metalles mit den Stoffen, die zur Reaktion gebracht werden sollen, d. h. die Einleitung der Katalyse leicht bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vorstatten geht. Die Katalysatoren, die auf diesem Wege, d. h. durch langsames Erhitzen auf verhältnismäßig niedere Temperaturen bis zu der für die Katalyse geeigneten Temperatur, entstehen, sind wirksamer als die auf dem bisher bekannten Wege hergestellten Katalysatoren, nach dem zuerst die Verbindung durch Erhitzen auf hohe Temperatur zu Metall reduziert und dann bei niedrigerer Temperatur weitergearbeitet wird. Es läßt sich bei dem hohen Erhitzen nicht vermeiden, daß die Metallatome sich näher aneinanderlagern (sintern), als dies in den Verbindungen, von denen man ausgeht, der Fall

ist. Da nun die Wirksamkeit eines Katalysators von der Verteilung abhängt, liegt auf der Hand, daß ein Katalysator, der auf die neuerdings beschriebene Art hergestellt wird, wirksamer ist, als es auf dem bisher bekannten Wege geschehen kann. Es ist ferner ersichtlich und bisher in der Literatur nicht erwähnt, daß ein durch Erhitzen hergestellter Katalysator um so poröser, also um so wirksamer ist, je größer das Verhältnis von Molekulargröße der Ausgangsverbindung zu dem im Molekül befindlichen katalytisch wirksamen Bestandteil ist. Solche Verbindungen sind insbesondere die von Prof. A. Werner in »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie«, Verlag Vieweg, Braunschweig 1913, angeführten schwermetallhaltigen Doppelsalze und komplexen Salze. Die Auswahl derselben für eine bestimmte Katalyse ergibt sich aus dem eben Gesagten. Man wählt z. B. zur Herstellung eines besonders fein verteilten eisenhaltigen Katalysators eine Verbindung, die neben dem Eisen möglichst viele Atomgruppen, z. B.  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $NO_2$ , die ferner keine für die in Frage kommende Katalyse schädlichen Bestandteile enthält, und bei deren Erhitzen keine Umlagerung eintritt, die die katalytisch wirksamen Atome einander näher bringt.

Die Erhitzung der Wernersalze (unter diesem Namen seien alle in dem obenwähnten Werk genannten Verbindungen zusammengefaßt) kann im Stickstoffstrom oder auch im Vakuum erfolgen; soll das Erhitzungsprodukt als Katalysator bei Gasreaktionen dienen, so kann der Erhitzungsvorgang auch in der Atmosphäre eines oder aller der Gase erfolgen, die zur Reaktion kommen sollen. Vor dem Erhitzen können die Salze auf Trägern, wie z. B. Ton oder Asbest, in üblicher Weise verteilt werden. Für Reaktionen zwischen Flüssigkeit und Gasen kann der Erhitzungsvorgang auch in der Flüssigkeit erfolgen, nachdem die Wernersalze in der Flüssigkeit gelöst, aufgeschlämmt oder in Lösung emulgiert sind. Zur Herstellung mancher Katalysatoren ist auch Erhitzung unter Druck erforderlich.

Es mögen einige Beispiele mit der Beschreibung der Herstellung des Ausgangsmaterials, des Katalysators und Angabe der Wirksamkeit für gewisse Reaktionen folgen:

1. Chromicyankalium, käuflich (Kahlbaum).

Auf Tonscheiben verteilt und 5 Stunden im Stickstoffstrom auf  $300^\circ$  erhitzt; bei Anwendung dieses Katalysators z. B. für Ammoniak-synthese können bei  $300^\circ$  und 120 Atm. Druck 15 Volumprocente Ammoniak erhalten werden.

2. Luteochromferricyanid.

Zu der Lösung von Luteochromchlorid in verdünnter Salpetersäure wird die entsprechende Menge Ferricyankalium in wäßriger Lösung zugesetzt. Nach einigem Stehen wird filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Auf Asbest verteilt und 5 Stunden auf  $300^\circ$  erhitzt.

Bei Anwendung dieses Katalysators zur Ammoniakverbrennung verläuft die Reaktion quantitativ.

3. Ammoniumferrimolybdat.

Die Lösung von Ferriammonsulfat wird mit der Lösung der berechneten Menge Ammoniummolybdat versetzt; nach kurzem Stehen wird filtriert und der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Bei 5stündigem Erhitzen im Stickstoffwasserstoffgemisch auf  $400^\circ$  entsteht ein schwarzes lockeres Pulver, das bei 160 Atm. in  $400^\circ C$  19 Volumprocente Ammoniak erzeugt.

4. Ammoniumnatriumkobalticyanid, käuflich (Kahlbaum).

Auf Asbest verteilt. Bei 5stündigem Erhitzen des Ausgangsmaterials im Stickstoffstrom auf  $700^\circ$  entsteht ein schwarzes, sehr poröses Pulver, mit dem bei einem Druck von 200 Atm., einer Temperatur von  $400^\circ$  und einer Strömungsgeschwindigkeit von  $25 \frac{1}{2}$  l/Std. in der Stunde 25.5 g Ammoniak gewonnen wurden.

5. Karbonatopentamminkobaltnitrat.

Zu einer Lösung von 100 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser wird eine Lösung von 150 g Ammonkarbonat in 100 ccm Wasser und 250 ccm 20prozentigem Ammoniak gegeben, worauf das Gemisch 20 Stunden an der Luft stehen muß. Der Niederschlag wird durch Filtrieren isoliert.

Auf Tonscherben verteilt und 5 Stunden im Stickstoffwasserstoffstrom auf  $420^\circ$  erhitzt, gibt es bei 150 Atm. 14 Volumprozent Ammoniak.

6. Cerokobaltnitrat.

Die konz. Lösungen von Ceronitrat in konz. Salpetersäure und von Kobaltnitrat in konz. Salpetersäure werden vermischt und 20 Stunden stehen gelassen. Die reichlich entstehenden Kristalle werden trockengesaugt und im Trockenschrank bei  $70^\circ$  getrocknet, auf Asbest verteilt und 5 Stunden im Stickstoffstrom auf  $150^\circ$  erhitzt. Mit diesem Katalysator können z. B. aus Sauerstoff und Methan bei

150° bis zu 8 Prozent Formaldehyd erhalten werden.

7. Nitratopurpureonitrat, käuflich (Kahlbaum).

Auf Ton verteilt und 5 Stunden im Ammoniakstrom auf 250° erhitzt. Beim Überleiten eines Stickstoffwasserstoffgemisches von 150 Atm. über diesen Katalysator entstehen 14 Volumprozent Ammoniak.

8. Hexaquochromacetat.

200 g Chromalaun und 300 g Natriumsulfat werden in 3 l Wasser gelöst; unter Umrühren werden dann 100 g Pyridin zugesetzt. Nach 1/2-stündigem Stehen wird filtriert und der Niederschlag (Dihydroxotetraquochromsulfat) mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Eisessig verrieben und die entstehende Kristallmasse wird auf Tonteller aufgestrichen, dann in kaltem Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und in Kältemischung mit Natriumacetat versetzt. Das Umfällen wird bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion wiederholt. Auf Ton verteilt und 5 Stunden im Vakuum auf 300° erhitzt. Dieser Katalysator bildet bei der Hydrierung z. B. von Methyl-*o*-toluidin mit Wasserstoff 11 Prozent Indol.

9. Hexaquochrompropionat.

Wird aus Dihydroxotetraquochromsulfat und Propionsäure hergestellt wie Hexaquochromacetat. Auf Asbest verteilt und an der Luft 5 Stunden auf 250° erhitzt, wandelt es sich in ein schwarzes, lockeres Pulver um, das bei 250° aus einer Lösung von Borneol in Pa-

raffinöl Wasserstoff abspaltet, so daß Kampfer entsteht.

10. Kobalhydroxonitrit.

Die konzentrierten wäßrigen Lösungen von 1 Mol. Kobalt-3-natrium-6-nitrit in 3 Mol. Guanidinkarbonat werden vermischt und mit etwas Salpetersäure versetzt. Es wird etwas eingeeignet und nach längerem Stehen filtriert. Auf Asbest verteilt 5 Stunden im Stickstoffstrom auf 250° erhitzt, wandelt es SO<sub>2</sub> mit Überschuß von O<sub>2</sub> quantitativ in SO<sub>3</sub> um.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Substanzen aus komplexen Schwermetallsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß Wernersalze unter Luftabschluß auf Temperaturen erhitzt werden, die die Temperatur, bei der der Katalysator verwendet werden soll, nicht überschreiten.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wernersalze in ursprünglicher Form oder auf Trägern in üblicher Weise verteilt im Stickstoffstrom oder der Atmosphäre eines oder mehrerer der Gase, bei deren Reaktion das Erhitzungsprodukt als Katalysator wirksam sein soll, zur Erhitzung kommen.
3. Ausführungsform nach Anspruch 2 mit Ausnahme der Verwendung der komplexen Salze der Platinmetalle als Katalysatoren für Fetthärtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Wernersalze in Flüssigkeiten erhitzt werden, nachdem sie darin auf bekannte Art fein verteilt sind.