

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 4.

28. Januar 1910.

Metalle als Katalysatoren in der organischen Chemie.

Von Dr. LUDWIG TAUB¹⁾.

(Eingeg. 1./12. 1909.)

M. H.! Das Studium katalytischer Vorgänge hat dem Chemiker eine Reihe bedeutsamer Hilfsmittel an die Hand gegeben, deren inneres Wesen treffend durch das Kennwort „Kleine Ursachen — große Wirkung“ charakterisiert worden ist. Unter Katalyse versteht man bekanntlich jede Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch Fremdstoffe hervorgerufen wird, und als ein Katalysator gilt jeder Stoff, der, ohne im Endprodukte einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit beeinflußt. Die Katalyse stellt demnach neben Konzentration und Temperatur einen dritten wichtigen Faktor dar, vermöge dessen man imstande ist, eine Beschleunigung oder eine Verzögerung des chemischen Umsatzes herbeizuführen.

Unbewußt hat die Chemie der Reaktionen wohl von jeher mit katalytischen Momenten gearbeitet, die eigentliche Geschichte der Katalyse umfaßt aber erst einen Zeitraum von kaum 100 Jahren. Ihr Geburtstag fällt in das Jahr 1811, in dem Kirchhof die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker durch Kochen mit verd. Säuren entdeckte. Sieben Jahre später machte Thénard die Beobachtung, daß das von ihm zuerst dargestellte Wasserstoffsuperoxyd durch Metalle und andere Stoffe einen rapiden Zerfall in Sauerstoff und Wasser erleidet. Eines der nächstfolgenden katalytischen Phänomene auf organischem Gebiete war die von John Davy im Jahre 1817 und von Döbereiner 1822 beobachtete Oxydation von Äthylalkohol zu Essigsäure bei Gegenwart von feinverteiltem Platin. Mitscherlich und Berzelius sind dann in den Jahren 1834/35 die ersten gewesen, die sich um die Deutung und Benennung dieser merkwürdigen Vorgänge bemühten, und die den Begriffen „Kontakt“ und „katalytische Kraft“ eine Fassung gaben, die im großen und ganzen der heutigen Definition sehr nahe kommt. Darauf hat es wieder etwa ein halbes Jahrhundert gedauert, ehe Kontaktprozesse Eingang in die anorganische Technik fanden. Die organische Chemie aber hat außer der von Sapper aufgefundenen Wirkung des Quecksilbers bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure und der Anwendung von Platin- oder Kupferdrahtnetz für die Darstellung von Formaldehyd und Kupferbronze bei der Sandmeyer'schen Reaktion und bei einigen Alkylierungen, kaum Gebrauch von Metallen als katalytischen Reagenzien gemacht, bis uns die

90er Jahre durch Sabatier eine Reaktion von weittragender Bedeutung kennen lehrten.

Die umfassenden Untersuchungen Sabatiers sind doppelt wichtig, einmal, weil wir ihnen eine ungeahnte Bereicherung der alicyclischen Verbindungen verdanken, und dann auch, weil sie vielen anderen Forschern Anregung zu neuen Studien und interessanten Variationen der ursprünglichen Methode gegeben haben, so daß wir gegenwärtig bereits über eine ganze Reihe pyrogener und auch feuchter Reaktionen katalytischen Charakters verfügen. Hierbei wirken Metalle auf dreifache Art als Katalysatoren mit:

1. als Wasserstoffüberträger bei Reduktionen,
2. als Oxydantien,
3. bei molekularen Spaltungen.

Sabatier hat das unbestreitbare Verdienst, als erster die außerordentlichen katalytischen Eigenschaften des Nickels, die es in gewissen Fällen vor allen übrigen Metallen voraus hat, erkannt zu haben. Geht man der Genesis dieser seiner grundlegenden Beobachtung nach, so findet man, daß sie ihren Ursprung in der anorganischen Chemie nimmt, und daß sie ihren Autor nur von ungefähr auf organisches Gebiet hinübergezogen hat. Sabatier hatte nämlich in den Jahren 1892—1896 die Einwirkung von Stickoxyden auf frisch reduzierte Metalle studiert und dabei eine Reduktion der Stickoxyde zu Stickstoff festgestellt. Einen glücklichen Anknüpfungspunkt, seine Reduktionsversuche auch auf organische Substanzen auszudehnen, bot ihm bald darauf eine Veröffentlichung von Moissan und Moureaux in den Compt. rend. 1896, die sich mit der Zersetzung des Acetylen ohne Wasserstoffzufuhr beim Überleiten über feinverteilte Metalle befaßte. Das Acetylen erlitt dabei einen Zerfall in amorphen Kohlenstoff, freien Wasserstoff und höhere Kohlenwasserstoffe, darunter Benzol, und es trat bei dieser Reaktion ein Erglühen des Metalles auf, das beim Überleiten inerte Gase unterblieb.

Ein Jahr später, also 1897, wiederholten Sabatier und Senderens Moissans Versuche an Acetylen und Äthylen mit ähnlichen Ergebnissen. Während aber Moissan dem Vorgang eine rein physikalische Deutung gab, bedingt durch die Porosität der feinverteilten Metalle, nahmen Sabatier und Senderens eine intermediäre Bildung von Metallhydrüren an, deren spontaner Zerfall die Reduktion der Kohlenwasserstoffe bewirkt haben sollte. Zur Begründung dieser Hypothese begannen sie ihre weiteren Versuche damit, die mutmaßliche Bildung des Metallhydrüres a priori zu bewerkstelligen, indem sie Acetylen oder Äthylen gleichzeitig mit Wasserstoff über die erhitzten Metalle leiteten. Sie erhielten so in glatter Synthese, sowohl vom Acetylen als auch vom Äthylen ausgehend, reines Äthan.

Ganz originell war der Gedanke dieser Äthan-

¹⁾ Vortrag gehalten auf der Wanderversammlung des Rheinisch. Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker zu Köln am 27./11. 1909.

synthese übrigens nicht einmal, worauf S a b a t i e r selbst hinweist. Denn F a r a d a y hatte schon im Jahre 1844 die Reduktion von Äthylen zu Äthan durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmoor konstatiert, und aus dem Jahre 1874 stammt eine Notiz in den Berl. Berichten von d e W i l d e aus Brüssel, der dieselbe Beobachtung mitteilt. Da jedoch die Beobachtung einer Reaktion noch lange nicht gleichbedeutend ist mit ihrer Ausgestaltung zur Darstellungsmethode, so dürften wir S a b a t i e r füglich als den alleinigen Begründer der pyrochemischen Hydrierungsmethode ansehen, einer Methode, die wirklich überaus einfach und elegant in ihrer Ausführbarkeit ist und Erfolge liefert, die an Qualität und Quantität wenig zu wünschen übrig lassen.

Die Arbeiten S a b a t i e r s und seiner Schüler dürften durch die Originalien der französischen Literatur und durch die ausführlichen Zusammenfassungen von M a i l l e in der Deutschen Chem.-Ztg allgemein bekannt sein, so daß es hier nur einer kurzen Darlegung alles wesentlichen bedarf.

Zur Ausführung S a b a t i e r s c h e r Reaktionen beschickt man ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase mit einer mehrere Millimeter hohen Schicht Bimssteinstückchen, die man zuvor mit Nickeloxyd bepudert hat, und nimmt die Reduktion des so montierten Rohres im Wasserstoffstrom bei 250° in einem Verbrennungsofen vor. Nickeloxyd, das man bei höheren Temperaturen reduziert hat, ist für Hydrierungen untauglich. Das Rohr ist nunmehr gebrauchsfertig, und man hat nur nötig, die zu reduzierende Substanz, die allerdings unzersetzt flüchtig sein muß, unter Zufuhr von Wasserstoff bei der für jedes Agens zu ermittelnden Temperatur, die etwa 10–20° über dem Siedepunkt liegt, eintropfen zu lassen. Feste Substanzen führt man auf einem Schiffchen in die Röhre ein. Das hydrierte Produkt fließt dann vorn aus der Röhre ab, oder sublimiert, falls es fest ist, in den kälteren Teil des Rohres und kann dort ausgelöffelt werden. Die gesamte Operation gestaltet sich unter Innehaltung einiger, allerdings unerläßlicher Kautelen dermaßen einfach, daß z. B. die Hydrierung des Benzols zum Cyklohexan = C_6H_{12} — einer Substanz, die M a r k o w n i k o w einst durch zahllose fraktionierte Destillationen aus kaukasischem Petroleum nur annähernd rein und in ganz geringen Mengen zu erhalten vermochte, heute eine Anfangsübung für das Studium des Organikers bildet. So ist auch das Hexahydrophenol, „Cyclohexanol“ $C_6H_{11}OH$, dessen glänzende Synthese A d o l f v o n B a e y e r im Jahre 1893 vom Succinylornsteinsäureester aus über das Tetramethylenketon und den Chinit in neun schwierigen Operationen bewerkstelligte, nach dem S a b a t i e r s c h e n Verfahren ohne erhebliche Mühe durch eine einzige Operation von kurzer Dauer in beliebigen Mengen darstellbar.

Die Wirksamkeit des Nickels steigt allmählich zu einem Maximum an, das bei sorgfältiger Behandlung des Rohres Wochen, ja Monate lang bestehen bleiben kann, und klingt dann langsam bis zum völligen Versagen der Reaktion ab. Die katalytischen Eigenschaften des Nickels finden sich, wenn auch in geringerem Grade, bei einigen anderen Metallen wieder. Dem Nickel am nächsten steht das

Kobalt, das bei etwas höherer Temperatur ungefähr dieselben Reaktionen zuwege bringt. Kupfer und Eisen wirken bereits erheblich schwächer, sind dafür aber gegen äußere Einflüsse minder empfindlich als das Nickel. Platin, Palladium u. a. sind wiederum Katalysatoren, die neuerdings als Kolloide in wässriger Suspension zu Reduktionen verwendet worden sind; und so bedarf es zweifellos nur einer Fortführung der mit so gutem Erfolge begonnenen Versuche, um auch noch die katalytischen Fähigkeiten anderer Metalle zu entdecken. Gibt es doch, wie O s t w a l d hervorhebt, kaum eine chemische Reaktion, die nicht katalytisch beeinflusst werden könnte, und keine Art chemischer Stoffe, seien es Elemente oder Verbindungen, die nicht katalytisch zu wirken vermöchten. So sind auch wirklich durch eine Reihe neuerer Arbeiten das Aluminiumoxyd, Holz- und Tierkohle, gepulvertes Glas, roter Phosphor u. a. m. als stark katalytisch wirkende Substanzen befunden worden, mit deren Hilfe sich z. B. aus Alkoholen durch Wasserabspaltung Olefine in glatter Reaktion darstellen lassen.

S a b a t i e r und seine Mitarbeiter, und nach ihnen noch viele andere, sind namentlich auf dem Gebiete der katalytischen Reduktionen tätig gewesen, und haben so eine große Anzahl organischer Verbindungen in Hydroderivate übergeführt. Der Wasserstoff tritt bei diesen Reaktionen entweder additionell oder substituierend in das Molekül. Ein Beispiel für die Anlagerung von Wasserstoff bietet die Reduktion der Olefine zu Paraffinen, ferner die Hydrierung von Benzolderivaten zu alicyclischen Ringen, dann auch die Überführung von Nitrilen in die korrespondierenden Amine usw.

Als Typ für die Substitution steht vornan die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen, wie die des Acetons zu Isopropylalkohol; ebenso gelingt es, Kohlenmon- und -dioxyd zu Methan zu reduzieren, auch Nitrobenzol geht, nach S a b a t i e r hydriert, glatt in Anilin über, das, einer weiteren Reduktion unterworfen, Cyclohexylamin „ $C_6H_{11}.NH_2$ “ liefert, und so wächst die Summe der nach Sabatier leicht zugänglich gewordenen Produkte noch stetig.

Besonders bemerkenswert ist auch eine von S a b a t i e r ausgeführte Erdölsynthese. Indem er Acetylen bei 200–300° ohne Wasserstoff über Nickel leitete, erhielt er unter Aufglühen der Kontaktmasse eine grünlich fluoreszierende Flüssigkeit vom Siedepunkt 65–260°. Wurde dieses Liquidum nunmehr bei 200° unter Zufuhr von Wasserstoff über Nickel reduziert, so entstand ein Destillat, das in Farbe, Dichte, Siedepunkt und allen übrigen Konstanten nach den vergleichenden Arbeiten von C h a r i t s c h k o w identisch mit kaukasischem Erdöl war. S a b a t i e r hat auf Grund seiner Untersuchung eine interessante Hypothese der Petroleumbildung aufgestellt, wonach in erster Phase durch Einwirkung von Wasser auf die Metallcarbide des Erdinnern Acetylen, Olefine und Benzolkohlenwasserstoffe entstanden wären. Diese Stoffe hätten dann auf ihrem Wege an die Erdoberfläche eine Schicht heißer Metalle gleichsam wie einen S a b a t i e r s c h e n Ofen passiert, und hier hätte sich nunmehr die zweite Phase abgespielt, nämlich die Zersetzung von Wasserdampf

in seine Elemente und die durch den nascenten Wasserstoff verursachte Reduktion der ungesättigten Produkte zu den alicyclischen Verbindungen, aus denen das Petroleum und die Naphtha tatsächlich zusammengesetzt sind. —

Es liegt auf der Hand, daß auch die organische Technik bestrebt war, eine so viel verheißende katalytische Methode, wie die nach *Sabatier*, ihren Zwecken nutzbar zu machen. Die vorhin erwähnte Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin, auf die auch Patente genommen worden sind, dürfte allerdings am wenigsten Aussicht haben, ein so billiges und bewährtes Verfahren wie das feuchte nach *Béchamp* zu verdrängen. Wohl aber traten eine ganze Reihe anderer Probleme auf den Plan, deren Lösung mit Hilfe der Katalyse gangbar schien, wie z. B. die Hydrierung von Ölsäure zu der technisch erheblich wertvolleren Stearinsäure, die als Kerzenmaterial dient, ferner die Umwandlung von Wassergas in Methan und auch die Entgiftung von Leuchtgas durch Reduktion des darin enthaltenen Kohlenmonoxyds zu heizkräftigerem Methan u. a. m.

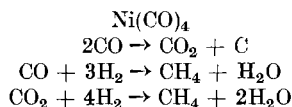
Alle diese Fragen, die als Laboratoriumsversuche mitunter sehr gut durchführbar sind, bedürfen jedoch zwecks ihrer Übertragung ins Große noch vielfach einer gründlicheren Durcharbeitung in theoretischer und praktischer Hinsicht, als sie bisher geschehen ist.

Sehr mißlich empfunden wird nämlich bei der *Sabatier* sehen Reaktion, daß die katalytische Fähigkeit der Metalle, allen voran die des Nickels, von verhältnismäßig kurzer Dauer ist, und zwar erfolgt diese Abnahme durch die Anwesenheit und Bildung negativer Katalysatoren, die oft noch in unwägbaren Mengen ihren zerstörenden Einfluß auf die positiv-katalytische Reaktion geltend machen. Wie gering mitunter die Mengen sind, deren es zur Auslösung katalytischer Effekte bedarf, geht aus Messungen *Ostwalds*, *Bredigs* u. a. hervor, wonach z. B. ein Gramm-Atom Platin noch in 70 Millionen Litern Reaktionsgemisch katalytische Erscheinungen hervorzurufen vermag; ebenso reicht vom Quecksilber für gewisse katalytische Zwecke eine molekulare Schichtdicke aus. Als Katalysatorgifte gelten nach *Sabatier* namentlich Halogene, Arsen und Schwefel. Ohne Zweifel wirken aber auch die Kohleteilchen, die sich beim Überleiten erhitzter organischer Substanzen stets auf dem Kontaktmaterial und an der Röhrenwandung in feinsten Verteilung abscheiden durch Hervorrufen von Nebenreaktionen dem Verlauf der Katalyse entgegen.

Für den Fall der Methanbildung hat *M. Mayer* gemeinsam mit mehreren in einer exakten Untersuchung¹⁾ die Unbrauchbarkeit des *Sabatier* sehen Verfahrens für die Verbesserung von Wassergas und Leuchtgas aus technischen und ökonomischen Gründen zahlenmäßig dargelegt. *Mayer* hat die von *Sabatier* und *Senderens* beschriebene Methanbildung durch Reduktion von Kohlenmon- und -dioxid unter Anwendung verschiedener Katalysatoren nachgeprüft und dabei selbst eine sehr interessante direkte Synthese des Methans aufgefunden, die zwischen Wasserstoff

und amorpher möglichst fein zerteilter Kohle jeder Art, z. B. auch an Graphit, Ruß, bei Gegenwart von Nickel, Kobalt oder Eisen als Katalysator stattfindet. Aus *Mayers* Versuchen geht nun hervor, daß die Geschwindigkeit der Methanbildung, abgesehen von der Temperatur, auch von der Diffusionsgeschwindigkeit und dem Partialdruck des Wasserstoffs abhängig ist und um so geringer wird, je dichter sich der Katalysator mit Kohlenstoff überzieht. Diese Tatsache, in Verbindung mit schädlichen Nebenreaktionen, durch die die heizkräftigen Bestandteile des Leuchtgases zersetzt werden, läßt das Verfahren für die Gasfabrikation technisch undurchführbar erscheinen, um so mehr, als es auch bei normalem Verlauf eine Zufuhr von Wasserstoff und Wärme erfordern würde, die erheblich vertuernd ins Gewicht fiel.

Die Arbeit *Mayers* enthält zugleich eine negierende Kritik der Ansichten *Sabatiers* über die katalytische Wirkung der Metalle im allgemeinen. *Sabatier* und *Senderens* nahmen bekanntlich bei ihren Reduktionen die intermediäre Bildung von Metallhydrüren an und glaubten für den speziellen Fall der von ihnen beschriebenen Methansynthese auch auf die Zwischenbildung von Metallecarbonylen schließen zu müssen. Sie gaben der Reaktion folgende Gleichungen:



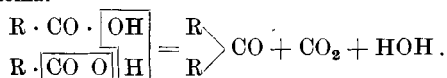
Da aber die Methanbildung nach *Sabatier* zwischen 200° und 400° erfolgt, Nickelcarbonyl jedoch bereits oberhalb 180° vollständig zerfällt, da ferner Kohlendioxid beim Zerfall von Nickelcarbonyl innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen nur in äußerst geringen Mengen nachgewiesen werden konnte, so fällt die Hypothese *Sabatiers* in sich zusammen. *Mayer* und *Alt Mayer* haben vielmehr einwandfrei bewiesen, daß die *Sabatier* sche Reduktion ohne Carbonyl- und Hydrürbildung verläuft und als eine physikalische Absorptionerscheinung zu deuten ist, die im Sinne der von *Warburg* und *Bodenstein* gegebenen Erklärungen vor sich geht. Danach bildet sich am Katalysator eine Absorptionsschicht des Endproduktes der Reaktion, durch welche die Ausgangsstoffe diffundieren müssen, um am Katalysator unendlich schnell in Reaktion zu treten. Die Unterlage der Absorptionsschicht soll dabei nach *Bodenstein* und *Fink* gleichgültig sein, sofern sich nur die Absorptionsschicht darauf zu bilden vermag. Die Wirkung fein verteilter Metalle käme also darauf hinaus, daß sich an ihrer stark vergrößerten Oberfläche Gase oder gelöste Stoffe verdichten und nun zufolge ihrer größeren Konzentration auch eine größere Reaktionsgeschwindigkeit veranlassen.

Neben der katalytischen Reduktionswirkung der Metalle haben *Sabatier* und, unabhängig von ihm, *Ipatew*, die Verwendbarkeit metallischer Katalysatoren als Sauerstoffüberträger studiert. Daraus ist uns eine brauchbare Methode für die Darstellung von Aldehyden und Ketonen entstanden. Die doppelte Zersetzung, die Äthylalkohol beim Erhitzen über verschiedenen Metallen er-

1) J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1909.

leidet, indem er sich entweder in Aldehyd und Wasserstoff oder in Äthylen und Wasser spaltet, war schon lange vorher von Dulong, Saussure und Magnus beobachtet worden. Auch Jahn beschrieb in den Berl. Berichten 13, 987 (1872) den Zerfall von Alkohol in Äthylen und Wasser durch Erhitzen über Zinkstaub bei 300–350°. Nach Sabatier eignet sich für die Aldehyd- und Ketonbildung ganz besonders frisch reduziertes Kupfer bei Temperaturen von 300–400°, während Nickel, Kobalt und Platin für dieselbe Reaktion minder brauchbar sind, weil sie zugleich einen Zerfall der entstehenden Ketone bewirken. Ipatiew, der die Aldehydbildung aus Alkoholen zuerst in glühenden Eisenrohren konstatiert hatte, schrieb anfangs die katalytische Fähigkeit nicht den Metallen selbst zu, sondern den Metalloxyden, und zwar nur denen, die durch Einwirkung reduzierender Mittel leicht wieder das Metall zurückbilden, wie eben Eisen, Kupfer, Zinn, Blei und andere. In Widerspruch mit dieser Annahme stehen jedoch die Befunde Sabatiers, wonach eine intermediäre Bildung von Metalloxyd bei der Einwirkung von Alkohol auf frisch reduziertes Kupfer unter keinen Umständen statt hat. Da aus späteren Versuchen Ipatiew hervorgeht, daß die Ketonbildung auch durch die Kontaktwirkung solcher Metalle veranlaßt wird, deren Oxyde schwer reduzierbar sind, so ist es noch nicht erwiesen, ob bei diesem Prozeß das Metall oder Metalloxyde die Rolle des Katalysators spielen. Jedenfalls ist die Laboratoriumspraxis durch die Wechselwirkung der Sabatierschen Reaktionen bequem imstande, Aldehyde und Ketone über Nickel mit Wasserstoff zu hydrieren und umgekehrt aus Alkoholen durch Leiten über erhitztes Kupfer ohne Zufuhr von Wasserstoff Ketone zu gewinnen.

Eine andere interessante von Mailhe aufgefundene Reaktion, die ebenfalls der Darstellung von Aldehyden und Ketonen dienen kann, ist die Einwirkung feinzerteilter Metalle auf die Säuren der Methanreihe. Eine tiefergehende Zersetzung der Essigsäure durch Destillation über Zinkstaub hatte Jahn schon im Jahre 1880 beobachtet. Nach ihm entstand dabei Aceton nur in sehr geringen Mengen, neben Wasserstoff, Propylen und Kohlenmonoxyd. Auch von Sabatier und Senderens ist ein Zerfall der Essigsäure in Methan, Kohlendioxyd und Spuren von Aceton durch Leiten über 400° heißes Kupfer beschrieben worden. Wie Mailhe nun gefunden hat, ist neben Cadmium, Nickel und Kupfer namentlich das Zink bei Temperaturen von 250–290° befähigt, sämtliche Säuren der Methanreihe unter Abspaltung von Kohlensäure in die korrespondierenden Ketone überzuführen, so daß aus Essigsäure Aceton, aus Propionsäure Diäthylketon usw. gebildet wird, nach dem Schema:



Die Reaktion Mailhes, ist allerdings nicht dem katalytischen Einfluß der Metalle selbst, sondern dem ihrer Oxyde zuzuschreiben, die sich in erster Reihe durch Einwirkung der Säure auf das Metall bilden.

„Katalytische Reaktionen bei hohen Tempe-

raturen und Drucken“ sind das Gebiet, das Ipatiew in zahlreichen Abhandlungen in den letzten Jahrgängen der Berl. Berichte bearbeitet hat. Die Methode Ipatiews besteht darin, daß er die zu reduzierende Substanz unter einem starken Überdruck von Wasserstoff in einem mit Manometer versehenen, gut schließenden Rohr aus Phosphorbronze oder Stahl erhitzt und so Drucke über 200 Atm. bei Temperaturen bis 400° zu erzeugen vermag. In diesem Hochdruckapparat von etwa 400 ccm Inhalt lassen sich etwa 40 g Substanz durch 2–3 g reduziertes Nickel und einen Überschuß von Wasserstoff bei 200° in wenigen Stunden quantitativ reduzieren, wobei eine am Manometer abzulesende Druckänderung zugleich das Ende der Reaktion anzeigt. Ipatiew hat auf diesem Wege viele Substanzen, die sich nach Sabatier nur unvollständig oder gar nicht reduzieren ließen, glatt in Hydroderivate übergeführt. Einige Grade oberhalb der Reaktionstemperatur findet jedoch auch bei Anwendung eines Überschusses von Wasserstoff eine Umkehrung der Reaktion statt, so daß sich im Endprodukt ein Gleichgewicht zwischen der ursprünglichen und der reduzierten Substanz einstellt.

Nach Ipatiews Untersuchungen kommen die katalytischen Eigenschaften des Nickels in noch höherem Maße den Oxyden des Nickels zu. Die Hydrogenisationsgeschwindigkeit der Oxyde übertrifft die des Metalls, sogar — bei gewöhnlichem wie bei erhöhtem Drucke — um einige Male. Analysen des Nickeloxyds nach beendeter Reaktion ergaben, daß eine Reduktion zu Metall nur in sehr geringem Grade stattgefunden hat, daß mithin ein katalytischer Einfluß von metallischem Nickel bei dieser Reaktion völlig ausgeschlossen erscheint. Daß die Anwesenheit von Metalloxyden großen Einfluß auf den Verlauf der Katalyse auszuüben vermag, geht auch aus einer neuen Patentanmeldung von Schering hervor, die für die Herstellung von Katalysatoren Nickelnitrat mit einem Zusatz von 1% Natriumnitrat versieht, und das geglühte Gemisch dieser Komponenten im Wasserstrom reduziert. Nickel, dem auf diese Weise ein geringes Quantum Natriumoxyd einverleibt worden ist, soll an Aktivität sowohl bei Anlagerungen als auch bei Abspaltungen von Wasserstoff das reine Metall bedeutend übertreffen.

Der Umsetzung in die Technik dürfte allerdings eine Methode, wie die Ipatiews, kaum fähig sein, da eine Apparatur, die mit Drucken von 200 Atm. und darüber operiert, zu große Gefahren in sich birgt.

Praktikabler nimmt sich das D. R. P. 141 029 von Leprince und Sieveke aus, wonach die Reduktion durch Einleiten von Wasserstoff in ein erhitztes Gemisch der betreffenden Substanz mit feingepulvertem Nickel bewerkstelligt wird; doch liegen keine Erfahrungen vor, ob die Hydrierung nach dieser modifizierten Sabatierschen Methode quantitativ verläuft.

Ein größeres Interesse beanspruchen daher die Arbeiten Paals und seiner Schüler, die mit den Kolloiden der Platingruppe außerordentlich erfolgreich auf dem Gebiete der katalytischen Reduktionen tätig gewesen sind. Daneben hat auch

Willstätter gemeinsam mit E. W. Mayer Phytol und Cholesterin, zwei Substanzen, die der Einwirkung aller üblichen Reduktionsmittel, auch den Methoden Sabatiers und Ipatiew's hartnäckig widerstanden, in Hydroderivate übergeführt, indem er in die ätherische Lösung dieser Substanzen nach Zusatz von Platinschwarz Wasserstoff einleitete.

Vorher hatte Fokin bereits gefunden, daß sich Ölsäure auf diese Weise sehr leicht zu Stearinsäure reduzieren läßt. Wie er angibt, sind nach Verlauf einer halben Stunde bereits 24% und nach 5 Stunden 90% der Ölsäure hydriert.

Zu besonders wirksamen Katalysatoren werden aber die Metalle der Platingruppe, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, wenn sie in Form der von Paal dargestellten Hydrosole zur Anwendung gelangen. Diese Kolloide erhält Paal durch Reduktion der betreffenden Metallechloride oder des Alkaliosmiats in wässriger Lösung mit Hydrazinhydrat unter Zusatz von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Derartige Hydrosole sind jahrelang in konzentrierter Lösung und auch in fester Form haltbar. Aus Präparaten, die im Laufe der Zeit Sauerstoff absorbiert oder chemisch gebunden haben, läßt sich durch Reduktion im Wasserstoffstrom das Hydrosol glatt regenerieren. Durch eine außerordentliche Beständigkeit zeichnet sich vor allen übrigen das Hydrosol des Palladiums aus, das in konz. Lösung sogar ein längeres Erhitzen auf 100° gestattet, ohne daß Gelbildung eintritt.

Paal prüfte die katalytische Wirksamkeit seiner Hydrosole anfänglich an der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, die vorher von Bredig unter Anwendung des durch Kathodenzerstäubung erhältlichen Platins studiert worden war. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds war nach Paals Versuchen am größten bei Gegenwart von Osmiumhydrosol, schwächer bei Platin und Palladium, während kolloidales Iridium die geringste Beschleunigung hervorrief. Für die Reduktion organischer Verbindungen, die Paal bald darauf in Angriff nahm, erwies sich aber am geeignetsten das Palladiumhydrosol, dessen feste Form durch Aufnahme von Wasserstoff in kolloidalen Palladiumwasserstoff übergeht, das aber namentlich als flüssiges Hydrosol Wasserstoff in hervorragendem Maße zu aktivieren vermag.

Die Arbeitsweise Paals erfordert an Apparaten nichts weiter als ein Schüttelrohr, das luftdicht mit einer Gasbürette verbunden ist, so daß man die Möglichkeit hat, die Absorption des Wasserstoffs und mit ihr den Verlauf der katalytischen Reaktion messend zu beobachten. Die Substanzen werden in Mengen von einigen Gramm in wässriger oder alkoholischer Lösung, Öle in Emulsion mit Gummi arabicum, mit einem geringen Quantum des Hydrosols versetzt, das wenigen Zentigrammen reinen Metalls entspricht, und die katalytische Reaktion, die bereits nach wenigen Minuten einsetzt, ist nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur beendet. Die Reduktionswirkung nimmt mit steigender Temperatur und mit wachsender Menge des Katalysators zu, doch sind zweifelsohne auch andere Faktoren hemmend und beschleunigend tätig, so daß eine gesetzmäßige Darstellung dieser Vorgänge

noch nicht möglich war. Kolloidales Kupfer und Gold versagen übrigens bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin vollkommen, Silber- und Osmiumhydrosol liefern es nur spurenweise.

Paal hat bereits eine beträchtliche Anzahl von Substanzen hydriert, die den verschiedensten Klassen angehören: Aldehyde, Ketone, Säuren mit doppelter und dreifacher Bindung, Ester, Nitrile, Pflanzenöle und tierische Fette, darunter Butter, Lebertran, Ölsäure u. a. Die Reduktion der Fette liefert talgähnliche Substanzen, die keine Jodzahl mehr aufweisen. Für das Crotonöl ergab sich dabei die interessante Tatsache, daß die purgierende Eigenschaft dieses Drasticums mit dem Grade der Hydrierung bis zur völligen Unwirksamkeit abfällt.

Eine Vereinfachung der Paalschen Methode stellt eine Reduktion von Isophoron zu Dihydroisophoron dar, die Skita neuerdings ausgeführt hat. Er arbeitet im Gegensatz zu Paal in schwach saurer Lösung, indem er als Schutzkolloid des Palladiums an Stelle von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium Gummi arabicum verwendet. Hierzu wird die Substanz in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorür unter Zugabe von arabischem Gummi vermischt und Wasserstoff unter etwas erhöhtem Druck eingeleitet.

Die Vorzüge dieses und des Paalschen Verfahrens vor den Methoden Sabatiers und Ipatiew's bestehen demnach in einer wesentlich einfacheren Apparatur, die es gestattet, ohne erhöhte Temperatur und ohne Anwendung erheblichen Überdrucks Substanzen, sowohl flüchtiger als auch leicht zersetzlicher Natur in Lösung zu hydrieren. Da es vorläufig noch an Erfahrung mangelt, ob diese letztgenannten Reduktionsmethoden auch die Verarbeitung größerer Substanzmengen mit guten Ausbeuten ermöglichen, so muß man es einstweilen der Zukunft anheimgeben, welcher der hier skizzierten Prozesse einmal dazu berufen sein wird, auch der organischen Technik ein Kontaktverfahren nach Art und Umfang der Schwefelsäurefabrikation zu erschließen. [A. 228.]

Die chemische Industrie Rußlands in den Jahren 1899–1908.¹⁾

Von WILHELM ADOLPHI, St. Petersburg.

(Eingeg. 9. 11. 1909.)

Soda. Im Jahre 1883 begann die Gesellschaft „I. I. Ljubimow & Co.“ die Fabrikation calcinierter Soda. Nachdem im Jahre 1887 dieses Unternehmen in die A.-G. „Ljubimow, Solvay & Co.“ umgewandelt war, begann der eigentliche Aufschwung in der Sodaindustrie Rußlands durch die der neuen Firma zufließenden technischen und finanziellen Kräfte. Seit 1899 wird ferner von der „Südrussischen Gesellschaft“ in Slawjansk Soda fabriziert. Wie erfolgreich dieser Zweig der chemischen Industrie betrieben wurde, geht daraus hervor, daß im Jahre 1897 in Rußland an calcinierter Soda verbraucht

¹⁾ N. Pautjuchow, Westnik Finanzow 42, 1909.