

Versuchen gehen an Alkohol durch Verdunstung 5–19% verloren, die Verdunstungsverluste an Essigsäure betragen höchstens 2%. Aldehydbildung kommt als Verlustquelle kaum in Frage. Die Verluste lassen sich verringern durch Einschränkung der Luftzirkulation in den Bildnern und Einhalten niederer Temperaturen in Bildner und Essigstube. Dieselben Vff.¹⁶⁴⁾ zeigen, wie die Gasanalyse in den Dienst der Essigfabrikation gestellt werden kann. Durch gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs in der Luft, welche die Bildner passiert hat, läßt sich die Geschwindigkeit des Luftzuges durch die Bildner feststellen. Der Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase läßt Schlüsse zu auf den Kohlenstoffverbrauch durch Atmung und auf die Verlusthöhe infolge von Überoxydation. In einem Artikel: Wärmebilanz in Schnell-essigfabriken stellt H. Wüstenfeld¹⁶⁵⁾ folgende Grundsätze auf: Sollen höhere Bildnertemperaturen erzielt werden, so sind große, breite Bildner mit starken Wandungen zu wählen. Die Luft in der Essigstube soll nicht zu kühl sein, es sind kleinere alkoholreiche und säurearme Maischegüsse zu geben. Zur Erzielung niederer Temperaturen wähle man kleine Bildner, kühle Stubentemperatur, säureriche und alkoholarme Güsse.

A. C. Chapman¹⁶⁶⁾ bemerkt zu den analytischen Normen für Malzessig: derselbe soll rechtsdrehend sein, in 100 ccm mindestens 4 g Essigsäure, 2 g Trockenrückstand, 0,2 g Asche und 0,009 g P₂O₅, in der wasserlöslichen Asche enthalten, daß es auch zweifellos echte Malzessige gibt, die optisch inaktiv oder linksdrehend sind, und bei denen andere Phosphorsäurewerte erhalten werden. Zur Extraktbestimmung im Essig zeigen P. Lehmann und J. Gerum¹⁶⁷⁾, daß bei Abwesenheit von Alkohol oder sonstigen Stoffen, deren spezifisches Gewicht unter 1,0 liegt, der Extrakt im Essig nach der Tabarié schen Formel $d_e = d - 0,0015 c$ bestimmt werden kann, in der d_e die Dichte bedeutet, die durch die gesuchten Extraktbestandteile bedingt wird, d die Dichte des Essigs und c die Essigsäuremenge in g in 100 ccm Essig bedeutet.

Dem Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland¹⁶⁸⁾ ist ein leicht sterilisierbarer Essigbildner patentiert worden für die Verwendung sterilisierend wirkender Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß Boden und Deckel des Bildners konisch ausgebildet und am tiefsten bzw. höchsten Punkt mit Zu- und Ablauföffnungen versehen werden, so daß die sterilisierend wirkende Flüssigkeit von unten nach oben durch den Bildner geleitet werden kann und alle Stellen im Innern des Bildners mit Sicherheit erreicht werden. Ein Verfahren zur Sicherung einer reinen Gärung im Essigbildner¹⁶⁹⁾ ist dadurch gekennzeichnet, daß in das automatische System der Bildner ein Reinzuchtbildner eingeschaltet wird, der teils mit der gewöhnlichen sterilen Fabrikmaische, teils mit einer besonderen Nährlösung beschickt wird, und dessen bakterienreicher Reinzuchtesig dauernd den eigentlichen Bildnern mit der Fabrikmaische zugeführt wird. Dem Verband Deutscher Essigfabrikanten¹⁷⁰⁾ ist ein Verfahren patentiert zum Vertilgen von Essigälchen in den Bildnern oder im fertigen Gärungseissig durch Chlornatrum oder Kohlensäure oder beide Stoffe. Ein A. Marktschaffel¹⁷¹⁾ patentiertes Verfahren zur Erzeugung von Essig in geschlossenen Bildnern ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Kondensation der entweichenden Dämpfe und zur regelbaren Erzeugung des für die Essigbildner notwendigen Zuges in den Abzugschächten Verstäuberdüsen angeordnet sind, denen nur die zur Herstellung der Maische erforderliche Wassermenge zugeführt wird.

[A. 89.]

¹⁶⁴⁾ Ibid. 16, 115.¹⁶⁵⁾ Ibid. 16, 277.¹⁶⁶⁾ Analyst 37, 123.¹⁶⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 23, 267.¹⁶⁸⁾ D. R. P. 253 489; Angew. Chem. 25, 2563.¹⁶⁹⁾ D. R. P. 254 708; Angew. Chem. 26, II, 146.¹⁷⁰⁾ D. R. P. 245 661; Angew. Chem. 25, 1132.¹⁷¹⁾ D. R. P. 252 150; Angew. Chem. 25, 2562.

Reduktions- und Oxydationskatalysen.

Von Dr. H. HEINRICH FRANCK.

Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker am 4. März 1918.

(Eingeg. 28./4. 1918.)

„Meine Herren! Ich habe die Ehre, Ihnen heute Abend in Zusammenhang über eine Reihe von Methoden zu berichten, die uns die wohlbekannten Operationen des Reduzierens und Oxydierens aus einem einheitlichen Prinzip zu ersetzen oder gar sie zu verbessern vermögen.“

Gemeinsam ist allen diesen Methoden die „katalytische Beschleunigung des Reaktionsverlaufs“. Die Anwendung physikalischer Anschauungen auf die Chemie hat uns ja gelehrt, chemische Umsetzungen nicht nur im Sinne einer primitiven Formelchemie auszudrücken, sondern auch auf Zeit, umgesetzte Energieformen und Quantitativität einer Reaktion zu achten. Unter einer Katalyse versteht man nun eine Geschwindigkeitsänderung, hervorgerufen durch einen „Erreger“, ohne daß dieser in einer stöchiometrisch äquivalenten Beziehung zu den umgewandelten Mengen, den sogenannten „Substraten“ der Katalyse steht. Es ist dabei nicht nötig, daß dieser Erreger oder Katalysator nur in sehr kleinen Mengen oder am Ende der Reaktion wieder unverändert vorhanden ist, sondern nur sein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und seine Unabhängigkeit von aller stöchiometrischen Formulierbarkeit charakterisieren im Ostwald-Bredig'schen Sinne den Katalysator.

Des weiteren wissen wir heute, daß die Mehrzahl der chemischen Reaktionen nicht quantitativ im Sinne einer Gleichung verlaufen müssen, sondern es stellen sich Gleichgewichtszustände zwischen den beiden Systemen links und rechts des Gleichheitszeichens ein. Da ist es nun interessant und theoretisch und praktisch oft von großer Bedeutung, daß der Katalysator, der ja natürlich auf den Gleichgewichtszustand unter gleichen Bedingungen keinen Einfluß hat, sondern nur auf die Zeit, innerhalb derer es erreicht wird, unter anderen Bedingungen auch die Reaktion im umgekehrten Sinne zu beschleunigen vermag. Ich werde an den geeigneten Stellen noch darauf zurückkommen.

Aus dem großen Gebiete katalytischer Geschwindigkeitsänderungen, das wir heute schon kennen, will ich Ihnen nur die katalytische Reduktion und Oxydation herausgreifen, denn sie hat bisher rein technisch betrachtet, die größten Erfolge gezeitigt. Sie läßt sich historisch auf die von Humphrey Davy vor beinahe 100 Jahren gemachte Beobachtung zurückführen, daß bei Gegenwart von fein verteilt Platin Wasserstoff und Sauerstoff sich sehr rasch zu Wasser vereinigen. Daran schlossen sich Versuche von Döbereiner, die als praktisches Resultat die Platin-Kugeln zur Gasanalyse und das Döbereiner'sche Feuerzeug zeigten. Er stellte auch schon fest, daß Nickel einen bedeutend schwächeren katalytischen Einfluß habe. Weiter kamen Versuche von De Wilde, Saytzeff und einigen anderen — die Entwicklung ergibt eine klare Einteilung in Hydrierungen, die

a) bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Platinmetallen,

b) bei hoher Temperatur in Gegenwart von Nickel, Kupfer usw. verlaufen.

Bevor ich jedoch auf diese Methoden im einzelnen näher eingehen möchte, erscheint es mir in diesem Kreise interessant genug, über eine katalytisch beschleunigte Vereinigung mit Wasserstoff zu berichten, die mehr in das Gebiet der anorganischen Chemie fällt: die Ammoniaksynthese aus den Elementen nach Haber und Le Rossig¹⁾.

Für die zunächst mehr theoretisch interessierende Möglichkeit, Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff zu erhalten, sprach von jeher die positive Bildungswärme des Gases, aber rein versuchstechnisch bestand die Schwierigkeit, daß die Gase bei gewöhnlicher Temperatur und Druck nicht zur Reaktion zu bringen sind, wenngleich ihr thermodynamisches Gleichgewicht ihre fast völlige Vereinigung ergab. Andererseits ist aber bei beginnender Rotglut, wo die

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 19, 53 (1913).

Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, schon durch geringe Mengen Ammoniak das thermodynamische Gleichgewicht erfüllt, und die Synthese kommt zum Stehen.

So konnte nur ein Katalysator und eine ständige Entfernung des gebildeten Ammoniaks die Synthese in das Gebiet des technisch und wirtschaftlich Erreichbaren rücken. Durch längere thermodynamische Betrachtungen und Versuche, die Haber und van Oordt anstellten, und aus der Erwägung, daß es technisch nicht nur auf die Lage des Gleichgewichts, sondern auch auf die Zeit ankomme, in der es erreicht wird, kamen Haber und Le Rossignol dahin, ein Temperaturintervall von 500–700° und einen Druck von 100–200 Atmosphären anzuwenden. Gleichzeitig erleichterten die besonderen Verhältnisse dieser Arbeitsweise bei hohem Druck die Ammoniakabscheidung analog den Erfahrungen beim Luftverflüssigungsverfahren unter fast vollständiger Regeneration der verwendeten Wärme resp. Kälte.

Die benutzte Apparatur ist in ihren Einzelheiten aus Fig. 1 ersichtlich. Das für die Synthese günstigste Gas-

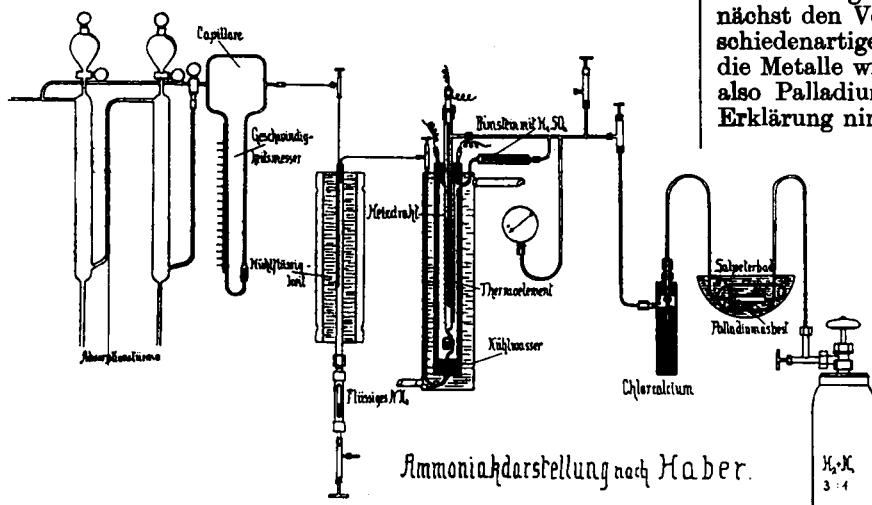


Fig. 1.

gemisch im Verhältnis Stickstoff zu Wasserstoff wie 1 : 3 befindet sich in einer Stahlbombe bei einem Versuchsanfangsdruck von 180–160 Atmosphären. Etwa vorhandene Verunreinigungen an Sauerstoff werden durch ein in Salpeter erhitztes Palladiumasbeströhrchen verbrannt, das gebildete Wasser und eventuell vorhandene Kohlensäure in einer Hochdruckwaschflasche von Chlorcalcium und Natronkalk absorbiert. Das Gas tritt durch eine kupferne Capillarleitung in den durch fließendes Wasser gekühlten Reaktionsofen. Dieser besteht aus einem äußeren druckfesten Mantel, der durch ein besonderes Hilfsdruckrohr mit der Gaszuführung in Verbindung steht. In einer Wärmeschutzmasse eingebettet, befindet sich innerhalb des Mantels ein dünnwandiges Eisenrohr, das von außen durch eine Nickelindrahtwicklung elektrisch geheizt wird. Durch ein verschiebbares Thermoelement lassen sich die Temperaturen kontrollieren. Im Innern des Eisenrohrs befindet sich ein Quarz- oder Glasrohr, das in seinem unteren verjüngten Teile die Katalysatorschicht enthält und in eine das Eisenrohr angelötete Stahlcapillare mündet, durch die die den Ofen von oben durchstreichenden Gase nach der Reaktion im Katalysatorraum wieder abziehen. Der Raum zwischen äußerem Druckmantel und dem Reaktionsrohr wird durch das schon erwähnte Hilfszuleitungsrohr auf gleichen Druck wie im Inneren des Reaktionsgefäßes gehalten, um die bei der starken Erwärmung sonst unvermeidlichen Diffusionsverluste durch die Wände des Eisenrohrs hintanzuhalten. Etwa bei Druckschwankungen ausgetretenes Ammoniak wird durch Absorption in dem mit Bimssteinstückchen und Schwefelsäure gefüllten zwischengeschalteten Zylinder verhindert, wieder in den Reaktionsraum zurück zu diffundieren und so das Bild von der Wirksamkeit des jeweiligen Katalysators zu verschieben. Das gebildete Ammoniak tritt durch eine feine Stahlcapillare in ein Kältebad und wird

verflüssigt, es kann durch einen besonderen Hahn abgelassen werden. Meistens jedoch passierte das Gas den aus der Figur leicht erkennbaren manometrischen Geschwindigkeitsmesser und trat von da in die mit konz. und verd. Schwefelsäure gefüllten Absorptionstürme. Der Gehalt an Ammoniak wurde entweder optisch mit dem Rayleighschen Gasinterferometer oder titrimetrisch bestimmt.

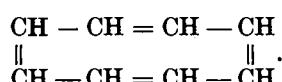
Als Katalysatoren werden zunächst Cer, dann Mangan, Wolfram und Uran benutzt, auch Eisen, Osmium und Ruthenium wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Je nach der Geschwindigkeit, mit der das Gas die Leitungen durchströmte, schwankten die Mengen an erhaltenem Ammoniak zwischen 0,5–11,0%. Genauere Angaben über diese Ausbeuten bei den einzelnen Versuchsbedingungen finden Sie in der Originalarbeit.

Ich komme nun zur katalytischen Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen. Die ersten systematischen Untersuchungen röhren von Fokin²⁾ her. Er erkannte, daß ganz allgemein okkludierter Wasserstoff schneller und bei niedriger Temperatur ungesättigte Kohlenstoffbindungen zu sättigen vermag. Er untersuchte zunächst den Verlauf der elektrolytischen Reduktion bei verschiedenartigem Kathodenmaterial und fand, daß besonders die Metalle wirksam sind, die unbeständige Hydride bilden, also Palladium, Ruthenium, Nickel, Kobalt, Kupfer. Als Erklärung nimmt er die besondere Form des in den Metallhydrenen vorhandenen aktivierten Wasserstoffs an, sein Molekül soll nach van't Hoff nur einatomig sein. Die verschiedenen Ausführungsformen der Reduktion sind nur der Stärke nach verschieden, am intensivsten wirkt die elektrolytische Reduktion, am schwächsten die Metallhydride.

Er reduzierte elektrolytisch die Leinöl- und Holzölsäure, das Ricinusöl und den Dorschlebertran. In ätherischer Lösung in Gegenwart von Palladium- oder Platin-schwarz gelang ihm die Hydrierung von Aconitsäure, Sorbinsäure Nitrobenzol, Acrolein, Zimtsäure, doch leistete die cyclische Doppelbindung des Benzolringes Widerstand.

R. Willstätter gebürt das Verdienst, aus diesen orientierenden Versuchen eine allgemein brauchbare Methode gemacht zu haben. Als Katalysator benutzt er das

Löw'sche Platin-schwarz, und es gelang ihm auf diese Weise auch die Hydrierung schwerflüchtiger Substanzen, die nach Sabatier und Senderens sich nicht hydrieren lassen. Der Hauptwert aber seiner Methode liegt darin, daß sämtliche Reduktionen sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, so daß die bei höherer Temperatur so lästig auftretenden Spaltungen und Umlagerungen vermieden werden. Daher kann man seine Methode auch sehr vorteilhaft zu Konstitutionsaufklärungen benutzen, wie er es selbst am Beispiel des Cyclooctatetraens gezeigt hat³⁾. Aus dem Pseudopelletierin, dem Alkaloid der Granatbaumwurzel, erhielt er durch mehrfache Operationen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der das nächst höhere Ringhomologe des Benzols ist:



Dieser Körper wird in Gegenwart von Platin-schwarz durch Wasserstoff rasch zum Cyclooctan hydriert. Auf die Folgerungen, die sich hieraus für die Knoevenagel-Thiele-sche Formulierung des Benzols ergeben, kann ich leider nicht eingehen. Es gelang ihm weiter, die Benzoësäure zur Hexahydrobenzoësäure und das Benzol zum Hexahydrobenzol zu hydrieren. Auch Cholesterin, Phythol und andere Körper wurden auf diese Weise gesättigt.

Im Verlaufe seiner Studien über kolloide Edelmetall-

²⁾ J. Russ. Phys.-chem. Ges. 38, 419, 855.

³⁾ Ber. 43, 1176 (1910); 44, 3423 (1911).

salzlösungen war es C. Paal gemeinsam mit C. Amberg⁴⁾ gelungen, auch die kolloiden Lösungen von Platin, Palladium und Iridium zu erhalten. Er benutzte dabei zwei Abbauprodukte des Eialbumins, die Protalbin- und die Lysalbinsäure als Schutzkolloid. Diese Lösungen zeigten eine starke Übertragbarkeit für Wasserstoff auf ungesättigte Verbindungen, und er verwandte diese Eigenschaft, um eine Reihe von Hydrierungen auszuführen⁵⁾. Fumar- und Maleinsäure wurden in Bernsteinsäure, Zimtsäure in Phenylpropiansäure usw. übergeführt. Auch reduzierte er das Ricinus- und das Olivenöl, den Lebertran, das Croton-, Lein- und Sesamöl, sowie auch tierische Fette.

Wallach⁶⁾ benutzte die Paalsche Methode vielfach bei seinen Terpenstudien und es gibt heute wohl keinen ungesättigten Körper dieses Arbeitsgebietes mehr, der nicht nach Paal oder Willstätter hydriert worden ist.

Eine wesentliche Vereinfachung der Paalschen Methode führte A. Skita⁷⁾ ein. Er ersetzte das lysalbin- resp. protalbinsäure Natrium, das ja immerhin etwas mühevoll darzustellen ist, durch Gummi arabicum und konnte so auch in alkalischer, neutraler und sogar in saurer Lösung hydrieren und benutzte für seine Versuche die folgende Apparatur: (Figur 2.)

Ein mit Wasserstandsrohr und Manometer versehener Messinghochdruckzylinder ist einseitlich mit der Wasserleitung verbunden, anderenteils ist an ihn durch eine feine Kupfercapillare das Reduktionsgefäß (im allgemeinen eine Sekt-

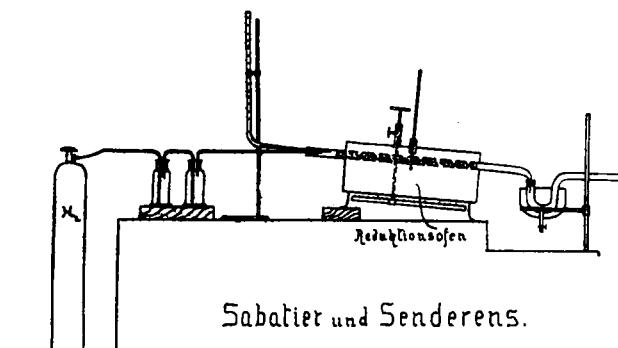


Fig. 2.

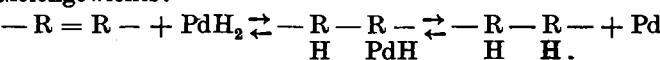
flasche) angeschlossen, das auf eine Schüttelmaschine befestigt ist. Man preßt nun den im Zylinder befindlichen Wasserstoff mit Hilfe der Wasserleitung auf den gewünschten Druck, den man am Manometer oder an einem besonders angeschlossenen Quecksilberregulator ablesen kann. Dieser Regulator besteht, wie aus der besonderen Skizze ersichtlich, aus einem äußeren weiteren Glasrohr, auf dessen unten zugeschmolzenem Boden ein inneres engeres Rohr reicht, das mit dem im Zylinder befindlichen Wasser in Verbindung steht. Das äußere Rohr ist 76 cm hoch mit Quecksilber gefüllt, und wenn nun der Wasserdruk eine Atmosphäre übersteigt, so fließt das mehr hineingeprägte Wasser durch das Quecksilber hindurch ab. Dadurch, daß man weniger hoch Quecksilber einfüllt, kann man natürlich auch auf geringere Drucke konstant einstellen.

Skita hat im Verein mit seinen Mitarbeitern, zu denen sich auch der Vortragende rechnen darf, die Methode fortlaufend verbessert und nach der neuesten, mit W. A. Meyer gemeinsamen Veröffentlichung⁸⁾ ist ihr Anwendungsbereich wohl unbeschränkt. Den Nachteil einer bei kolloiden Lösungen stets zu fürchtenden Pektisation durch den zu hydrierenden Körper selbst vermeidet er nach seiner Impfmethode dadurch, daß er eine homogene essigsäure Lösung von Platinchlorid, Gummi arabicum und dem zu hydrierenden Körper herstellt und diese dann durch eine Spur hinzugefügter, schon kolloider Palladium- oder Platinlösung „impft“ und hierauf bis zur Sättigung Wasserstoff hinein-

preßt. So ist ihm in neuester Zeit die Hydrierung des Benzols, Naphthalins, der Benzoësäure und des Pyridins gelungen, während er schon früher das Isophoron, δ-Pulegon, Mesityloxyd und Phoron hydriert hatte. Letzteres, sowie auch das α- und β-Jonon zeigten den interessanten Verlauf einer stufenweisen Hydrierung. Bei dem geringen Überdruck von einer halben Atmosphäre erhielt er aus dem Phoron das gesättigte Keton, das Valeron, während bei höherem Druck das Diisobutylcarbinol entstand. α- und β-Jonon ergaben zunächst zwei verschiedene Dihydrojonone, die bei höherem Druck in dasselbe Tetrahydrojonon übergingen.

Pharmakologisch interessante Körper wurden von Skita und dem Vortragenden⁹⁾ bei der Hydrierung der Alkaloide erhalten. Morphin ergab das schon durch Oldenbourg bekannte Dihydromorphin, Kodein nahm ebenfalls 2 H-Atome auf, Chinin gab das durch die Morgenrothschen Untersuchungen wichtig gewordene Hydrochinin, während andererseits die gemeinsam mit F. F. Nord ausgearbeitete Hydrierung der Fette und Öle bei 80–100° und einem Druck von 4–8 Atmosphären große technische Bedeutung hat.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den speziellen Chemismus der Wasserstoffübertragung durch die Platinmetalle näher zu erklären. Wieland¹⁰⁾ nimmt an, daß sich der Palladiumwasserstoff oder allgemein der Metallwasserstoff als solcher an die Doppelbindung anlagent, und daß das labile Additionsprodukt in die Dihydrosubstanz und Palladium zerfällt, das seinerseits wieder Wasserstoff aufnehmen kann. Da der Hydrierungsprozeß aus thermodynamischen Gründen (er ist in den meisten Fällen, nämlich bei Äthylenbindungen exothermisch, dagegen bei den aromatischen Doppelbindungen endothermisch) reversibel sein muß, so steht diese Metalladditionsverbindung in der Mitte folgenden Gleichgewichts:



Für die Richtigkeit dieser Theorie schien zunächst zu sprechen, daß es dem Vortragenden im Skitaschen Laboratorium gelang, eine Additionsverbindung von PdCl_2 und Iso-phoron zu isolieren¹¹⁾, jedoch blieb es trotz reger Versuche bei diesem einen Körper. Auch sprechen die Erfahrungen, die man bei der Hydrierung von Benzol, Naphthalin usw. gemacht hat, gegen die Wielandsche Theorie, und man wird vorläufig gut tun, bei der Annahme der Wasserstoffmolekülsplaltung, beim atomaren Wasserstoff zu bleiben.

Es bleibt mir noch übrig, Ihnen von der Reduktion nach Sabatier und Senderens zu sprechen¹²⁾. Die beiden Forscher fanden zuerst, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich mit Wasserstoff zu gesättigten vereinigen, wenn man ihre mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen streichen läßt. Aus Acetylen entstand zunächst Äthan, das dann allerdings weiter in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff zerfiel. Durch systematische Untersuchungen fanden sie dann heraus, daß man am günstigsten bei 170–230° arbeitet. Sie benutzten die aus der Abbildung leicht verständliche Apparatur (Fig. 3).

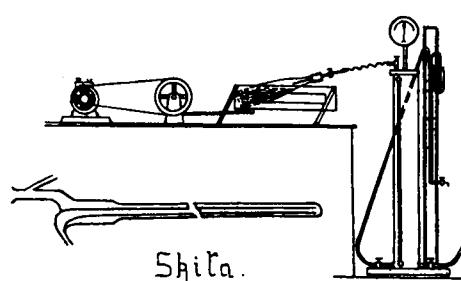


Fig. 3.

Ein 1 m langes, ca. 20 mm weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase enthält den Katalysator und wird durch

⁴⁾ Ber. 35, 2195 (1902).

⁵⁾ Ber. 41, 2273 (1908).

⁶⁾ Liebigs Ann. 381, 51.

⁷⁾ Ber. 42, 1627 (1909).

⁸⁾ Ber. 45, 3579 (1912).

Inaug. Dissertation W. A. Meyer, Karlsruhe 1912.

⁹⁾ Ber. 44, 2862 (1911).

¹⁰⁾ Ber. 45, 484 (1912).

¹¹⁾ Ber. 45, 3580 (1912).

¹²⁾ Compt. rend. 124, 616, 1358.

einen elektrischen oder einen gewöhnlichen Schießofen geheizt. Man leitet nun die Dämpfe des zu hydrierenden Körpers, den man aus einer Bürette einfach eintropft oder in einem besonderen Gefäß erst verdampft, mit einem Überschuß von Wasserstoff langsam über den Katalysator und kondensiert die Reduktionsprodukte in einer gut gekühlten Vorlage.

Den Katalysator stellt man am einfachsten dar, indem man Nickelnitrat oder mit Nickelnitrat getränktes Ton-scherben bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe in einem offenen Tiegel glüht und sie dann bei 320—350° so lange in einem Wasserstoffstrom erhitzt, bis sich keine Wassertropfen mehr am kalten Teile des Rohres abscheiden. Nach einem der Firma C. u. G. Müller erteilten Patent soll man einen bedeutend wirksameren Katalysator bekommen, wenn man nicht langsam im Wasserstoffstrom erkalten läßt, sondern die entstandenen Metallhydrüre noch im Kohlensäurestrom glüht, bis nur wasserstofffreies, fein verteiltes Metall zurückbleibt. Ein solcher Art hergestellter Nickelkatalysator soll die Reaktionsbeschleunigungsfähigkeit von Palladium erhalten.

Die wichtigsten Hydrierungen, die S abat i e r und seine Schüler nach dieser Methode ausführten, waren die Reduktion der aromatischen Körper zu den entsprechenden hydroaromatischen Verbindungen und die Hydrierungen der Terpene. Sie haben dann im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen fast alle Gruppen organischer Verbindungen hydriert und sind dabei auf allerlei interessante Umlagerungen und Zersetzungsgestossen. Es würde zu weit führen, wollte ich auf alle diese Arbeiten näher eingehen.

Der Nachteil der Methode besteht darin, daß einmal bei den hohen angewandten Temperaturen immer Umlagerungen usw. eintreten, so daß man fast immer ein durch Nebenprodukte verunreinigtes Präparat erhält, und daß bei den meisten Reduktionen von einer gewissen Temperaturgrenze ab die Reaktion auch umgekehrt verläuft, und Dehydrogenisation eintritt.

Ähnliche Erscheinungen treten zum Teil auch bei den I p a t i e w s c h e n Reduktionskatalysen und bei den Versuchen von Z e l i n s k y auf. I p a t i e w arbeitet bei hohen Drucken und hohen Temperaturen und benutzt als Katalysatoren die Metalloxyde. Er ist der Ansicht, daß nicht das Metall der wirksamste Katalysator ist, sondern seine Sauerstoffverbindung. Zwar wird Nickeloxyd zu Nickel hydriert, aber aus dem stets vorhandenen und nach seinen Untersuchungen zur Reduktion notwendigen Wasser regeneriert das Oxyd immer wieder und vermag so die Reaktion zu beschleunigen. Interessant ist, daß I p a t i e w an speziellen Versuchen erwiesen hat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Benzolhydrierung bei Gegenwart von Nickeloxyd bedeutend größer ist als bei Gegenwart von Nickelmetall. Daher verwirft er auch die O s t w a l d s c h e Katalysatordefinition und sieht in ihm eine Substanz, die Wärmeenergie in chemische umsetzt.

Es würde zu weit führen, wollte ich auf die Untersuchungen von E i j k m a n n , E n k l a a r , S c h m i d t und E r d m a n n noch eingehen. Wesentliches Neues im Prinzip der Hydrogenisation ist durch diese Arbeiten nicht zutage gefördert worden, wenn auch einiges technisch Interessante dabei gefunden wurde, wie z. B. der Cedford-Gasprozeß von E. E r d m a n n und F. B e d f o r d .

So umfangreich und zahlreich die Arbeiten über Reduktionskatalysen sind, so wenig ist bisher auf dem Gebiete der Oxydationskatalyse erreicht. Bekanntlich wirkt Osmiumtetroxyd auf Fett schwärzend ein, und man benutzt diese Reaktion in der Mikroskopie. Man hat nun gefunden, daß das dabei entstehende Osmiumdioxyd Sauerstoffanlagerungen zu katalysieren vermag. K. A. H o f f m a n n oxydierte auf diese Weise Alkohol in 3—4 Stunden zu Essigsäure und Aldehyd, eine Reaktion, die ja nichts besonderes Auffälliges an sich hat. Interessanter aber ist, daß ihm auch die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon in Eisessiglösung bei Gegenwart von Osmiumdioxyd in einer Sauerstoffatmosphäre gelang. Wenn ich zum Schluß noch erwähne, daß O. H a u s e r eine Geschwindigkeitsbeeinflussung der Sauerstoffübertragung durch Mg-Ionen beobachtet hat, so bin ich am Ende dessen, was ich Ihnen heute Abend mitteilen wollte. [A. 92.]

Über Ricinusölsäure.¹⁾

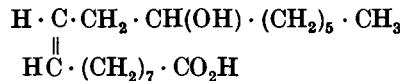
Von B. Rassow, Leipzig.

(Nach Versuchen von Dr. J. Rubinsky.)

(Eingeg. 5./4. 1913.)

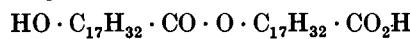
I.

Ricinusölsäure, der man nach Goldsobel²⁾ am besten die Formel

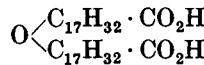


zuerteilt, zeigt beim Aufbewahren und Erwärmung eine starke Neigung zur intramolekularen Veresterung, die für diese Säure und ihre Analogen charakteristisch ist. Die Acidität der Produkte geht dabei stark herunter, umso mehr je länger man die Erhitzung fortsetzt.

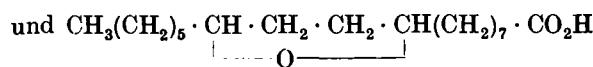
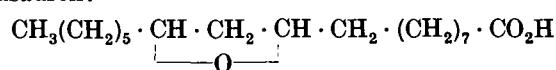
Über die Natur der so aus Ricinusölsäure gewonnenen Produkte, die man gewöhnlich als „Polyricinusölsäuren“ bezeichnet, herrschen sehr verschiedene Meinungen. H. Meyer³⁾ beschreibt diese Veränderung, ohne über das Wesen der neuen Produkte etwas zu äußern. P. Juillard⁴⁾ und Scheurer-Kestner⁵⁾ halten das Erhitzungsprodukt für „Diricinusölsäure“, die Juillard als eine Verbindung von der Formel



anspricht, während Scheurer-Kestner sie als Äthersäure von der Formel



bezeichnet. Adolf Grün⁶⁾ hat Ricinusölsäure mit konz. Schwefelsäure behandelt und dabei Ricinolschwefelsäure, Dioxystearinsäure und deren Esteranhydrid erhalten. Juillard und Scheurer-Kestner erhielten bei der gleichen Reaktion daneben eine zweibasische Diricinusölsäure und höhermolekulare Säuren. Chonowsky⁷⁾ spricht das so erhaltene Produkt als ein Gemisch von Glycidssäuren:



an.

Die Umwandlung der Ricinusölsäure und die Erkennung der dabei entstehenden Produkte hat in mehreren Beziehungen technisches Interesse. Einerseits sind diese Substanzen Bestandteile des Türkischrotöles und ähnlicher Präparate, wie der Monopolseife und der Isoseife, andererseits wäre es denkbar, daß man durch Erhitzen von Ricinusölsäure schließlich zu vollständig neutralen Produkten käme, die bei dem niedrigen Preise der Ricinusölsäure als Schmiermittel hätten Verwendung finden können. Ich habe es daher mit Dr. Rubinsky unternommen, die Erhitzungsvorgänge der Säure für sich allein und bei Gegenwart von Katalysatoren zu untersuchen, um Aufklärung über die Natur der Produkte zu bekommen; vor allem auch darüber, ob es möglich sei, die Umwandlung bis zur Bildung vollkommen neutraler Produkte zu treiben.

Die Untersuchung der Produkte stieß aber auf sehr große Schwierigkeiten. Ricinusölsäure selber ist zwar flüssig, sie liefert aber eine ganze Zahl von wohlkristallisierten Salzen, die ihre Abscheidung und Trennung ermöglichen.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf dem 8. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Neu-York, 1912. Wegen der experimentellen Einzelheiten sei auf die Dissertation von J. Rubinsky, Leipzig 1912, verwiesen.

²⁾ Ber. 27, 3121.

³⁾ Beilstein, I. Erg. Bd. S. 613.

⁴⁾ Bll. Soc. Chim. [3] 11, 280.

⁵⁾ Compt. rend. 113, 201.

⁶⁾ Ber. 39, 4400.

⁷⁾ Ber. 42, 3339.