

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 257—264

Aufsatzteil

19. August 1919

## Technische Fetthärtung mit Nickel als Katalysator<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. L. UBBELOHDE und Dr. TH. SVANOE.

(Diese Arbeit wurde im Wintersemester 1914/1915 und Sommersemester 1915 ausgeführt, aber wegen der Kriegsverhältnisse erst jetzt veröffentlicht.)

(Eingeg. 9./5. 1919.)

Die Industrie der Fetthärtung entwickelte sich nicht so rasch, wie man es nach der Entdeckung der Reduktionsmöglichkeiten der Ölsäure hätte annehmen können, und das Problem der Fetthärtung war vor wenigen Jahren praktisch noch ungelöst. Die alten Reduktionsverfahren waren für den Zweck nicht verwendbar, denn sie lieferten entweder schlechte Ausbeuten oder waren zu kostspielig. Auch die am Ende des vorigen Jahrhunderts aufgetauchten Versuche der direkten Hydrierung durch elektrolytische Methoden haben sich in Anbetracht des verhältnismäßig billigen Endproduktes sowie der teuren Apparate nicht einführen können. Die entscheidende Wendung trat mit der Einführung der katalytischen Reduktionsmethoden ein, die aber erst in den letzten Jahren zu technischer Bedeutung gelangten.

Die vorliegende Arbeit behandelt die modernen technischen Fetthärtungsverfahren, über die bisher keine systematischen Vergleiche bekannt geworden sind.

Sabatier und Senderens<sup>2)</sup> ist es gelungen, doppelte und dreifache Bindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und anderer organischer Verbindungen dadurch aufzuheben, daß sie Wasserstoff gemeinschaftlich mit dem Dampf der organischen Verbindungen bei höherer Temperatur über frisch reduziertes Metall leiteten<sup>3)</sup>. Hierbei haben sie die Metalle Nickel, Kupfer, Kobalt, Eisen und Platin verwendet, von denen Nickel am weitaus geeignetsten ist.

Die Sabatiersche Reduktionsmethode ist zuerst von Normann auf Fette übertragen worden. Auf Grund von Normanns Laboratoriumsversuchen erhielt die Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik Leprince & Siveke das deutsche Patent Nr. 141 029 (1902) und das englische Patent Nr. 1515 (1903) auf ein Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren und deren Glyceride in gesättigte Verbindungen. Das Verfahren blieb mehrere Jahre ohne technische Anwendung, und erst nach vielen Versuchen gelang die Hydrierung größerer Öl- und Fettmengen in Herford und dann bei Crosfield & Sons in Warrington (England), welche auch die erwähnten Patente erworben hatten. Seit einigen Jahren ist das Verfahren zu großer Bedeutung für die Öl- und Fettindustrie gelangt.

In den letzten Jahren behandeln zahlreiche Patente die Fetthärtung auf ähnlicher Grundlage wie Normann, zum Teil mit gutem Erfolg. Die meisten dieser Patente kann man einer von zwei Gruppen zurechnen, deren erste hauptsächlich Vorrichtungen für die mechanische Mischung der drei Bestandteile Öl, Katalysator und Wasserstoff behandelt, während die zweite sich mit der Herstellung der Katalysatoren beschäftigt.

Hydrierung tritt nur an den Stellen ein, wo die drei Stoffe Öl, Katalysator und Wasserstoff zusammentreffen. Sobald man diese mischt, wird der feste Katalysator von dem Öl benetzt und infolgedessen von ihm umhüllt. Der für die Reaktion nötige Wasserstoff kann also nur noch dadurch an die Berührungsstelle von Öl und Katalysator gebracht werden, daß er sich in Öl löst und mit diesem durch Strömung des Öles an die Stelle der Berührung von Öl und Katalysator bewegt wird. Je geringer die Löslichkeit von Wasserstoff in Öl ist, um so wichtiger muß es sein, daß bei dem Prozeß eine möglichst große Oberfläche zwischen Öl und Wasserstoff vorhanden ist, und die Oberfläche so oft wie möglich erneuert wird.

Um einen Anhalt für die Größe der Löslichkeit zu haben, wurden Löslichkeitsversuche ausgeführt, die zeigten, daß diese in der Tat

klein ist; sie beträgt bei Cottonöl und Tran bei 100° etwa 4 Vol.-%, bei 180° etwa 5,5 Vol.-%<sup>4)</sup>.

Faßt man nun die physikalischen Möglichkeiten der Mischung von Wasserstoff, Öl und Katalysator ins Auge, so gibt es deren drei:

1. kann man den Katalysator in Öl suspendieren und durch diese Suspension Wasserstoff in Blasen hindurchtreiben. Wasserstoff und Öl berühren sich dann an der Oberfläche der Blase, und die Wasserstoff-Öllösung wird durch Rühren an den Katalysator gebracht;

2. kann man den Katalysator in Öl suspendieren und diese Suspension in einer Wasserstoffatmosphäre in Tropfen auflösen. Wasserstoff und Öl berühren sich in diesem Falle an der Oberfläche der Öltropfen;

3. kann man den Katalysator feststehend anordnen und ihn mit Öl tränken oder das Öl über ihn hinwegrieseln lassen und dies in einem Raum, der mit Wasserstoff gefüllt ist. Öl und Wasserstoff berühren sich hierbei an der dem Katalysator entgegengesetzten Oberfläche des Öles.

Drei Verfahren, nämlich die von Normann<sup>5)</sup>, Wilbuschewitsch<sup>6)</sup> und Erdmann<sup>7)</sup> zeigen je eines der oben angeführten Merkmale und sollen deshalb in bezug auf ihren Wirkungsgrad miteinander verglichen werden, da es für die Wissenschaft und Technik wichtig zu sein schien, Klarheit über die Leistungsfähigkeit der drei grundsätzlich verschiedenen Verfahren zu gewinnen.

Alle anderen zahlreichen Vorschläge lassen sich mehr oder weniger auf die drei genannten Verfahren zurückführen.

### Vergleichende Versuche über die Verfahren von Normann, Wilbuschewitsch und Erdmann.

Das Verfahren von Normann, D. R. P. 141 029.

In dieser für die katalytische Fettreduktion überhaupt grundlegenden Patentschrift ist der wesentliche Wortlaut (von Zeile 45 der Patentschrift an) folgender:

„Gibt man z. B. feines Nickelpulver, durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten, zu chemisch reiner Ölsäure, erwärmt im Ölbad und leitet einen kräftigen Strom von Wasserstoffgas längere Zeit hindurch, so wird die Ölsäure bei genügend langer Einwirkung vollständig in Stearinsäure übergeführt. Die Menge des zugesetzten Nickels und die Höhe der Temperatur sind unwesentlich und beeinflussen höchstens die Dauer des Prozesses. Die Reaktion verläuft, abgesehen von der Bildung geringer Mengen Nickelseife, die sich mit verdünnten Mineralsäuren leicht zerlegen läßt, ohne Nebenreaktion. Dasselbe Nickel kann wiederholt gebraucht werden...

Ebenso wie die freien Fettsäuren verhalten sich auch deren in der Natur vorkommende Glyceride, die Fette und Öle...

Das Charakteristische des heute in großem Maßstabe angewandten Verfahrens liegt also darin, daß der Katalysator im Öl suspendiert wird, und durch diese Suspension Wasserstoffblasen hindurchgeleitet werden. Die Berührung zwischen dem mit Katalysator vermischten Öl und dem Wasserstoff findet also an der Oberfläche der Gasblasen statt.

Das Verfahren von Wilbuschewitsch, Patentanmeldung W. 36 294/IV d. B.

Die Patentanmeldung enthält folgende Darstellung:

„Das Verfahren besteht darin, daß der zu behandelnde Stoff mit dem Katalysator aufs innigste gemischt und in dieser Mischung in fein zerstäubtem Zustande in Autoklaven unter Druck Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gase entgegengeführt wird, wobei gleichzeitig eine stetige Durchwirbelung der Massen eintritt. Da hierdurch eine außerordentlich innige Berührung des Wasserstoffs mit der feinverteilten Mischung aus Fett und Katalysator

<sup>1)</sup> Vgl. Inaug. Diss. Svanoe, Karlsruhe 1916.

<sup>2)</sup> Sabatier und Senderens, Chem. Zentralbl. 1897, 1, 801, 1897, 2, 257, 1899, 1, 1270, 1900, 2, 167, 168, 312, 465; Ann. Chim. Phys. (8), IV, 319 [1905]; Ber. 44, 1984 [1911].

<sup>3)</sup> D. R. P. 139 457 vom Jahre 1901.

<sup>4)</sup> Näheres siehe in der Inaug.-Dissert. Svanoe, Karlsruhe 1916.

<sup>5)</sup> D. R. P. 141 029/1902.

<sup>6)</sup> Franz. Pat. 426 343/1910. Engl. Pat. 30 014/1910 D. P. A. (W) 36 294, 37 440/1912.

<sup>7)</sup> D. R. P. 211 669/1907.

erreicht wird, ist zur Umwandlung der Fette nur eine verhältnismäßig niedrige Temperatur erforderlich. Das Verfahren geht im Kreislaufbetrieb vor sich, indem der Katalysator und der nicht aufgenommene Wasserstoff immer wieder von neuem verwendet werden.“

Das Charakteristische dieses technisch ebenfalls in großem Maßstabe durchgeführten Verfahrens liegt darin, daß die Berührung zwischen dem mit Katalysator vermischten Öl und dem Wasserstoff an der Oberfläche der Öltropfen stattfindet, im Gegensatz zu dem Normannschen Verfahren, wo die Oberfläche der Gasblasen die Berührung vermittelt.

Das Verfahren von Erdmann, D. R. P. 211 669.

Erdmann schlug ein Verfahren vor, bei dem die flüssigen Fettsäuren oder die Fette selbst in feinen Tropfen zusammen mit überschüssigem Wasserstoff dem auf große Oberfläche verteilten und erhitzten Nickel zugeführt werden. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß ein heizbares, zylindrisches Gefäß mit Nickel-Bimsstein gefüllt wird oder mit nickelhaltigen, porösen Tonkugeln usw., auf deren Oberfläche sich frisch reduziertes Nickel in feiner Verteilung befindet. Von unten her läßt man Wasserstoff in den heißen Zylinder eintreten, während von oben die zu reduzierende Flüssigkeit in feinen Tropfen, am besten durch eine Düse mittels Wasserstoff zerstäubt, eingeführt wird. Die Flüssigkeit nimmt hierbei Wasserstoff auf und sammelt sich schließlich in geschmolzenem, mehr oder weniger hydriertem Zustande im unteren Teil des Zylinders, wo sie kontinuierlich abgezogen wird, so daß der Prozeß ohne Unterbrechung fortgehen kann, solange das Nickel seine Wirksamkeit behält. Die Reaktionstemperatur kann nach dem Erfinder innerhalb weiter Grenzen schwanken. Am günstigsten sollen sich die Temperaturen bis 200° erwiesen haben.

Die Berührung des Wasserstoffs mit dem Öl geht an der Oberfläche des auf dem Nickelbimsstein langsam in dünner Haut herabfließenden Öles vor sich. Darin liegt das Charakteristische dieses Verfahrens; nicht etwa in dem Versprühen des Öles mit Wasserstoff in feinen Tropfen, denn in diesen Tropfen ist noch kein Katalysator zugegen, also auch keine nennenswerte Reaktion zu erwarten. Sobald aber die Öltropfen den auf Bimsstein oder Tonkugeln verteilten Katalysator erreichen, verlieren sie ihre Form und gehen in eine den Katalysator bedeckende Ölhaut über.

#### Ausführung der praktischen Versuche.

Zur Vergleichung des Effekts der drei Verfahren wurden die im folgenden beschriebenen Apparate gebaut:

Der Normannsche Apparat. Dieser (vgl. Fig. 1) besteht aus einem kupfernen Becher *B*, der oben mit dem Deckel *D* ver-

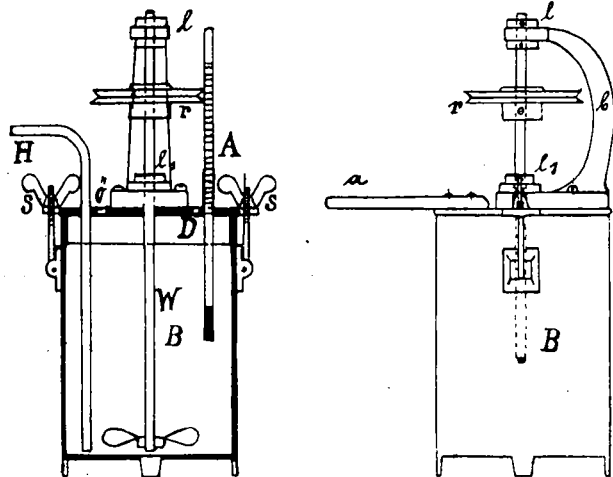


Fig. 1. Normannscher Apparat.  
Inhalt  $\frac{1}{2}$  l.

geschlossen ist. Auf letzterem steht der Lagerbock *b*, in dem mittels zweier Lager *l* und *l*<sub>1</sub> die vertikale Welle *w* angebracht ist, die am unteren Ende eine Rührschraube und zwischen den beiden Lagern die Schnurscheibe *r* trägt. Durch den Deckel hindurch ragt bis nahe auf den Boden des Bechers das Rohr *H* für die Zuführung von Wasserstoff, dessen Überschuss zwischen Deckel und Becher

entweichen kann. An dem Deckel ist noch eine Hülse *A* für das Thermometer und eine weitere nicht gezeichnete Hülse zur Aufnahme eines Thermoregulators angebracht. Eine kleine Öffnung *ö* diente zum Einsetzen des Einfülltrichters und zur Probenahme und war während der übrigen Zeit durch einen Kork lose verschlossen. Mittels der Stange *a* wurde der Deckel an einem Stativ fest montiert. Der Becher *B* dagegen konnte mit Hilfe zweier umlegbarer Flügelschrauben *S* leicht von dem Deckel abgenommen werden.

Das zu reduzierende Öl (150 g) wurde zunächst in dem Apparat auf die Versuchstemperatur gebracht und dann der Katalysator hinzugefügt. Während des Anwärmens wurde bereits ein schwacher Strom von Wasserstoff, etwa 4–6 l pro Stunde, durch den Apparat geleitet, um die Luft zu verdrängen. Dabei wurde das Rührwerk ganz langsam in Bewegung gehalten, um eine gewisse Übereinstimmung mit den Versuchen in dem Wilbuschewitschschen Apparat zu erhalten, bei dem auch die Fettmasse während des Anwärmens in Bewegung gehalten werden mußte.

Während des eigentlichen Versuchs wurden ungefähr 50 l Wasserstoff in der Stunde durch den Apparat geleitet, die mit einem geeichten Capillargasmesser<sup>9)</sup> gemessen wurden.

Nach Ablauf von 5, 15, 30 und 60 Minuten nach Beginn des Versuchs wurde mit Hilfe einer Pipette je eine Probe entnommen und die Temperatur notiert.

#### Der Wilbuschewitschsche Apparat (Fig. 2).

Dieser besteht aus einem eisernen Autoklaven *A*, der mit einem von Heißdampf durchströmten Dampfmantel umgeben ist. Eine Zentrifugalpumpe *B*, welche mittels der Riemenscheibe *C* von

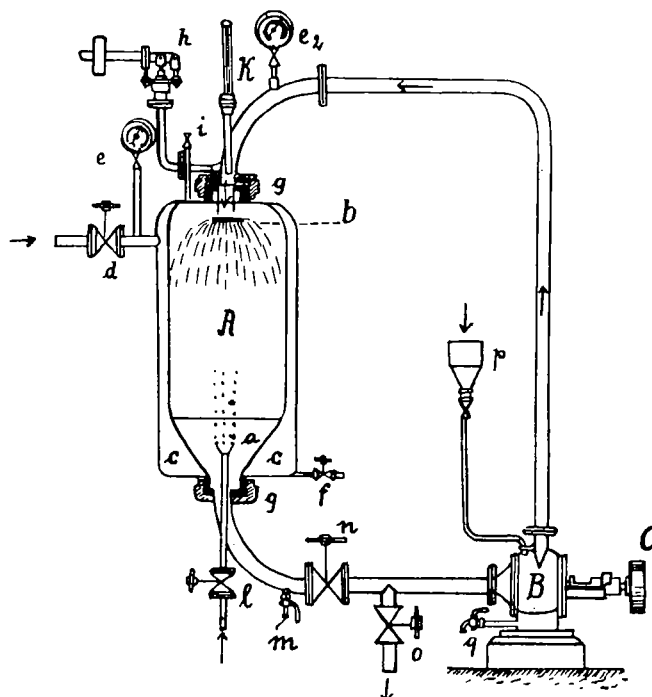


Fig. 2. Wilbuschewitschscher Apparat.  
Inhalt 20 l.

einem Elektromotor getrieben wurde, pumpt das mit Katalysator gemischte Öl in der Richtung der Pfeile unten aus dem Autoklaven heraus und spritzt es durch die Düse *b* von oben in den Autoklaven hinein. Durch das Ventil *l* wird Wasserstoff zugeleitet, der durch die Düse *a* von unten in den Autoklaven eintritt. Der Druck des Wasserstoffs im Apparat (bis 8 Atm.) wird mit dem Manometer *e*<sub>2</sub> und die Temperatur mit dem Thermometer *K* festgestellt. Durch den Trichter *p* wird Öl und Katalysator in den Apparat gefüllt, durch den Hahn *m* werden Proben entnommen, und durch das Ventil *o* und den Hahn *q* wird der Apparat völlig entleert. *h* ist ein Sicherheitsventil und *i* ein Ventil zum Ablassen des Wasserstoffs, *d* ist die Zuführungsleitung für den Heißdampf und *f* dessen Ableitung, *e* ist das Manometer zum Messen des Heißdampfdruckes. — Der Autoklav war durch Kieselgurpackungen *c* gegen Wärmeverluste gut geschützt.

<sup>9)</sup> Verfertiger C. Desaga, Heidelberg.

Bei den Versuchen wurde zunächst etwa  $\frac{1}{3}$  des Apparates mit Öl gefüllt und die Zirkulationspumpe in Bewegung gesetzt. Sodann wurde mit Dampf von 6—8 Atmosphären so lange geheizt, bis das Thermometer die Temperatur von 120° zeigte. Die Zirkulationspumpe mußte in Bewegung sein, weil der Heizmantel nur den Autoklaven umhüllt, die übrigen Teile des Apparats jedoch durch das durchgelcitete Öl angewärmt werden mußten. Da das Anheizen des Versuchsapparats wegen der großen Metallmassen relativ lange dauerte, lag die Gefahr vor, das Öl durch die lange Erwärmung zu verderben. Deshalb wurde das beim Anheizen benutzte Öl vor dem Versuch abgelassen und durch anderes Öl ersetzt, welches vorher rasch in einem Kochtopf über Gasflammen auf die Temperatur von etwa 120° gebracht war. Gleichzeitig mit dem Öl (6 kg) wurde auch der Katalysator durch den Trichter eingefüllt. Nunmehr wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 1,5 Atmosphären eingeleitet und gleich wieder aus dem Hahn i abgelassen, was dreimal hintereinander wiederholt wurde, um die Luft aus dem Apparat zu entfernen. Während dieser Zeit fiel die Temperatur etwas. Sobald sie wieder auf 120° gestiegen war, wurde der Wasserstoffdruck auf die jeweils für den Versuch bestimmte Höhe gebracht und diese Zeit als Beginn des Versuchs notiert.

Jeweils nach 5, 15, 30 und 60 Minuten, bisweilen auch nach 120 Minuten, wurde eine Probe entnommen, sowie die Temperatur und der Wasserstoffdruck abgelesen. Während der Versuche stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme, und zwar war die erreichte Höhe verschieden, weil sie naturgemäß von der Geschwindigkeit der Reaktion abhängt, die ihrerseits wieder durch die Katalysatormenge, die Temperatur und den Wasserstoffdruck beeinflusst wurde.

### Der Erdmannsche Apparat (Fig. 3).

Der Apparat bestand aus dem Stativ *S* mit dem Ölbad *ö*, in welchem sich das Reduktionsgefäß *a* aus Aluminium befand. *a* war mit dem Katalysator gefüllt, der auf einer durchlöchernten Kupfer-

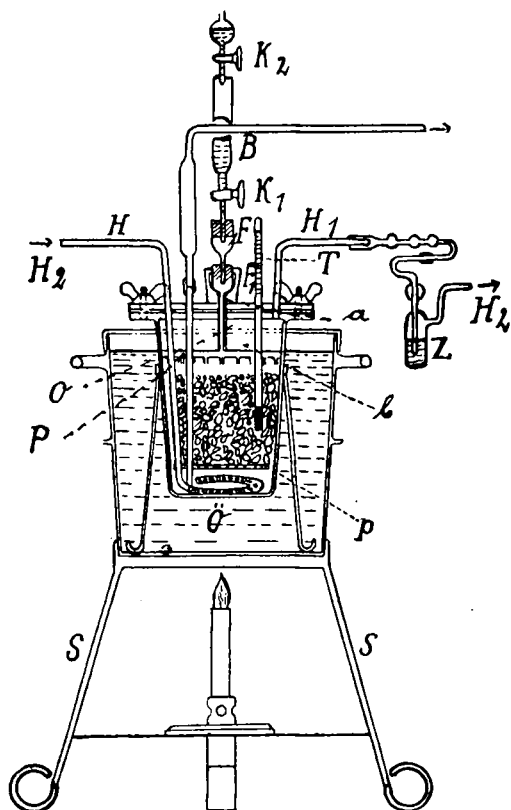


Fig. 3. Erdmannscher Apparat.  
Inhalt 2 l.

platte  $p$  lag. Das Gefäß  $a$  war mit einem Deckel verschlossen, an welchem folgende Röhren befestigt waren: Wasserstoffeinleitungsrohr und -ableitungsrohr  $H$  und  $H_1$ , ein Rohr zur Probeentnahme  $P$ , das bis nahe an den Boden reichte, ferner Thermometerrohr  $T$ .

Das Öl wurde folgendermaßen zugeführt: Gemessene Mengen des Öls wurden in den Tropftrichter  $K_2$  eingefüllt und von hier in die Bürette  $B$  geleitet, von wo sie durch den Hahn  $K_1$  in den gläsernen Vorstoß  $F$  tropften und von da in den metallenen Vorstoß  $F_1$  gelang-

ten. Dieser war verschraubt mit dem oberen Ansatzrohr  $o$  der Brause  $b$ , die fast den ganzen Querschnitt des Gefäßes  $a$  ausfüllte. Mit dem Hahn  $K_1$  wurde die Tropfgeschwindigkeit reguliert, die durch den gläsernen Vorstoß beobachtet werden konnte. Der Hahn  $K_2$  wurde so gestellt, daß das Niveau in  $B$  konstant blieb, weil nur unter solchen Umständen die Tropfgeschwindigkeit in  $F$  hinlänglich konstant zu halten war.

Im Deckel befand sich noch eine in der Zeichnung nicht angegebene größere Öffnung, die zum Einfüllen des Katalysators diente; sie wurde mit einem Glasstopfen verschlossen und mit Asbest und Natronwasserglas gedichtet. Das zur Probenahme dienende Rohr *P* war mit einer Pipette von etwa 150 g Inhalt verbunden, die wieder mit der Saugpumpe in Verbindung stand. Auf diese Weise konnte man ganz bequem das Reaktionsprodukt aus dem Apparat entfernen. Um kontrollieren zu können, daß keine Luft in den Apparat eindrang, war *H*<sub>2</sub> mit einem Blasenähler (z) verbunden.

### Vorbereitung des Apparates.

a) Reduktion des Katalysators. Der Apparat wurde mit 788 g Katalysator nach Erdmann gefüllt. Dieser bestand aus erbsengroßen Bimssteinstückchen, welche mit 3% Nickeloxyd imprägniert waren<sup>9)</sup>. Der Katalysator mußte daher im Apparat selbst erst reduziert werden, was bei einer Temperatur von 280—290° in einem Wasserstoffstrom von 120 Liter/Stunde geschah.

b) Sättigung des Katalysators mit Tran. Nach Beendigung der Reduktion wurde Tran eingefüllt, und die Geschwindigkeit des Zuflusses so eingestellt, daß ungefähr 80 g Tran in der Stunde in den Apparat gelangten. Die Geschwindigkeit des Tran-zuflusses wurde durch Zählen der Tropfen berechnet, deren Gewicht vorher ermittelt worden war. Nachdem so 300 g in den Apparat eingeführt waren, gelangten die ersten Tropfen Öl auf den Boden. Zum Tränken von 788 g Katalysator, die der Apparat faßte, waren also etwa 300 g Tran nötig gewesen.

Die Wasserstoffgeschwindigkeit betrug jetzt wie auch später immer 50 Liter/Stunde.

c) Reduktionsversuche. Die Versuche wurden bei 170° mit 150 g Öl/Stunde und mit 50 Liter Wasserstoff/Std. 62 Stunden lang durchgeführt. Die Proben wurden stündlich, durch Abhebern der ganzen in einer Stunde durchgeflossenen Menge von 150 g Öl entnommen.

### Versuchsmaterial.

Öle. Die Versuche wurden mit Cottonöl und Tran ausgeführt, die heute hauptsächlich für die Fetthärtung in Betracht kommen.

Cottonöl. Das Öl war klar. Die chemische und physikalische Untersuchung ergab, daß unverfälschtes Cottonöl vorlag. Seine Jodzahl war 106, die Lichtbrechung im Butterrefraktometer bei 50° 53,3 Skalenteile.

Tran. Zwei verschiedene Lieferungen Tran (Waltran) guter Qualität standen zur Verfügung.

Die chemische und physikalische Untersuchung ergab, daß reine Trane vorlagen. Tran I hatte die Jodzahl 126, Lichtbrechung im Butterrefraktometer bei 50° 55,2 Skalenteile, Tran II hatte die Jodzahl 131, Lichtbrechung im Butterrefraktometer bei 50° 57,0 Skalenteile.

Trotz des Unterschieds in der Jodzahl verhielten sich die Trane beim Hydrieren sehr ähnlich. Die Hydrierungskurven (Kurvventafel 1), verlaufen für beide Trane parallel, und zwar in einem Abstände von etwa 5 Einheiten der Jodzahl, also dem Unterschied, den die beiden Trane von vornherein gegeneinander aufweisen.

**Katalysatoren.** An Katalysatoren kamen zur Anwendung:

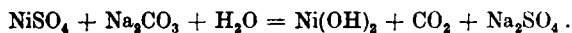
1. Katalysator „Germania“ (mit Kieselgur).
2. Katalysator „Wilbuschewitsch“ (mit Kieselgur).
3. Katalysator aus reinem Nickel nach N o r m a n n (D. R. P. Nr. 141 029).
4. Katalysator nach E r d m a n n, mit Bimsstein (D. R. P. Nr. 211 669).

Germania-Katalysator.

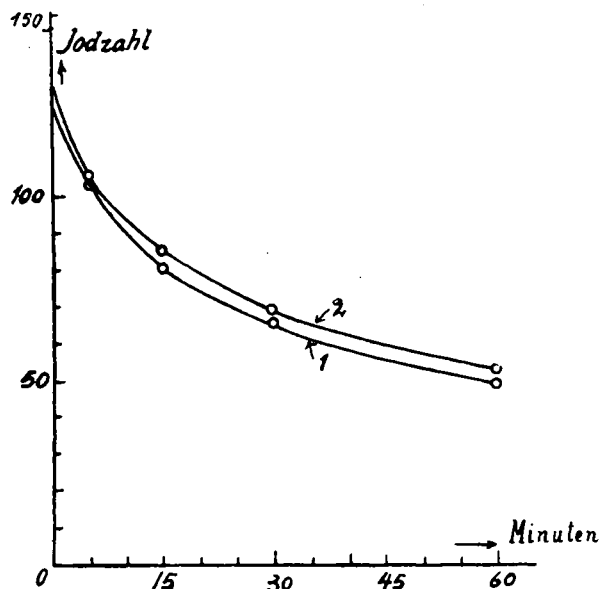
Der freundlicherweise von den Germania-Ölwerken in Emmerich am Rhein zur Verfügung gestellte Katalysator war ein dunkelbraunes, lockeres Pulver, das in dicht verschlossenen Flaschen unter Kohlensäure aufbewahrt wurde. Der Katalysator enthielt 15% Nickel, der Rest war Kieselgur; er wurde in Emmerich folgen-

<sup>9)</sup> Vgl. S. 258.

dermaßen hergestellt: Eine abgewogene Menge Kieselgur wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt, Nickelsulfat zugesetzt, etwas angewärmt und umgerührt, um das Sulfat im Wasser aufzulösen. Danach wurde die berechnete Menge Soda trocken in Pulverform oder auch in konzentrierter Lösung zugegeben, gut vermischt und aufgekocht. Beim Aufkochen schäumte die Masse sehr stark infolge Entweichen von Kohlendioxyd.



Das Kochen hat jedoch weniger den Zweck, die Kohlensäure auszutreiben, als vielmehr Nickelhydroxyd, welches sich kolloidal löst, vollständig auszufällen. Es wurde dann sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen, und zwar so lange, bis keine Reaktion mit Bariumchlorid mehr im Waschwasser vorhanden war. Der Kata-



Tafel 1. Vergleichung von Tran I mit Tran II.  
Normannsch Apparat.

Germania-Katalysator; 0,3 % Ni-Temperatur = 170°.  
Tourenzahl = 8200. —  $\text{H}_2$ -Menge = 50 l/Std.

lysatoren wurde dann getrocknet und unter Durchleiten von überschüssigem Wasserstoff bei einer Temperatur von 300–450° in einem Röstofen (Tellerofen) mit Rührwerk reduziert und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, wonach der Katalysator zum Gebrauch fertig war.

Bei unseren Versuchen wurde Katalysator von zwei Herstellungen verwendet. Beide Katalysatoren wurden analysiert, und bei Vergleichsversuchen zeigte sich, daß obwohl der eine (2) etwas mehr Nickel enthielt (15,1%) als der andere (1) (14,9%), jener doch etwas schlechter wirkte. Wahrscheinlich hängt dies mit der Verteilung des Nickels zusammen (siehe die nachstehende Kurventafel 2).

Der Katalysator zweiter Herstellung wurde in kleine Fläschchen abgefüllt, welche vorher mit Kohlensäure gefüllt waren. Für jeden Tag wurde ein neues Fläschchen zu den Versuchen verwendet. Nach dem Abwiegen wurde der Katalysator sofort in Öl geschüttet.

#### Wilbuschewitschscher Katalysator (Wilb.-Kat.).

Der freundlicherweise von den Bremen-Besigheimer Ölfabriken in Bremen zur Verfügung gestellte Katalysator stellte eine schwarze, ziemlich dickflüssige Masse dar und war gemäß der Patentanmeldung 37 440 hergestellt. Die Darstellungsweise ist dem Germania-Katalysator ganz ähnlich, nur wird das frisch hergestellte Pulver gleich in Öl gegossen, um dadurch vor der Einwirkung der Luft geschützt zu werden.

Nach unseren Analysen enthielt der Wilb.-Kat. 26,6% feste Bestandteile, davon 6,7% Nickel, der Rest war Öl.

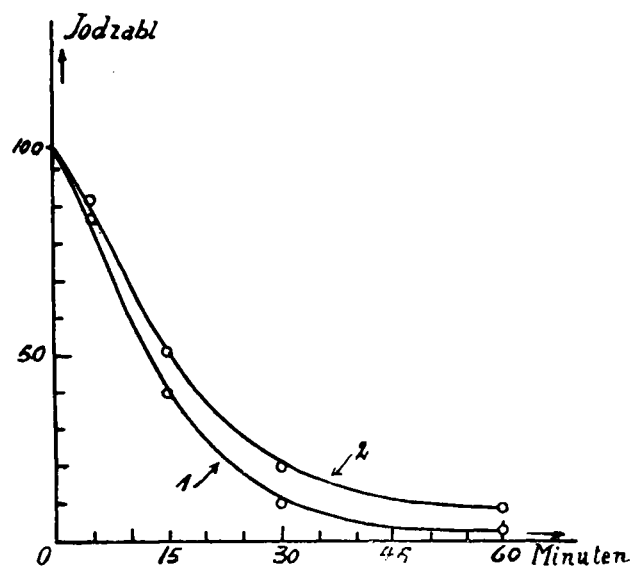
#### Rein-Nickel-Katalysator.

Dieser Katalysator wurde von uns selbst hergestellt. 1 kg Nickelnitrat wurde zunächst portionsweise in einer Porzellanschale vom Kristallwasser befreit und dann in einem Nickeltiegel unter zeitweisem Umrühren mit einem Glasstabe so lange geglüht, bis keine Stickoxyddämpfe mehr nachzuweisen waren.

Das so hergestellte Nickeloxyd wurde in ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase eingeführt, an beiden Enden mit gasdurchlässigen

Stopfen von Asbestwolle versehen, in einen elektrischen Ubbelohdeschen-Ofen<sup>10)</sup> eingelegt und das Nickeloxyd bei 300 bis 310° mit Wasserstoff während der Dauer von 5 Tagen reduziert. Die Reduktion dauerte so lange, weil die Temperatur verhältnismäßig niedrig, und die Menge des zu reduzierenden Nickeloxys ziemlich groß war (235 g).

Die Temperatur war die ganze Zeit fast konstant 305°. Als sich kein Wasser mehr in der Vorlage verdichtete, wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, und der Katalysator dann rasch in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gebracht. Auch während des Einfüllens in die Flasche wurde die ganze Zeit Wasserstoff durch das Rohr geleitet. Sodann wurde die Flasche wieder mit Kohlensäure gefüllt und mit Paraffin dicht verschlossen. Beim Abwiegen wurde der Katalysator sofort in eine abgewogene Menge Öl geschüttet.



Tafel 2. Vergleichung von Katalysator 1 und 2.  
Normannsch Apparat.

Cottonöl. — Germ.-Kat. Katalysatormenge = 0,3 % Ni.  
Temperatur = 170°. — Tourenzahl = 8200. —  $\text{H}_2$ -Menge = 50 l/Std.  
1. Germania-Katalysator 1. — 2. Germania-Katalysator 2.

#### Erdmannscher Katalysator.

Dieser wurde freundlicherweise von Prof. Erdmann, Halle, zur Verfügung gestellt und bestand aus mit 3% Nickeloxyd imprägnierten, erbsengroßen Bimssteinstückchen. Der Katalysator wurde in der Weise hergestellt, daß die Bimssteinstücke mit der berechneten Menge Nickelnitrat getränkt und dann geglüht wurden, wobei Nickelnitrat in Nickeloxyd übergeht.

Der gelieferte Katalysator wurde in dem Apparat Fig. 3 vor der Verwendung reduziert. (Näheres siehe S. 259.)

#### Gesichtspunkte zur Durchführung der Vergleichsversuche.

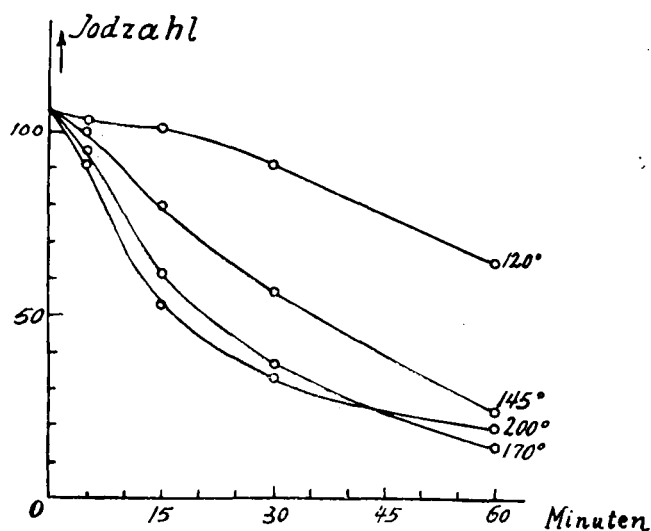
Völlige Gleichheit der Versuchsbedingungen bei allen drei Verfahren war nicht immer erreichbar; z. B. konnten bei den Verfahren von Normann und Wilbuschewitsch nur geringe Katalysatormengen angewendet werden, während bei dem Verfahren von Erdmann außerordentlich große Mengen von Katalysator auf einmal benutzt werden müssen. Auch war es nicht möglich, bei den Versuchen im Erdmannschen Apparat den fein verteilten Katalysator zu verwenden, da er den Apparat verstopfen oder mit dem Öl fortgeschwemmt werden würde. Umgekehrt konnte natürlich auch der grobe Erdmannsche Bimssteinkatalysator für die anderen beiden Verfahren nicht benutzt werden.

Aus diesen und ähnlichen Gründen war es notwendig, zunächst durch systematische Versuche die bisher unbekannten Funktionen von Temperatur, Druck, Katalysatormenge usw. festzustellen, um auf dieser Grundlage die verschiedenen Verfahren trotz Abweichens ihrer Versuchsbedingungen vergleichen zu können.

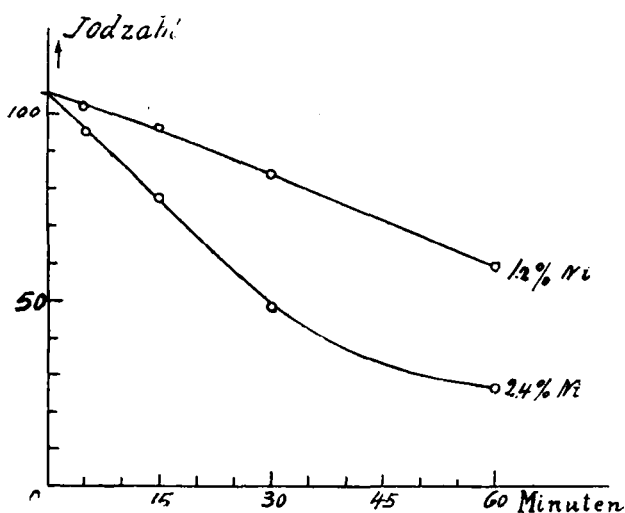
#### Ergebnisse der Versuche.

Die Versuche wurden bei verschiedener Temperatur, Katalysatormenge, Tourenzahl, Druck usw. vorgenommen und zu bestimmten Zeiten Proben aus den Apparaten genommen, ohne den Versuch zu unterbrechen. Die Proben wurden auf Jodzahl, Lichtbrechung,

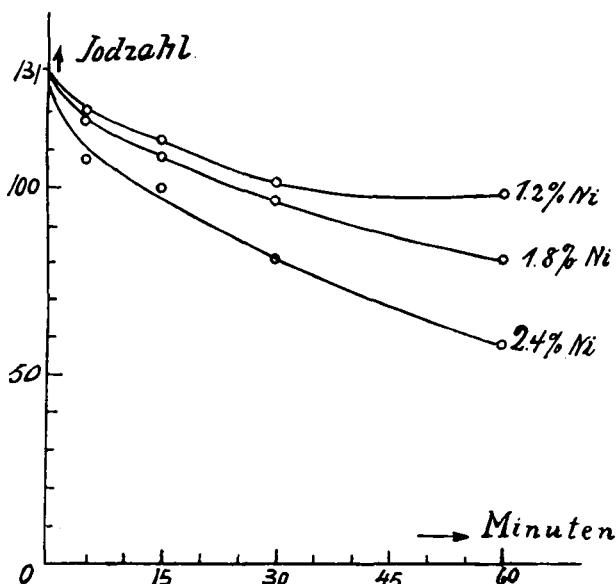
<sup>10)</sup> Verfertiger Franz Hugershoff, Leipzig.



Tafel 3. Einfluß der Temperatur. Normannscher Apparat.  
Cottonöl. — Germ.-Katalysator, Katalysatormenge = 0,15% Ni.  
Tourenzahl = 8200. —  $H_2$ -Menge = 50 l/Std.



Tafel 4. Einfluß der Katalysatormenge. Normannscher Apparat.  
Cottonöl. — Rein-Nickel-Katalysator. — Temperatur 145°.  
Tourenzahl = 8200. —  $H_2$ -Menge = 50 l/Std.



Tafel 5. Einfluß der Katalysatormenge. Normannscher Apparat.  
Tran. — Rein-Nickel-Katalysator. — Temperatur = 170°.  
Tourenzahl = 8200. —  $H_2$ -Menge = 50 l/Std.

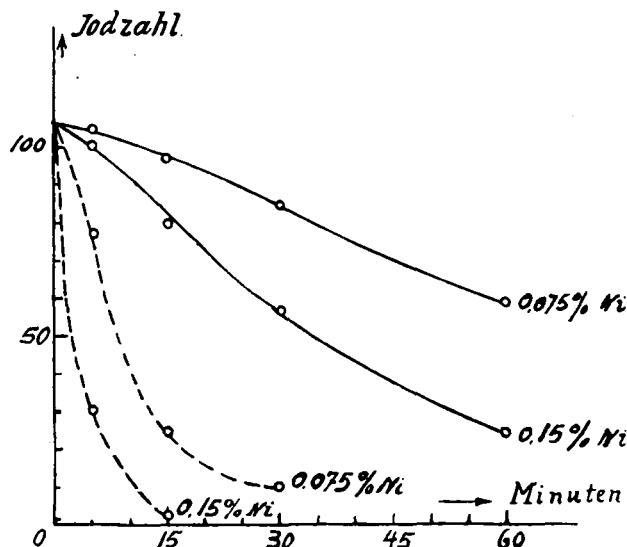
Schmelzpunkt untersucht und die Versuchsergebnisse in einer Reihe von Tabellen und Kurventafeln niedergelegt, die im folgenden einzeln besprochen werden sollen.

### Einfluß der Temperatur.

Die Kurventafel 3 zeigt den Einfluß der Temperatur bei sonst gleichen Bedingungen. Die Hydrierungsgeschwindigkeit wird mit steigender Temperatur größer, ist aber bei 200° nicht merklich höher als bei 170° und steigt oberhalb 200° nicht mehr.

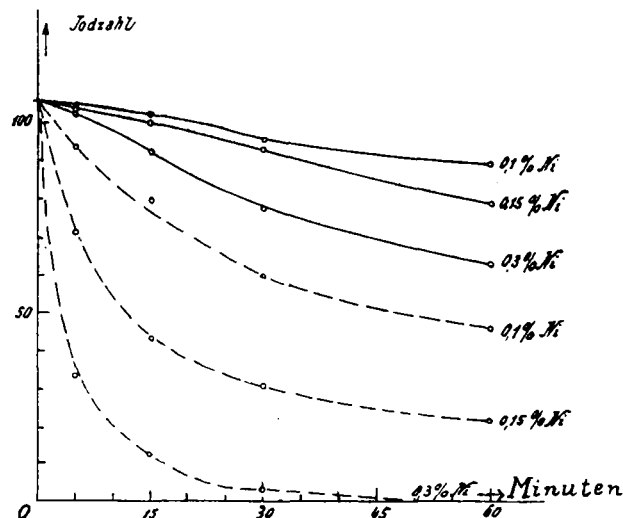
### Einfluß der Katalysatormenge.

Die Kurventafeln 4—7 zeigen, daß bei den Apparaten von Normann und Wilbuschewitsch mit steigender Katalysatormenge die Reduktion schneller wird, und zwar ungefähr der Katalysatormenge proportional; denn gleiche Iodzahl wird erreicht



Tafel 6. Einfluß der Katalysatormenge.

Cottonöl. — Germania-Katalysator.  
Normannscher Apparat (ausgezogen). Temperatur = 145°. Tourenzahl = 8200.  $H_2$ -Menge = 50 l/Std.  
Wilbuschewitscher Apparat (gestrichelt). Temperatur = 120—165°. Tourenzahl = 2600.  $H_2$ -Druck = 8 Atm.



Tafel 7. Einfluß der Katalysatormenge.

Cottonöl. — Wilbuschewitscher-Katalysator.  
Normannscher Apparat (ausgezogen). Temperatur = 145°. Tourenzahl = 8200.  $H_2$ -Menge = 50 l/Std.  
Wilbuschewitscher Apparat (gestrichelt). Temperatur = 120—157°. Tourenzahl = 2600.  $H_2$ -Druck = 8 Atm.

in Zeiten, die ungefähr umgekehrt proportional der Katalysatormenge sind. Bei der Beurteilung der Resultate ist übrigens zu beachten, daß die durch die Reaktionswärme bewirkte Temperatursteigerung in dem Apparat von Wilbuschewitsch nicht bei allen Versuchen gleich stark war, da sie von der mehr oder weniger guten Hydrierbarkeit des Öles und der Güte und Menge des Katalysators abhing.

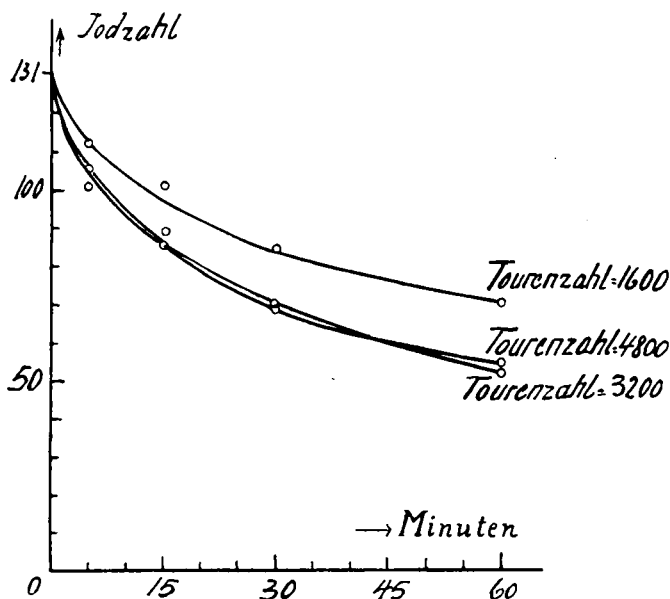
### Einfluß der Rührgeschwindigkeit.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit nimmt zu mit der Rührgeschwindigkeit, wie die Tafel 8 für Tran zeigt. Zwischen der Tourenzahl

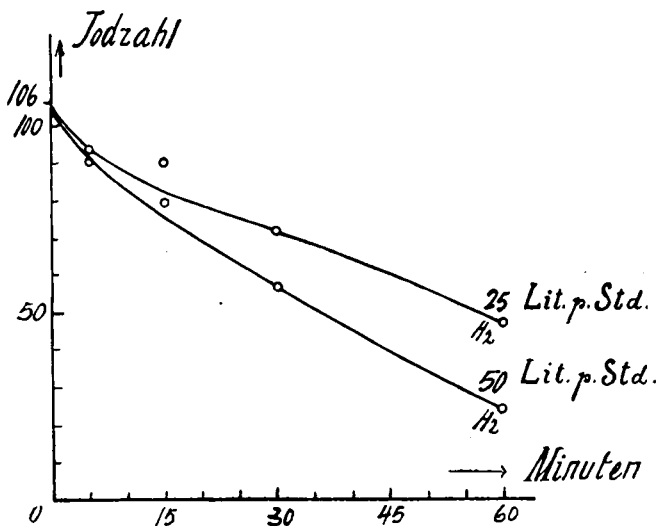
1600—3200 ist der Unterschied beträchtlich, zwischen 3200 und 4800 steigt er jedoch nicht mehr. Ein analoges Bild geben Versuche mit Cottonöl. Infolgedessen wurde immer die Tourenzahl 3200 benutzt. Bei dem Apparat von Wilbuschewitsch mußte eine ganz bestimmte Tourenzahl eingehalten werden, weil nur bei dieser die Streudüse ordnungsmäßig wirkte.

#### Einfluß der Wasserstoffmenge.

Bei dem Normannschen Apparat hängt die Reduktionsgeschwindigkeit auch von der Wasserstoffmenge ab. Zwischen 25 und 50 l Wasserstoff in der Stunde ergab sich bei unseren Versuchen mit Cottonöl (Kurvetafel 9) noch ein erheblicher, mit Tran (Kurvetafel 10) nur noch ein unerheblicher Unterschied; bei mehr als 50 l in der Stunde blieb der Unterschied in beiden Fällen unerheblich.



Tafel 8. Einfluß der Rührgeschwindigkeit. Normannscher Apparat.  
Tran. — Germania-Katalysator; 0,3 % Ni. — Temperatur = 170°.  $H_2$ -Menge = 50 l/Std.



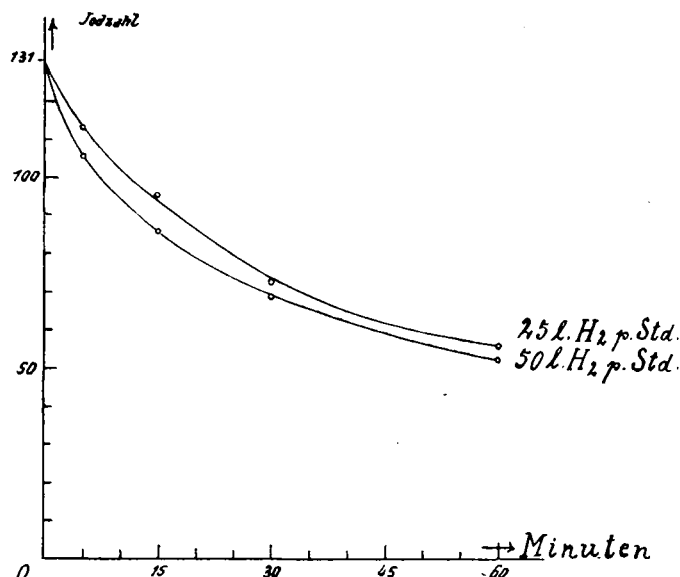
Tafel 9. Einfluß der Wasserstoffmenge. Normannscher Apparat.  
Cottonöl. — Germania-Katalysator; 0,15 % Ni.  
Temperatur = 145°. — Tourenzahl = 3200.

Eine weitere Steigerung der Wasserstoffzufuhr würde auch deswegen unzweckmäßig gewesen sein, weil die mit der Erhöhung der Zufuhr fallende Ausnutzung des Wasserstoffs zu klein geworden wäre.

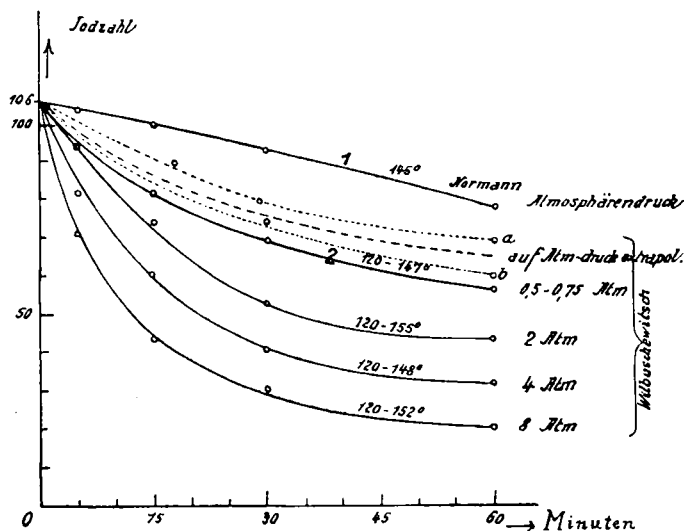
#### Einfluß des Wasserstoffdrucks.

Den Einfluß des Wasserstoffdrucks im Apparat von Wilbuschewitsch erkennen wir aus der Tafel 11, welche zeigt, daß die Erhöhung der Hydrierungsgeschwindigkeit bei Cottonöl annähernd proportional dem Druck ist, denn gleiche Jodzahlen werden

in Zeiten erreicht, die umgekehrt proportional der Konzentration des Wasserstoffs sind; ähnliche Beziehungen wurden bei Tran gefunden.



Tafel 10. Einfluß der Wasserstoffmenge. Normannscher Apparat.  
Tran. — Germania-Katalysator; 0,3 % Ni.  
Temperatur = 170°. — Tourenzahl = 3200.



Tafel 11. Einfluß des Wasserstoffdrucks.

Cottonöl und Wilb.-Katalysator; 0,15 % Ni.  
Normannscher Apparat  
Temperatur = 145°. — Tourenzahl = 3200.  
Wilbuschewitscher Apparat  
Temperatur 120—155°. — Tourenzahl = 2600.

(Fortsetzung folgt.)

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von Dr. PAUL KRAIS.

(Mittellung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.)  
(Eingeg. 23./7. 1919.)

Auf Wunsch der Schriftleitung dieser Zeitschrift nehme ich die Berichterstattung über neue Farbstoffe, Musterkarten, Prospekte und Sammelwerke der Teerfarbenfabriken wieder auf, die ich das letztmal im Oktober 1914 (vgl. Angew. Chem. 27, I, 550) veröffentlicht habe. Die Firmen sind in alphabetischer Reihenfolge geordnet, die Gegenstände folgendermaßen:

1. Substantive Farbstoffe für Baumwolle,
2. Entwicklungsfarbstoffe für Baumwolle,
3. Schwefelfarbstoffe für Baumwolle,
4. Basische Farbstoffe für Baumwolle,