

Abb. 13.

prüfung fehlen und hierbei nur die Beständigkeit gegen die verrottenden Einwirkungen der Atmosphäre, nicht aber gegen Erschütterungen wiedergegeben werden soll.

Ebenso wie die verschiedenen Ölbindemittel eine verschiedene Haltbarkeit im Anstrich je nach der Wahl des Farbkörpers zeigen — ich erinnere an die bessere Haltbarkeit von Holzöl-Zinkweiß gegen Holzöl-Bleiweiß — zeigen auch die Nitrocelluloselackfarben verschiedene Haltbarkeit bei Verwendung verschiedenartiger Farbkörper. Dies gibt Abb. 13 wieder. Während Ocker als Farbkörper sich hierbei gut bewährt hat, zeigt sich Lithopone und Eisenoxydrot als wenig haltbar. Die am Fuße der Freilagertafel stehenden Kurzprüfungstafeln

zeigen Ergebnisse, die mit dem der Freilagerversuche gut übereinstimmen.

Die Darlegungen mußten sich bei den Farbkörpern wie bei den Bindemitteln auf die wichtigsten der den Lieferungsbedingungen und der Güteprüfung zugrunde liegenden Tatsachen beschränken. Das gleiche trifft auf die Ergebnisse von Versuchsarbeiten zu. Alle neuen Erfahrungen der DRG. werden im Verein mit Forschungen und Erfahrungen der Industrie bei weiterer Ausgestaltung der Lieferungsbedingungen für Anstrichstoffe zu berücksichtigen sein. Nur durch verständnisvolle Zusammenarbeit der DRG. mit ihren Lieferanten können Lieferungsbedingungen entstehen, die den berechtigten Ansprüchen beider Teile genügen. [A. 112.]

Über den Einfluß der wirksamen Oberfläche von Nickel-Katalysatoren auf die Hydrierungsgeschwindigkeit fester Öle.

Von Dr. Ing. chem. STEFAN JÓZSA.

Aus dem landwirtschaftlich-chemisch-technologischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.

(Eingeg. 12. November 1927.)

Es sind wohl manche Verfahren bekannt, nach denen Katalysatoren hergestellt werden können, welche die Wasserstoff-Addition befördern. In dem Labyrinth der Patentliteratur der Nichtkatalysatoren würde es wohl schwer sein, sich zurechtzufinden, wenn wir die Katalysatoren nicht auf irgendeine Art systematisieren. Aus praktischen Gründen habe ich die üblichen Nickelkatalysatoren nach folgendem System eingeteilt:

I. In sich (ohne Träger) gebrauchte Katalysatoren.

II. Auf Träger gebrachte Katalysatoren.

Was nun die Zusammensetzung bzw. die Anwendung der Katalysatoren anbelangt, unterscheide ich drei Gruppen.

1. Reine Metall-Nickel-Katalysatoren,
2. Metall-Nickel-Katalysatoren in Begleitung anderer Stoffe,
3. Nickelkatalysatoren, die in dem zu reduzierenden Gute aus geeigneten Nickelverbindungen hergestellt werden.

Die Hauptcharakteristik der ersten Gruppe ist, daß der wirkende Katalysator aus reinem Nickel besteht. Solche sind:

a) die ohne Träger Anwendung finden; hierher gehören z. B. das durch Elektrolyse hergestellte, das durch Lichtbogen hergestellte, das durch mechanische Mahlung hergestellte Frische Nickel;

b) solche, die auf Träger gebracht Anwendung finden. Diese können sein auf Bimsstein, Ziegel oder auf andere Träger getränktes Nickelnitrat (Normann) oder auf Träger niedergeschlagenes Nickelcarbonat oder Nickelhydroxyd oder auch andere Nickelverbindungen, wenn wir nach dem Trocknen die Nickelverbindung im Wasserstoffstrom zu metallischem Nickel reduzieren. Dies besagt natürlich nicht, daß das Nickelcarbonat, in geeigneter feiner Verteilung reduziert, zur Hydrierung ungeeignet wäre, aber der Wirkungsgrad eines auf Träger gebrachten Katalysators übertrifft oft den ersten sogar um 100%.

In die zweite Gruppe gehören jene Katalysatoren, welche außer metallischem Nickel auch meist noch deren Oxyde enthalten. In vielen Fällen finden wir sogar noch anorganische Salze. Diese anorganischen Salze spielen lediglich die Rolle eines Trägers, vergrößern die Oberfläche und beschleunigen die Reaktion. In diese

Gruppen reihen sich z. B. die nach Erdmann, Müller, Granichstädten usw. hergestellten Katalysatoren.

In die dritte Gruppe reihen wir jene Katalysatoren, die aus ihren Verbindungen in dem zu reduzierenden Material derart hergestellt werden, daß die Reaktionstemperatur zugleich den Zerfall der Verbindung herbeiführt. Hierher gehören in erster Reihe das Nickelformiat, weiter das Nickelcarbonyl und das Nickeloleat. Diese werden meines Wissens bislang ohne Träger angewandt, doch zeigten meine Erfahrungen, daß sie, auf Träger gebracht, an Wirksamkeit beträchtlich zunehmen.

Was nun die angestellten Versuche anbelangt, so möchte ich die von mir benutzte Apparatur und Arbeitsweise möglichst eingehend beschreiben, nachdem die Außerachtlassung scheinbar nebensächlicher Umstände oder Griffe die Wiederholung der Versuche unsicher machen würde.

Die Stahlflasche „A“ (siehe Abb. 1) enthält den Wasserstoff, der durch das Reduktionsventil „R“ durch die mit KMnO_4 -Lösung beschickte Waschflasche „M₁“, von hier durch die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche „M₂“ endlich in die mit Kalilauge beschickte Waschflasche „M₃“ gelangt. Die drei

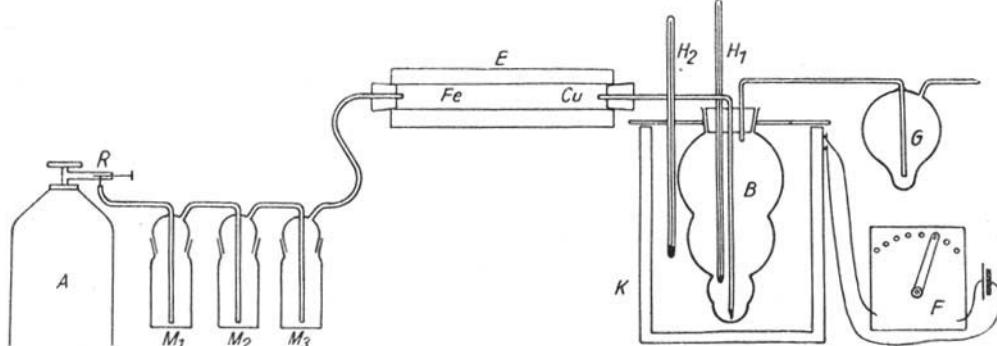


Abb. 1.

Washungen bezwecken die Beseitigung der schweren Kohlenwasserstoffe, des Wassers und der Kohlensäure. Von hier kommt nun der gewaschene Wasserstoff in die mit Asbestpappe umgebene, mit Eisen und Kupfer beschickte Schmelzröhre, die einerseits den Sauerstoff beseitigt und andererseits als Vorwärmer dient. Das Vorwärmen ist unbedingt notwendig um genau arbeiten zu können. Der Reaktionsraum „B“ ist ein auf vier bis sechs Kugeln geblasenes, auf Abb. 1 ersichtliches Glasgefäß, welches sehr gut eine innige Mischung des Wasserstoffes mit dem Öle bewirkt. Das Reaktionsgefäß ruht in dem mit „K“ bezeichneten elektrischen Ofen, welcher innerlich — zwecks gleichmäßiger Wärmeabgabe — mit Asbestpappe gefüllt ist. Die Temperatur konnte durch den Widerstand „F“ geregelt werden. Die Temperatur des Ofens wurde durch den Thermometer „H₁“, die des Reaktionsraumes durch „H₂“ beobachtet. Der überschüssige Wasserstoff wurde durch den Blasenähler „G“ entfernt.

Es ist nun auch von eminenter Wichtigkeit, daß der in der Zeiteinheit verbrauchte Wasserstoff derselbe sei. Trotzdem ich immer mit beträchtlichem Wasserstoffüberschuß arbeitete, wurde die Reaktion durch einen regeren Strom noch bedeutend beschleunigt. Die Ursache dieser Beschleunigung ist die durch die rege mechanische Tätigkeit hervorgerufene innige Berührung. Auf diesem Umstand weisen auch die Arbeiten von Leitz¹⁾, der die Schüttelgeschwindigkeit

und die aufgenommene Wasserstoffmenge in Zusammenhang bringt. Durch seine Versuche ist es bewiesen, daß durch die Verdoppelung der Schüttelgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,43fache gesteigert wird. Bei meinen Versuchen habe ich in der Minute 500 ccm Wasserstoff verbraucht.

Mit dieser Versuchsanordnung habe ich zuerst mit demselben Katalysator gearbeitet und habe nur die Konzentration geändert, um zu erfahren, von welchem Einflusse die Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dies hielt ich nicht nur für interessant, sondern auch für nötig, denn ich mußte in Erfahrung bringen, bei welcher Konzentration ich die richtige Reaktionsgeschwindigkeit zu einer guten Beobachtung erlangen kann.

Solche Versuche, die den Zusammenhang der Katalysatorkonzentration und der Hydrierungsgeschwindigkeit graphisch veranschaulichen, sind auch in dem kürzlich erschienenen Band IV Ubbelohdes publiziert worden. Die dortigen Angaben bestätigen meine Versuche, deren graphische Darstellung ich in Abb. 2 wiedergebe.

Die Kurven bedürfen keiner näheren Erläuterung, ich gebe nur an, daß als Rohmaterial ein neutrales Sonnenblumenöl verwendet wurde, als Katalysator verwandte ich Nickelformiat, welches bei der Reaktionstemperatur von 200° im Öle selbst hergestellt wurde.

Bezüglich des Zusammenhanges haben die späteren Versuche, bei welchen ich die aktive Oberfläche der Katalysatoren bestimmte, weitergeführt. Es ist wohl bekannt, daß bei der Kontaktkatalyse die Größe und die Beschaffenheit des Katalysators von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Hier habe ich nicht nur die Gesamtoberfläche verschiedener Katalysatoren gemessen, sondern auch mit auf Träger gebrachten, qualitativ und quantitativ gleichwertigen Katalysatoren gearbeitet, und zwar derart, daß ich die Oberfläche der Träger gemessen habe.

Bei den verschiedenen Katalysatoren habe ich nicht immer mit derselben Temperatur gearbeitet, sondern immer jene optimale Temperatur gewählt, die gerade dem verwandten Katalysator entsprach.

Zur Bestimmung der Oberfläche verwandte ich das unten angeführte Verfahren von Mitscherlich, welches sehr einfach, doch nach meinen Erfahrungen für vergleichende Versuche sehr zweckdienlich war. Ich durfte selbstredend nicht außer acht lassen, daß die Korngröße der zur Verwendung kommenden Katalysatoren möglichst die gleiche sei. Zu diesem Zwecke habe ich sämtliche von mir angefertigten Katalysatoren vor ihrem Gebrauche durch ein Seidengazesieb Nr. 14 durchgearbeitet. Diese kleine Dimension ist genügend klein, um die Unterschiede der Korngröße ausschalten zu können.

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß bei Befeuchtung eines Körpers Wärme frei wird. Diese freiwerdende Wärme hängt einerseits von der betreffenden Adhäsionskonstante der Flüssigkeit und des benetzten Körpers ab, andererseits wächst die freiwerdende Wärme mit der Oberfläche des benetzten Körpers. Die Bestimmung dieser freiwerdenden Wärme kann in einem Eiskalorimeter stattfinden.

¹⁾ U. Leitz, Untersuchungen über die Darstellung des Ni-Katalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit, Journ. prakt. Chem. 52, 108 [1924].

Eine andere, einfachere Methode ist das von Rodewald und Mitscherlich²⁾ ausgearbeitete Verfahren.

Das Verfahren besteht darin, daß wir das völlig ausgetrocknete und abgewogene Material in dünner Schicht in ein flaches Wägegläschen bringen, und sodann

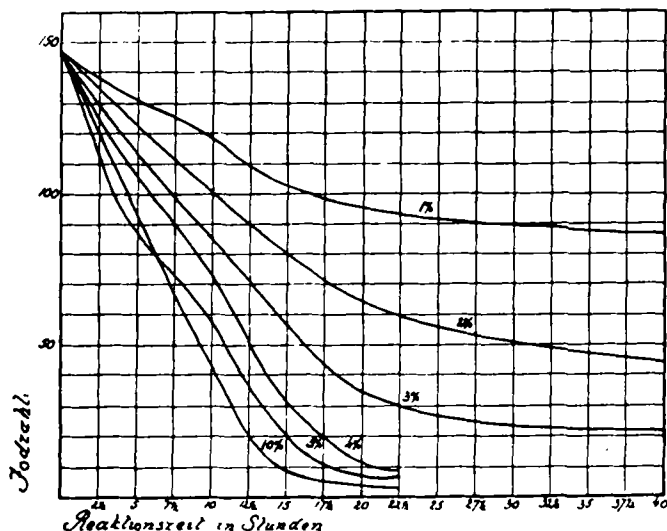


Abb. 2.

in einen mit 10%iger Schwefelsäure beschickten Vakuumexsikkator stellen. Hierauf evakuieren wir den Exsikkator und lassen ihn an einem von Licht- und Temperaturänderungen geschützten Orte ruhig stehen. In zwei bis drei Tagen lassen wir wieder Luft Zutreten und erneuern die Schwefelsäure mit einer genau 10%igen Säure. Nach neuerlichem Evakuieren lassen wir wieder, wie oben angegeben, zwei bis drei Tage stehen und messen die Gewichtszunahme, um das aufgenommene Wasser bestimmen zu können.

Bei den Arbeiten Mitscherlichs bereitet die größte Sorge das Austrocknen des Materials. Er verwendete nämlich sein Verfahren zur Bestimmung der Gesamtoberfläche verschiedener Bodentypen. Bei diesem Material ist es schwer, die Trocknungstemperatur auf 100° zu steigern, weil der kolloide Komplex bei dieser Temperatur derartige Veränderungen erleiden würde, daß keine brauchbaren Resultate zu erzielen wären. Vor solchen Übelständen mußte ich bei meiner Arbeit keine Angst haben; die Katalysatoren sind ja Verbindungen, die bei einer Temperatur von 105–110° keine Veränderung erleiden. Dasselbe gilt natürlich auch für die angewandten Träger. Hierdurch wurde dies Verfahren auch wesentlich vereinfacht, da wir das Material bei 105–110° völlig austrocknen können. (Mitscherlich trocknet nämlich sehr langwierig im Vakuum bei Anwendung von Phosphor-pentoxyd.)

Das Verfahren war nun folgendes.

Ich habe die Oberfläche der Katalysatoren nach ihrer Verwendung gemessen. Dies war schon deswegen nötig, weil viele Katalysatoren bei der Hydrierung ihre Aktivität bekommen, und so mußte ich zwecks Vergleichsversuchen die anderen Katalysatoren auch so behandeln. Zu meiner eigenen Beruhigung habe ich die Oberfläche eines fertiggestellten Katalysators vor und nach Gebrauch gemessen, ohne aber wesentliche Unterschiede bekommen zu haben.

Die Katalysatoren wurden mit Hilfe eines Faltenfilters in einem Wärmetrichter von dem hydrierten Öl

gesondert, sodann im Soxhlet'schen Apparate extrahiert. Das Durchsieben nach erfolgter Extraktion bereitete keine Schwierigkeiten, da die Katalysatoren meist mit Leichtigkeit durch das angewandte Sieb zu bringen waren. Das so vorbereitete Versuchsmaterial habe ich in einer Petrischen Schale von 8–9 cm Durchmesser in dünner und gleichmäßiger Schicht ausgebreitet und bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das ausgetrocknete Material kam nun in den früher beschriebenen, mit Schwefelsäure beschickten Vakuumexsikkator. Nach der zweiten Evakuierung wurde die zuströmende Luft durch eine mit 10%iger Schwefelsäure beschickte Waschflasche geleitet. Als der Versuch vollendet war, wurde der Katalysator wieder abgewogen.

Ich habe auch Versuche angestellt, um mich von der Zuverlässigkeit des Verfahrens — wenigstens bei Vergleichsversuchen — zu überzeugen. Ich habe nämlich zu verschiedenen Zeiten dasselbe Material untersucht, und zwar:

Wasseraufnahme in % (W_H).

	Aktive Kohle	Carbo animalis Merck
16.—22. Januar . . .	110,44	43,56
21.—27. Februar . . .	111,12	44,29
10.—18. März . . .	110,25	42,06

Diese Versuche zeigten, daß mit dem Verfahren recht gute Resultate zu erzielen sind.

Von den angestellten Hydrierungsversuchen sind einige in Abb. 3 graphisch dargestellt. Die angewandten Katalysatoren waren folgende: Nr. 1 Erdmann; Nr. 2 Sabatier-Senderens; Nr. 3 Elektrolytisches Nickel; Nr. 4 Granichstädten (öst. Pat. A. 3187-17); Nr. 5 Müller I (D. R. P. M. 5344); Nr. 6 Erdmann; Nr. 7 Nickelformiat; Nr. 8 Müller II (D. R. P. M. 7384).

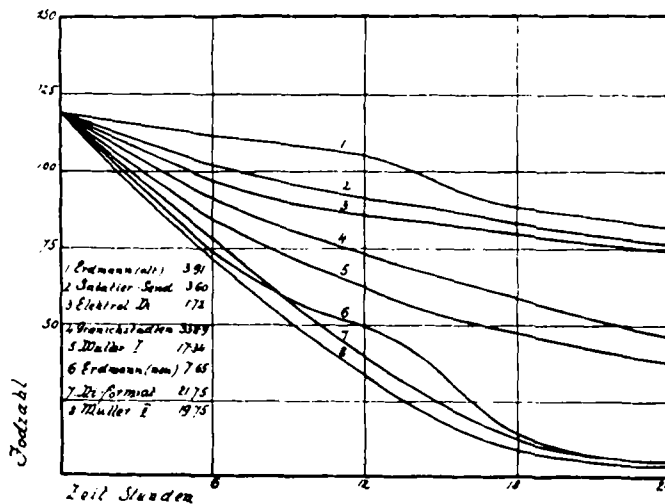


Abb. 3.

Die von den Kurven angegebenen Zahlen bedeuten die mit der Oberfläche im Zusammenhange stehende Wasseraufnahmefähigkeit, bezogen auf ein Gramm metallisches Nickel.

Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß es schwer ist, bei verschiedenartig hergestellten Katalysatoren von der Oberfläche unmittelbar auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen Schluß zu ziehen. Die Ursache dieser Unbestimmtheit erklärt sich aus folgenden Umständen. Bei der Berechnung ist die Oberfläche auf 1 g Nickel als Einheit bezogen. Es ist aber gänzlich unwahrscheinlich, daß in auf verschiedene Art hergestellten Katalysatoren auch bei gleichem Nickelgehalt der Gehalt an aktivem Nickel auch gleich sei, wäre andererseits aber der

²⁾ A. Mitscherlich, Bodenkunde f. Land- u. Forstwirte 1916, 61.

aktive Nickelgehalt auch gleich, so könnte nur dann ein enger Zusammenhang gefunden werden, wenn wir mit Bestimmtheit behaupten könnten, daß das aktive Nickel auf der gemessenen Oberfläche gleichmäßig verteilt ist und daß die Ausnützung der Oberfläche in jeder Phase des Versuches die gleiche ist.

Man kann aber auch behaupten, daß bei den auf nahezu gleiche Weise hergestellten Katalysatoren ein Zusammenhang zu finden ist. So hebe ich die zwei Erdmannschen Katalysatoren hervor. Ein Unterschied in den beiden Katalysatoren bestand nur in der Herstellung, und zwar derart, daß das mit Rohrzuckerlösung vermischte Nickelnitrat bei verschiedenen Temperaturen verbrannt wurde. Auch ist es nicht uninteressant, zu erwähnen, daß der wirksamere Katalysator ein bedeutend minderes Aussehen hatte als der unwirksame, der, bloß mit dem Auge betrachtet, bedeutend voluminöser erschien, also eine viel größere Oberfläche hätte aufweisen sollen. Doch zeigte die Oberflächenmessung, daß der scheinbar mindere Katalysator dem anderen um nahezu 100% überlegen ist, und dies wurde auch durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung bestätigt. Dies bestätigt auch, daß von dem äußeren Aussehen, ja sogar von dem mikroskopischen Bilde keine Schlußfolgerung auf die Oberfläche zu ziehen ist¹⁾.

Der obenerwähnte Zusammenhang ist auch bei den zwei Müllerschen Katalysatoren deutlich ersichtlich. Der elektrolytische Katalysator zeigt wieder neben dem Sabatier-Senderensschen Katalysator nicht den zu erwartenden Erfolg. Die Ursache ist hier wieder in der verschiedenen Aktivität der Katalysatoren zu suchen; und meine Folgerung wird auch dadurch unterstützt, daß der fertig gekaufte Sabatier-Senderenssche Katalysator bei 82% Reinnickelgehalt erhebliche Mengen von Oxyden enthielt.

Der Granichstädtensche Katalysator fällt mit seiner abnorm großen Oberfläche — bei minimalem Nickelgehalte (8,52%) — ganz aus der Reihe.

Um dem gewünschten Resultat näher zu kommen, habe ich die Versuche derart angestellt, daß ich ein und denselben auf gleiche Weise hergestellten Katalysator verwandte, nur mit dem Unterschiede, daß der verwandte Katalysator auf verschiedenartige Träger gebracht wurde.

Bei diesen Katalysatoren, die nach ein und demselben Verfahren hergestellt wurden, konnte man ruhig annehmen, daß der aktive Nickelgehalt immer der gleiche ist.

Die erste Versuchsreihe habe ich derart angestellt, daß ich bestimmte Träger, deren Oberfläche mir bekannt war, mit Nickelsulfat getränkt habe und das auf den Träger gebrachte Nickelsulfat durch eine Sodaauslösung in Nickelcarbonat umsetzte. Nach Bestimmung des Nickelgehaltes wurde der Katalysator durch Reduktion fertiggestellt und nun die Hydrierungsversuche angestellt. Zu jedem Versuche wurde genau soviel Katalysatorenmasse abgewogen, welche gerade ein Gramm metallisches Nickel enthielt.

In der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß der Zusammenhang schon viel deutlicher wahrnehmbar ist als bei den vorigen Versuchen.

Um nun noch mehr die Richtigkeit meiner Versuche zu beweisen, führe ich noch eine interessante Versuchsreihe an.

Ich hatte schon lange festgestellt, daß Katalysatoren, die in dem zu hydrierenden Material hergestellt werden, leicht auf Träger gebracht werden können und in solchem Zustande an Aktivität stark gewinnen.

Auf diese Feststellung bin ich eigentlich dadurch gekommen, daß ich ein zu hydrierendes Öl mit der bestimmten Menge (1%) Nickelformiat versetzte, und noch etwa 2% aktive Kohle hinzugab. Ich nahm dabei an, daß die aktive Kohle einen großen Teil der in den Ölen immer vorhandenen und nicht recht bekannten Katalysatorgifte binden wird. Ich kam auch zu dem merkwürdigen Erfolge, daß die Reaktion bedeutend schneller verlief als ohne Anwendung von aktiver Kohle. In derselben Zeitdauer erhielt ich ohne Anwendung aktiver Kohle eine Jodzahl von 61 (An-

Art des Trägers	W _H -Wert	Nickelgehalt des Katalysators	Auf 100 g Öl abgewogene Katalysatormenge	Gesamtoberfläche des abgewogenen Katalysators	Jodzahl in 5 Stdn., bei 200° Anfangsjodzahl 117
Aktive Kohle. .	110,9	14,93	6,70	745	18
Carbo animalis Merck.	43,3	11,49	8,70	376	27
Infusorien-Erde	18,7	13,68	7,31	137	34
Holzkohle. . . .	8,8	8,66	11,54	102	76

Der W_H-Wert bedeutet die Wasseraufnahme in Prozenten nach der Mitscherlich'schen Behandlung.

fangsjodzahl 117), und bei Anwendung aktiver Kohle bekam ich in derselben Zeitdauer ein Produkt mit Jodzahl 28.

Um mich nun davon zu überzeugen, daß sich der Katalysator tatsächlich auf den Träger anlagert, habe ich folgende Versuche angestellt:

1. Ich habe 100 g Öl mit 2% aktiver Kohle bei 200° vier Stunden lang bei Durchleitung von Wasserstoff behandelt. Die filtrierte Probe habe ich nun mit Nickelformiat (2%) versetzt, doch verlief der Hydrierungsprozeß genau so, als ob die vorhergehende Behandlung unterblieben wäre. Ich muß aber betonen, daß ich zu meinen Versuchen raffiniertes Öl verwendete, und es ist naheliegend, daß bei einem unraffinierten Öl ein Unterschied auftreten würde.

2. Nun habe ich 2 g Nickelformiat drei Stunden lang in 10 g Öl reduziert. Nach beendigter Reduktion habe ich das Öl auf 100 g ergänzt und 2 % aktive Kohle hinzugegeben, die Anfangsjodzahl bestimmt und die Hydrierung fortgesetzt. Bei diesem Versuche konnte ich auch nicht eine Abweichung von dem normalen Reaktionsverlauf beobachten.

Von diesen Versuchen konnte ich nun die Schlußfolgerung ziehen, daß das ausgeschiedene Nickel sich auf den Fremdkörper anlagert, und so in diesem Falle die aktive Kohle die Rolle eines Trägers erfüllt.

Bei den Versuchen habe ich nun die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Stoffe als Träger verwendet.

Die Zahlen der ersten Rubrik bedeuten den W_H-Wert der Stoffe, der ja mit der Oberfläche proportional ist. Bei jedem Versuche habe ich 2,513 g Nickelformiat verwendet, was gerade einem Nickelgehalt von 1% entspricht. Als Träger habe ich bei jedem Versuche 2 g der jeweiligen Substanz verwendet. Die angewandte Ölmenge war bei jedem Versuche 100 g raffiniertes Produkt von einer Anfangsjodzahl 117.

¹⁾ Siehe hiergegen: U. Leitz, Journ. prakt. Chem. 52, 108 [1924].

Benennung des Trägers	W _H -Wert	W _H -Wert, bezogen auf 1 g Nickel	Jodzähl nach 5 Stdn. bei 200°. Anfangs- Jz. 117
Aktive Kohle	110,90	221,8	20
Carbo animalis Merck	43,30	86,6	49
Carbo animalis Kahlbaum . . .	20,71	41,4	67
Carbo sanguinis	20,50	40,0	65
Infusorien-Erde	18,72	37,4	69
Holzkohle	8,86	17,7	91
Bimsstein	1,19	2,4	104

Die Zahlen der obigen Tabelle sind in Abb. 4 graphisch dargestellt.

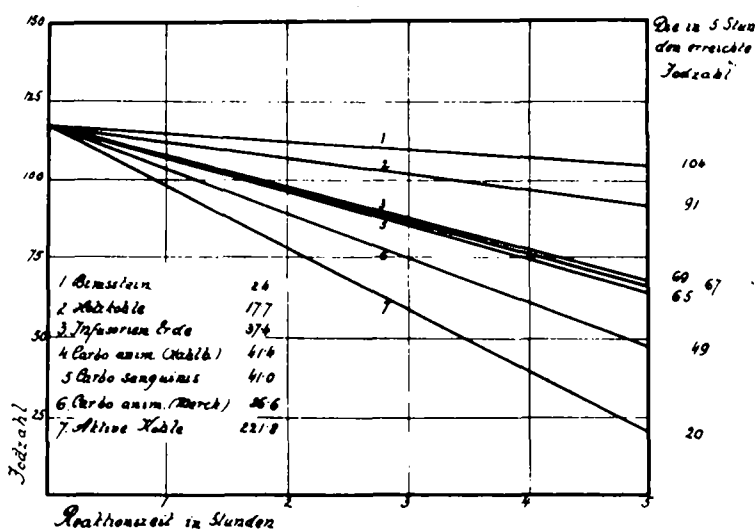


Abb. 4.

Hier finden wir nun schon einen viel engeren Zusammenhang als bei den vorigen Versuchen. Die Hauptursache des Zusammenhanges erkläre ich besonders mit jenem Umstande, daß der Katalysator immer in dem zu reduzierenden Material unter denselben Bedingungen hergestellt wurde, und man derart voraussetzen konnte, daß der Gehalt an aktivem Nickel derselbe ist. So wurde nun die Fehlerquelle, die bei der Herstellung verschiedener Katalysatoren offenbar besteht, ausgeschaltet.

Beweisend ist, daß bei gleichartig hergestellten Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Oberfläche proportional ist und daß so der

Katalysator durch Messen der Oberfläche bewertet werden kann. Hier will ich auch erwähnen, daß ich z. B. bei den vorigen Versuchen, wo ich grundverschiedene Katalysatoren verglichen habe, über zwei verschiedene Erdmannsche Katalysatoren verfügte. (Siehe Abb. 3.) Nach dem bloßen Ansehen sah der Katalysator der Kurve Nr. 1 viel wirksamer aus als der der Kurve 6, doch brachte die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Oberflächenmessung den Beweis des Irrtums.

Daß sich nun die erhaltenen Resultate mathematisch nicht auf einfache Weise formulieren lassen, ist erklärlich. Die katalytischen Vorgänge sind gut durch die Maxtedsche Formel auszudrücken, nach welcher die Reaktionsgeschwindigkeit $V = a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3$ ist. Hier sind nun a , b und c alle Konstanten, die zu ermitteln und in Zusammenhang zu bringen wären. a ist die Anfangsgeschwindigkeit, b und c sind die Faktoren, die die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit verfolgen. Diese Formel wäre aber nur in jenem idealen Falle brauchbar, wo keine störenden Einflüsse auftreten würden (z. B. die Anhäufung der Reaktionsprodukte an der aktiven Oberfläche, ungleichmäßige Durchmischung usw.). Es wäre hierzu nun ein derart vollkommener Apparat nötig, bei welchem die Durchmischung so intensiv wäre, daß die ganze Oberfläche in jedem Zeitraume „dt“ zur völligen Ausnutzung gelangen würde. Wenn wir nun die angeführten Einflüsse der Reaktionsgeschwindigkeit kennen würden, dann glaube ich, daß der Zusammenhang mit der Oberfläche durch die empirische parabolische Absorptionsgleichung

$$a = a p^n$$

auszudrücken wäre.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, den Zusammenhang mit der Oberfläche mathematisch zu formulieren, so hoffe ich doch, mit meiner bescheidenen Arbeit einige Beweisführungen über die Oberfläche und Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Vorgängen gebracht zu haben. Ubbelohde sagt ja im Bande IV seines Werkes auf Seite 218 von der Hydrierungsgeschwindigkeit: „Sie ist abhängig von der Art des Katalysators, vermutlich von der Oberflächenbeschaffenheit desselben, worüber nähere Versuche nicht angestellt worden sind“; und dies veranlaßte mich besonders zur Veröffentlichung meiner Arbeit.

[A. 134.]

Über eine magnetische Mikrowaage.

Von Prof. Dr. E. WEDEKIND.

Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.

(Eingeg. am 27. April 1928.)

Für magnetochemische Untersuchungen benützt man meistens eine magnetische Waage, deren Grundprinzip zuerst von P. Pascal¹⁾ angegeben wurde; sie hat den Vorzug einfacher Konstruktion und bequemer Handhabung. Andererseits läßt ihre Genauigkeit, besonders bei der Messung sehr schwach para- bzw. diamagnetischer Substanzen, zu wünschen übrig. Da magnetische Messungen seit einiger Zeit in steigendem Maße zur Konstitutionserforschung²⁾ anorganischer und organischer

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1054, 1514 [1910].

²⁾ Vgl. u. a. E. Wedekind, Magnetochemie, Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur, Gebr. Bornträger, Berlin 1911. B. Urbain u. G. Jantsch, Compt. rend. Acad. Sciences 147, 1286 [1908]. E. Wedekind und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44,

Verbindungen herangezogen werden³⁾, so entstand bei eignen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiete der Wunsch nach Verfeinerung der Apparatur und Erhöhung der Meßgenauigkeit.

Diese läßt sich erreichen durch Ersatz der gewöhnlichen analytischen Waage in der alten Versuchsanordnung durch eine Mikrowaage und eine weitgehende Verbesserung des Elektromagneten und der zugehörigen

2663 [1911]; 45, 262 [1912]; 48, 105 [1914]; 54, 253 [1921]; 59, 1726 [1926]; 60, 2239 [1927]. Ferner E. Rosenbohm, Ztschr. physikal. Chem. 93, 693 [1912]. Bergmann u. Zocher, ebenda 124, 318 [1926] u. W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 179 [1928].

³⁾ Die magnetochemische Untersuchungsmethode wird jetzt auch in der Technik der Eisenfarben erprobt.