

früher betrachtete Wahrscheinlichkeitsverhältnis ungefähr 1:1 ist, könnte somit der anwesende Sauerstoff nur un- wesentlich die Reaktion beeinflussen. Der Effekt kann jedoch beträchtlich sein, wenn 1:w von 1:1 sehr verschieden ist, was im Falle des Styrols zweifellos der Fall ist.

Die Anwesenheit mancher anderen Beimengungen hat möglicherweise die gleiche Wirkung wie gelöster Sauerstoff. Tatsächlich bringen ältere Arbeiten, in denen weniger auf reine Substanzen geachtet wurde, bisweilen große Induk-

tionsperioden²⁷⁾. Da aber über die Arbeitsweise in ihnen nicht viel enthalten ist, läßt sich wohl ein abschließendes Urteil nicht fällen.

Wir möchten nicht verfehlten, der Direktion der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, bestens dafür zu danken, daß sie uns das für diese Untersuchungen notwendige Ausgangsmaterial in freigebigster Weise zur Verfügung gestellt hat. [A. 29.]

²⁷⁾ H. Stobbe u. G. Posnjak, Liebigs Ann. Chem. 371, 259 [1910].

Katalytische Oxydation gelöster Stoffe an der Oberfläche pulverförmiger Kontakte¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing.

ARTUR KUTZELNIGG

Technologisches Institut

der Hochschule für Welthandel, Wien

Eingeg. 8. April 1937

Inhalt: I. Einleitung. — II. Untersuchte Verbindungen. — III. Die Katalysatoren. IV. Praktische Bedeutung. Anwendungen. — Schrifttum.

I. Einleitung.

Mit der Veröffentlichung der vorliegenden Sammlung von Schriftumsangaben wird der Zweck verfolgt, einem größeren Kreise den in zahlreichen, verstreuten, zum Teil aufeinander nicht Bezug nehmenden Einzelmitteilungen niedergelegten Tatbestand auf einem Gebiete von erheblicher Allgemeinbedeutung zugänglich zu machen.

Grenzgebiete, so z. B. die Oxydation in gasförmiger Phase, sind zum Teil mit berücksichtigt. Ferner wurden die allerdings nur spärlichen Angaben über die Katalyse des umgekehrten Vorganges, der Reduktion durch pulverförmige Stoffe, herangezogen. (Auf die Zusammengehörigkeit beider Erscheinungen haben namentlich Johne und Weden (47) hingewiesen.) Auch solche Fälle, bei welchen es sich nach Wielands Arbeiten um Dehydrierungen handelt, wurden, wenn auch nicht erschöpfend, in die Zusammenstellung mit aufgenommen. Hinsichtlich der Katalyse durch Platinmetalle wurde Vollständigkeit nicht angestrebt.

Es schien am zweckmäßigsten, von den untersuchten Verbindungen auszugehen und diese in Tabellen anzurorden, die nach Möglichkeit neben dem Katalysator noch Angaben über die Versuchsbedingungen, die Reaktionsprodukte und die Bestimmungsmethoden enthalten sollen. Eine weitere Zusammenstellung enthält eine genauere Kennzeichnung der verwendeten Katalysatoren. Die Schriftumsangaben sind, soweit es sich um Zeitschriften handelt, nach dem Erscheinungsjahr der Arbeiten gereiht, so daß dadurch eine dritte, chronologische Übersicht gewonnen wird.

Oxydationsbeschleunigungen, z. B. durch Platin, waren schon lange vor Calvert (1) bekannt; seine Beobachtungen, die nun schon 70 Jahre zurückliegen, sind aber dadurch bedeutungsvoll, daß sie auf die Kohle als Oxydationskatalysator hinweisen. Mit der Kohle befaßt sich auch weiterhin die Mehrzahl der Arbeiten, namentlich unter dem Einfluß O. Warburgs, dessen grundlegende Untersuchungen über die Oxydation von Aminosäuren an Blutkohle (Atmungsmodell) zweifellos die größte Beachtung gefunden haben und an die eine Reihe anderer Forscher anknüpft. In dem vorliegenden Bericht sollten aber gerade auch die Angaben über andere Katalysatoren gesammelt und die Gleichartigkeit der Wirkung von Platinmetallen, Kohle und Oxydpulvern besonders hervorgehoben werden.

II. Untersuchte Verbindungen

(siehe hierzu die Tabellen 1—8 auf S. 354—358).

Zu den Übersichten über die bisher auf katalytische Oxydierbarkeit untersuchten Verbindungen ist noch folgendes zu sagen:

¹⁾ 4. Mitt. über Oxydationskatalyse. — 3.: Kutzelnigg (52).

Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie liegt nur eine Untersuchung vor, die sich mit der Oxydierbarkeit verschiedener Verbindungen durch den gleichen Katalysator befaßt [Feigl (17)]. Gesetzmäßigkeiten sind aus ihr nicht zu entnehmen.

Dagegen wurden wiederholt bestimmte Reihen organischer Verbindungen unter den gleichen Versuchsbedingungen oxydiert, und solche Untersuchungen haben auch zu allgemeineren Erkenntnissen geführt. Negelein (31) stellte fest, daß die großen Unterschiede der Oxydationsgeschwindigkeit, die man erhält, wenn man Kohle mit äquimolekularen Lösungen verschiedener Aminosäuren ins Gleichgewicht bringt, im wesentlichen auf den Unterschieden der Adsorptionskonstanten beruhen, so daß sie verschwinden, wenn man die Oxydationsgeschwindigkeit nicht auf die Konzentration in der Lösung, sondern auf die adsorbierte Substanzmenge bezieht.

Allerdings fällt die „tertiäre“ Isoaminobuttersäure heraus: [76b]²⁾, Aminosäuren mit der Gruppe CH_2NH_2 oder CHNH_2 sind an Kohle bedeutend reaktionsfähiger als solche mit der Gruppe RCCNH_2 .

Auch Bergel und Bolz (42) fanden die Isoaminobuttersäure an Kohle resistent [76a]. Diese Autoren studierten ferner den Einfluß verschiedener Substituierungen am Aminosäuremolekül auf die Oxydierbarkeit und fanden eine Reihe von Derivaten beständig [71], [73], [83—86], andere dagegen (*N*-Dialkylaminosäuren [78], [81], [82]), sehr unbeständig.

E. K. Rideal und W. M. Wright (32) schließen, daß Stoffe mit 2 benachbarten polaren Gruppen, von denen eine ein bewegliches H-Atom sein mag, (α -Aminosäuren, Phenylthioharnstoff [111], Oxalsäure [42], Malonsäure [44]) leicht, solche mit nur einer polaren Gruppe, wie Alkohole, Fettsäuren, dagegen nicht oxydiert werden.

Das zweite trifft aber nach den Untersuchungen von Gompel, Mayer und Wurmser (25) keineswegs zu, die ergaben, daß auch Ameisensäure, Essigsäure usw. an Blutkohle verbrannt werden können. Mayer u. Wurmser (33) fanden auch im Gegensatz zu Warburg u. Negelein (18) und Meyerhof u. Weber (22) Glucose an Aktivkohle oxydierbar. Ferner konnten Mayer u. Wurmser Milchsäure katalytisch oxydieren, während Bergel u. Bolz (42) „keine Spur CO_2 “ fanden. Vielleicht beruhen diese Widersprüche auf der verschiedenen Versuchsdauer (z. B. bei Mayer u. Wurmser 100 h, bei Bergel u. Bolz 5 h) und der verschiedenen Wirksamkeit der Katalysatoren. Die von Mayer u. Wurmser

²⁾ Zahlen in eckigen Klammern: laufende Nummern in den Tabellen.

Tabelle 1. Anorganische Verbindungen.
a) Oxydation.

Nr.	Verbindungen	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Nachweis	Autor
1	H ₂ S	a) Buchsbaumholzkohle b) Kohle c) Blutkohle d) Birkenkohle, mit Soda gemischt	Gas. Zimmertemp. 100° (Kokereigas) Lsg., Siedetemp.	H ₂ SO ₄ S H ₂ SO ₄ S	Qualitativ Als BaSO ₄	Calvert (1) Schumacher (15) Feigl (17) Doroschewski u. Pawlow (14)
2	Na ₂ S	Blutkohle	Siedetemp.	SO ₄ ''	Als BaSO ₄	Feigl (17)
3	(NH ₄) ₂ S	Blutkohle	Siedetemp.	SO ₄ ''	Als BaSO ₄	Feigl (17)
4	Na ₂ S _x , (NH ₄) ₂ S _x	Blutkohle	Siedetemp.	SO ₄ ''	Als BaSO ₄	Feigl (17)
5	SO ₂	a) Buchsbaumholzkohle b) Birkenkohle	Zimmertemp.	H ₂ SO ₄ 64 %ige H ₂ SO ₄		Calvert (1) Doroschewski u. Pawlow (14)
6	Na ₂ SO ₃	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	SO ₄ ''	Als BaSO ₄	Feigl (17)
7	Na ₂ S ₂ O ₃	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	Kein Reaktionsprod. nachweisbar		Feigl (17)
8	CuS	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	CuSO ₄		Feigl (17)
9	Cu ₂ S	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	CuSO ₄		Feigl (17)
10	CoS	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	CoSO ₄		Feigl (17)
11	PbS	Kohle	Neutr., HCl-sauer, 20°, 40°	SO ₄ '', S, Pb ⁺⁺		Püschel (41)
12	HJ	a) Schwarzes NiO b) Blutkohle		J ₂	Titration	Le Blanc u. Sachse (34) Feigl (17)
13	KJ	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	J ₂ JO ₃	Farbe der CS ₂ -Lsg. J ₂ -Abscheidung mit Säure	Feigl (17)
14	PH ₃	Buchsbaumholzkohle	Zimmertemp.	H ₃ PO ₄		Calvert (1)
15	As ₂ O ₃	Pt-Schwarz	Wäßrige Lsg.	(As ₂ O ₃)	Ziegelroter Nd. mit AgNO ₃	Mulder (3)
16	NaNO ₃	Blutkohle	Siedetemp.	Kein Reaktionsprod. nachweisbar		Feigl (17)
17	HCN	a) Blutkohle b) Fullererde	40° Körpertemp.		Manometrisch Manometrisch	Warburg (19) Kuen (45)
18	Sn(OK) ₂	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	Sn ⁺⁺⁺	Defizit an Sn ⁺⁺	Feigl (17)
19	Cr(OK) ₃	Blutkohle	Siedetemp., alkal. Lsg.	CrO ₄ '' bis zu 79 %	BaCrO ₄ , jodometrische Titration	Feigl (17)
20	Hg ₂ ''	Blutkohle	Siedetemp., saure Lsg.	Hg ⁺⁺	Defizit an Hg ₂ ''	Feigl (17)
21	K ₄ Fe(CN) ₆	a) Kohle, Fullererde, verschiedene Oxide b) Kohle c) Platin	20°, neutr. Lsg. 20°, neutr., saure Lsg.	Fe(CN) ₆ ''' Fe(CN) ₆ '''	Jodometrisch	Kutzelnigg (39, 51, 52) Johns u. Weden (47) E. Müller (55a)

Tabelle 2. Anorganische Verbindungen.
b) Reduktion.

Nr.	Verbindungen	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Nachweis	Autor
22	Cl ₂	Aktivkohle (E-Kohle)	Entchlorung von gechlortem Wasser	Cl'		Mecklenburg (55)
23	AuCl ₃	a) Kohle b) Aschefreie Kohle c) Kohlefilter	Kälte Chlorwasserauszüge Au-haltiger Pyrit-abbrände	An Au Au	Röntgeninterferenzen des Au Entfärbung der Lsg.	Ruff, Ebert, Luft (36) Heymann, Salomon, Kieffer (38) (Plattner-Verf.), K. A. Hofmann (53)
24	AgNO ₃	Kohle		Ag	Röntgeninterferenzen des Ag	Ruff, Ebert, Luft (36)
25	FeCl ₃	Kohle T ₁ und T ₂ nach Tamman, Graphit		FeCl ₂		Heymann, Salomon, Kieffer (38)
26	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Kohle T ₁ und T ₂ nach Tamman, Graphit		FeSO ₄		Heymann, Salomon, Kieffer (38)
27	K ₄ Fe(CN) ₆	a) Tierkohle b) Kohle wie Nr. 2	Alkal. Lsg.	K ₄ Fe(CN) ₆ K ₄ Fe(CN) ₆	Titration	Johns u. Weden (47) Wie Nr. 25 (38)
27'	HgCl ₂	Kohle		Hg ₂ Cl ₂		Ruff, Ebert, Luft (36)

Tabelle 3. Organische Verbindungen.
a) Aliphatische Verbindungen. α) Alkohole.

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
28	C ₂ H ₆ OH	a) Buchsbaumholz-kohle b) Mit Jod vorbe-handelte Tierkohle c) Fullererde	Zimmertemp. Zimmertemp. Körpertemp.	Essigsäure Acetaldehyd Langsame Verbrennung		Calvert (1)
29	C ₆ H ₁₁ OH	Buchsbaumholz-kohle	Zimmertemp.	Valeriansäure	Manometrisch	Firth u. Watson (26)
30	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Pt-Schwarz		Glykolsäure		Störmer (58)
31	C ₃ H ₆ (OH) ₃ Propylenglykol	Pt-Schwarz		Milchsäure		Störmer (58)
32	C ₃ H ₆ (OH) ₃ Glycerin	a) Pt b) Kohle c) MnO ₂	39°, Schüttelapparat 100 h	Glycerinaldehyd, Dioxyaceton	Adsorptionsversuch CO ₂ -Best.	Grimaux (4, 5) Freundlich (8) Mayer u. Wurmser (33)

Tabelle 4. Organische Verbindungen.

a) Aliphatische Verbindungen. β) Aldehyde, Ketone, Säuren, Salze, N- u. S-Verbindungen.

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
33	Acetaldehyd	Pd-Schwarz } Tierkohle }	a) Trocken: b) Wäßrige Lsg.:	Acetopersäure Essigsäure		Wieland (20)
34	Dioxyaceton	Fullerde	Körpertemp.	Rasche Oxydation	Manometrisch	Kuen (45)
35	HCOOH	a) Kohle b) Blutkohle	Zimmertemp. 40°, pH variiert	CO ₂	Adsorptionsversuch CO ₂ -Best.	Freundlich (8) Gompel, Mayer, Wurmser (25)
36	HCOONa	Aktivkohle, MnO ₂	39°	CO ₂	CO ₂ -Best.	Mayer-Wurmser (33)
37	CH ₃ COOH	Blutkohle	Wie Nr. 35 b	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wie Nr. 35 b
38	CH ₃ COONa	Wie Nr. 36	39°	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wie Nr. 36
39	C ₂ H ₅ COOH	Blutkohle	Wie Nr. 35 b	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wie Nr. 35 b
40	C ₂ H ₅ COONa	Aktivkohle	39°	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wie Nr. 36
41	Ölsäure	Os		O-Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
42	Oxalsäure	a) Blutkohle b) Blutkohle c) Zuckerkohle d) Blutkohle e) Kohle f) Blutkohle g) CoO, Co ₃ O ₄ h) Fullerde i) In N ₂ ausgekochte Kohle	38°, 15,5° 38° Siedetemp. 40°, 50° 40° 100°, H ₂ SO ₄ , 2 min Körpertemp. 1000°	CO ₂ , H ₂ O CO ₂ , H ₂ O CO ₂ CO ₂ CO ₂ Rasche Verbrennung 3,3%ige Umsetzung	Langsame Konzen-trationsabnahme Manometrisch Urethane hemmen: HCN hemmt: Keine Hemmung durch HCN Defizit an Oxalsäure Übereinstimmung mit Warburg CO ₂ -Best. Titration mit KMnO ₄ Manometrisch CO ₂ -Best mit Ba(OH) ₂	Freundlich (59) Warburg (11) Warburg (24) Warburg (24) Feigl (17) Rideal u. Wright (32) Wie Nr. 35 b Le Blanc u. Möbius (37) Kuen (45) Wieland, Drishaus, Koschera (48) Mayer-Wurmser (33)
43	Na-Oxalat	Aktivkohle, MnO ₂ , MnO	39°	CO ₂	CO ₂ -Best.	Rideal u. Wright (32)
44	Malonsäure	Zuckerkohle	Versch. Tempp.	Glyoxylsäure, CO ₂ , H ₂ O	Indol-H ₂ SO ₄	Wie Nr. 35 b Tamanishi u. Umezawa (49, 50)
45	Bernsteinsäure	a) Blutkohle b) Tierkohle	40° 1%ige Lsg., 35°, einige Minuten	CO ₂ Fumarsäure, Kein CO ₂	CO ₂ -Best. Qualitativer Nach-weis der Fumar-säure. KCN, Amyl-alkohol, hemmen	Wie Nr. 36 Wieland (29)
46	Na-Succinat	Aktivkohle, MnO ₂	39°	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wieland (9)
47	Oxalessigsäure	Tierkohle, Pd-Schwarz }	1%ige Lsg. Schüttelbirne }	Brenztraubensäure, CO ₂	CO ₂ -Best.	Wieland (29)
48	Milchsäure	a) Pd-Schwarz b) Blutkohle c) Blutkohle d) Tierkohle	40—50° 40° Wie 35 b Apparatur nach Wieland, 40°, 5 h	Brenztraubensäure, CO ₂ , Essigsäure Im Vergleich zu Aminosäuren beständig CO ₂ „Keine Spur CO ₂ “	Manometrisch Chemisch	Warburg u. Negelein (18) Gompel, Mayer, Wurmser (25) Bergel u. Bolz (42)

(Fortsetzung der Tabelle 4 von Seite 355.)

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
49	NH ₄ -Lactat	Tierkohle	40°, 5 h	„Keine Spur CO ₂ “	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
50	Na-Lactat	Aktivkohle, MnO ₂	39°, 100 h, n/100-Lsg.	CO ₂ , vollständige Verbrennung	CO ₂ -Best.	Mayer, Wurmeier (33)
51	β-Oxybuttersäure	Fullerererde	Körpertemp., Apparatur nach Warburg	Rasche Oxydation	Manometrisch	Kuen (45)
52	Brenztraubensäure	a) Pd-Schwarz, Cellulosekohle (Sorboid) b) Blutkohle c) Fullerererde	20° 40° Wie Nr. 51	CO ₂ , Essigsäure CO ₂ , Rasche Oxydation	CO ₂ -Best. CO ₂ -Best.	Wieland (29) Wie 48c Kuen (45)
53	Na-Salz von 52	Aktivkohle	39°	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wie 50
54	Citronensäure	a) Blutkohle b) Blutkohle	Adsorptionsbest. 40°	CO ₂	Konzentrationsabnahme CO ₂ -Best.	Freundlich (8) Wie 48c
55	Na-Citrat	Aktivkohle	39°, n/100-Lsg.	CO ₂	CO ₂ -Best.	Wie 50
56	Äpfelsäure	Blutkohle	40°	Im Vergleich zu Aminosäuren beständig	Manometrisch	Warburg u. Negelein (18)
57	Gluconsäure	Pd-Schwarz	40°	CO ₂		Wieland (9)
58	Trimethylamin	Kohle	35°, 30 h, 40 %ige Lsg.	Formaldehyd, Dimethylamin		Bergel u. Bolz (42)
59	Thioglykolsäure	Tierkohle	Neutral, schwach sauer	Wird leicht oxydiert		Meyerhof u. Weber (22)
60	Thioharnstoff	Tierkohle		Der Hectorschen Base ähnliche Verbindung, S.	S-Kristalle aus dem Benzolauszug der Kohle	Freundlich u. Fischer (31)

Tabelle 5. Organische Verbindungen.

a) Aliphatische Verbindungen, γ) Kohlenhydrate.

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
61	Glucose	a) Pd-Schwarz b) Blutkohle	40° 40°	CO ₂ „Nimmt keine merklichen O ₂ -Mengen auf“	Manometrisch	Wieland (9) Warburg u. Negelein (18)
		c) Kohle	38°	Nicht merkbar oxydiert		Meyerhof u. Weber (22)
		d) Blutkohle	40°, pH variiert	Wird meßbar oxydiert	CO ₂ -Best.	(Gompel, Mayer, Wurmeier (25))
		e) Aktivkohle	39°, 100 h n/100-Lsg.	Vollständige Verbrennung	CO ₂ -Best.	Mayer, Wurmeier (33)
		f) MnO ₂	39°, 30 h	Oxydation	CO ₂ -Best.	Mayer, Wurmeier (33)
		g) MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO	40°	Oxydation	CO ₂ -Best.	Ingersoll (33a)
		h) Fullerererde	Körpertemp., Apparatur nach Warburg	Nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
		a) Kohle	38°	Wird wenig oxydiert		Meyerhof u. Weber (22)
62	Fructose	b) Fullerererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Nimmt O ₂ auf	Manometrisch, Äthylurethan hemmt nicht, Phenylurethan schwach	Kuen (45)
63	Galaktose	Fullerererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
64	Arabinose	Fullerererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
65	Saccharose	Fullerererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
66	Hexose-phosphorsäure	a) Kohle	38°	Wird meßbar oxydiert	Hemmung durch Narcotika	Meyerhof u. Weber (22)
67	Ca-Salz von Nr. 66	b) Fullerererde	Körpertemp.	Wird oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
68	Glucosamin	Kohle	38°	Wird oxydiert		Meyerhof u. Weber (22)
		Fullerererde	Körpertemp.	Wird oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)

Tabelle 6. Organische Verbindungen. a) Aliphatische Verbindungen, δ) Aminosäuren.

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
69	Glycin	a) Blutkohle b) Blutkohle c) Kohle (Sorboid, Sanasorben), Pd-Schwarz d) Aktivkohle, MnO_2	20°, Apparatur nach Warburg $n/10000$ -Lsg. 40°, pH variiert 38°, Schüttelbirne 40°, 100 h, 37 h	O_2 -Verbrauch CO_2 $CO_2:NH_3 = 1:1$, HCHO CO_2	Manometrisch CO_2 -Best. CO_2, NH_3 -Best., „keine vollständige Verbrennung“ CO_2 -Best., „Vollständige Verbrennung“	Negelein (21) Gompel, Mayer, Wurmser (25) Wieland u. Bergel (30) Mayer u. Wurmser (33)
70	Dimethylglycin	Tierkohle	20°, 5—10 h	100%iger Zerfall	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
71	Glycinanhydrid (Diketopiperazin)	Tierkohle	Apparatur nach Wieland	Beständig	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
72	Alanin	a) Blutkohle b) Blutkohle c) Wie 69c d) Aktivkohle e) Tierkohle f) Tierkohle	20°, Apparatur nach Warburg 40°, pH variiert Wie 69c Wie 69d 12 h 8 h, Stickstoff	O_2 -Verbrauch CO_2 , $CO_2:NH_3 = 1:1$, CH_3CHO CO_2 10%ige Umsetzung 14%ige Umsetzung	Manometrisch CO_2 -Best. CO_2, NH_3 -Best. CO_2 -Best. Vollständige Verbrennung Chemisch Chemisch	Negelein (21) Wie 69b Wie 69c Wie 69d Bergel u. Bolz (42) Wieland, Drishaus, Kochara (48)
73	Alaninamid	Tierkohle	12 h	3%ige Umsetzung	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
74	N-Methylalanin	Tierkohle	40°, 12 h	CO_2 , Aldehyd, Methylamin	Setzt sich 2—3mal so rasch um wie Alanin, chemisch	Bergel u. Bolz (42)
75	n-Aminobuttersäure	Blutkohle	20°	O_2 -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
76	α -Aminoisobuttersäure	a) Tierkohle b) Blutkohle	20°	Resistent Wird verhältnismäßig wenig angegriffen	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
77	Methylaminoisobuttersäure	Tierkohle		„Verhältnismäßig langsam abgebaut“	Chemisch	Bergel (46)
78	N-Dimethylaminoisobuttersäure	Tierkohle	20°	100%iger Zerfall in CO_2 , Dimethylamin, Aceton	Chemisch	Bergel u. Bolz (43)
79	Aminoisovaleriansäure	Blutkohle	20°	O_2 -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
80	Leucin	a) Blutkohle b) Blutkohle c) Blutkohle d) Zuckerkohle e) Fullererde f) Tierkohle	40° 20°, $n/10000$ -Lsg. 38° 38° Körpertemp. 40°, 5 h	CO_2, NH_3 , unvollständige Verbrennung O_2 -Verbrauch CO_2, NH_3 , Valeraldehyd CO_2, NH_3 , Valeraldehyd Verbrennt nicht 45%iger Umsatz CO_2, NH_3 , Aldehyd, 85%iger Umsatz 100%iger Umsatz	Manometrische Best. der O_2 -Aufnahme, Titration des NH_3 Manometrisch Manometrisch, Hemmung durch HCN Urethan hemmt, HCN nicht Manometrisch	Warburg u. Negelein (18) Negelein (21) Warburg u. Brefeld (28) Kuen (45) Bergel u. Bolz (42)
81	Dimethylleucin	Tierkohle	20°, 5 h 40°, 5 h	CO_2, NH_3 , Aldehyd, 85%iger Umsatz 100%iger Umsatz	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
82	Diäthylalanin	Tierkohle	40°, 16 h	100%iger Umsatz	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
83	Betain	Tierkohle	40°, 7 h	Wird nicht oxydiert	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
84	Betain des Leucins	Tierkohle	40°, 5 h	Wird nicht oxydiert	—	Bergel u. Bolz (42)
85	Leucyllleucin	Tierkohle	40°, 7 h	Wird nicht oxydiert	—	Bergel u. Bolz (42)
86	Acetylleucin	Tierkohle	40°, 6 h	Wird nicht oxydiert	—	Bergel u. Bolz (42)
87	n-Amino-Capronsäure	Blutkohle	20°	Wird oxydiert	Manometrisch	Negelein (21)
88	Dimethylaminoxyd-essigsäure	Tierkohle	45°, 5 h	6,5%iger Umsatz, kein Aldehyd	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
89	Iminobenztraubensäure	Tierkohle		CO_2		Bergel (46)
90	Asparaginsäure	Pd, Kohle	38°, Schüttelbirne	$CO_2:NH_3 = 2:1$	Chemisch	Wieland u. Bergel (30)
91	Cystin	Blutkohle	40°	CO_2, H_2O, NH_3, SO_3 , komplizierter Reaktionsverlauf	Manometrisch u. chemisch	Warburg u. Negelein (18)
92	Cystein	Blutkohle	40°	CO_2, H_2O, NH_3, SO_3 , komplizierter Reaktionsverlauf	Manometrisch u. chemisch	Warburg u. Negelein (18)

Tabelle 7. Organische Verbindungen. b) Cycliche Verbindungen.

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
93	Benzylalkohol	Tonerde bei Gegenwart von Anilin	Nitrobenzol als Lösungsmittel	Benzaldehyd, quantitative Umsetzung Benzoësäure		Rosenmund (27)
94	Benzaldehyd	Pd-Schwarz, Tierkohle				Wieland (20)
95	Mandelsäure	Kohle	20°, Adsorptionsversuche		Langsame Konzentrationsabnahme	Freundlich (8)
96	Phenylbrenztraubensäure	Pd-Schwarz, Kohle	20°	Phenylessigsäure, CO ₂ , Benzaldehyd, Benzoësäure, Oxalsäure		Wieland (29)
97	Phenylalanin	Pd-Schwarz, Kohle	38°	CO ₂ : NH ₃ = 1:1, Phenylacetaldehyd		Wieland u. Bergel (30)
98	Tyrosin	Blutkohle	38°	CO ₂ (unvollständige Oxydation)		Warburg u. Negelein (18)
99	p-Phenylendiamin	Tierkohle	20°, 12 h	Bismarckbraun	Farbe!	Cazeneuve (6)
100	α-Naphthylamin	Tierkohle	20°, 12 h	Farbstoff (violettrosa)	Farbe!	Cazeneuve (6)
101	Leukanilin	Tierkohle	Siedetemp.	Rosanilin	Farbe!	Hofmann (2)
102	Indigodisulfonsäure	Pd-Schwarz			Entfärbung	Wieland (20)
103	Hydrochinon	a) Tierkohle, Pd-Schwarz b) Kohle (Norit)	Gegenwart von K-Persulfat oder Dibenzoylperoxyd Ätherische Lsg. Ätherische Lsg.	Beschleunigung der Oxydation Chinhydrone, Chinon Thymochinhydrone, Thymochinon		Wieland (20) Gandini (44) Gandini (44)
104	Thymohydrochinon	Norit				
105	Buccocampher	a) Norit b) Pt-Schwarz	Ätherische Lsg.	α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure Oxybuccocampher, Oxythymochinon		Gandini (44) Cusmano (25a)
106	Tetrahydrobenzol	Os	Schüttelkolben	O ₂ -Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
107	Menthen	Os	Schüttelkolben	O ₂ -Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
108	Limonen	Os	Schüttelkolben	O ₂ -Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
109	Cyclohexen	Os	Schüttelkolben	Cyclohexenol, Cyclopentenaldehyd, Adipinsäure, Oxy-cyclohexanon		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
110	1,4-Dimethylcumarin	Os	Schüttelkolben	O ₂ -Aufnahme		K. v. Auwers (12)
111	Phenylthioharnstoff	Tierkohle		Hectorsche Base, Schwefel	Manometrisch, titrimetrisch	Freundlich u. Bjerke (13)

Tabelle 8. Verschiedene Stoffe.

Nr.	Stoff	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte		Autor
112	Guajactinktur	Tierkohle, Pb ₃ O ₄		Blaufärbung		
113	Leinölemulsion	Tierkohle	1 cm ³ Leinöl in 250 cm ³ 1%iger Na ₂ CO ₃ emulgiert	Beschleunigung der Oxydation		Nach Mc Bain (54) Wright u. Alstyne (40)
114	Schwefelhaltiges Erdöl	Geglühter Bauxit		O ₂ -Übertragung?		Liesegang (56)
115	Gerbstoffhaltige Lsg.	Tierkohle		Braunfärbung		Cazeneuve (6)
116	Wein	Holzkohle	In CO ₂ ausgekühlte Holzkohle wirkt weniger stark entfärbend als die mit O ₂ beladenen.			Cazeneuve (6)

verwendete pflanzliche Aktivkohle dürfte die Tierkohle weit übertreffen.

Mit der Untersuchung eines umkehrbaren Vorganges befaßt sich bisher nur eine Arbeit [Johne u. Weden (47)], die zu dem bemerkenswerten Ergebnis führte, daß die Tierkohle in Gegenwart von Sauerstoff je nach dem pH-Wert der Lösung Ferrocyanikalium vollständig oxydiert oder Ferricyankalium vollständig reduziert und daß die Potentiale der Mischung der beiden Salze in alkalischem, neutralem und schwach saurem Milieu genau mit den Potentialen der Sauerstoffelektrode beim gleichen pH übereinstimmen.

III. Die Katalysatoren.

A. Kohle.

1. Tierblutkohle („hochwertig, biologisch geprüft“), von Merck, Warburg (18).
2. Blutkohle, Merck, 10% SiO₂, 0,2% Fe, Warburg (23, 28).
3. Blutkohle, Merck, 8% Asche, Feigl (17).
4. Tierblutkohle, Negelein (21).
5. Blutkohle (Carbo medicinalis Merck, hochwertig, biologisch geprüft), Warburg (24).
6. Blutkohle, Merck, Warburg (11, 19), Johne u. Weden (47).
7. Blutkohle, Gompel, Mayer u. Wurmser (25), Freundlich u. Fischer (31), Rosenthaler u. Türk (6a).
8. Häminkohle, Warburg (23).

9. Carbo medicinalis Merck, *Kutzelnigg* (39).
10. Carbo animalis puriss. siccus Merck, *Bergel* u. *Bolz* (42, 43, 46), *Püschel* (41), *Tamamushi* u. *Umezawa* (49).
11. Tierkohle Kahlbaum pro anal. Nr. 2155, *Wieland*, *Drishaus Koschera* (48).
12. Tierkohle, *Hofmann* (2).
13. „Noir animal“, *Cazeneuve* (6).
14. „Animal charcoal“, Merck (83,6) % Asche, Ca-Phosphat und wenig Fe, *Firth* u. *Watson* (26).
15. „Animal charcoal“, *Wright* u. *Alestyne* (40).
16. Spodium, *Johne* u. *Weden* (47), *Püschel* (41).
17. Kohle aus Hornspänen 0,42 % Fe, Kohle aus Casein, Kohle aus Leim (0,10 % Fe), Knochenkohle, gereinigt, *Püschel* (41).

18. Buchsbaumholzkohle, *Calvert* (1).
19. Birkenkohle, mit Soda gemischt, *Doroszewski* u. *Pawlow* (14).
20. Lindenkohle, 0,93 % Fe, *Püschel* (41).
21. Cellulosekohle (Sorbold), *Wieland* (29).
22. (Sorbold, Sanasorben, Waldhof), *Wieland* u. *Bergel* (30).
23. Carboraffin, 2,92 % Asche, 0,68 mg Eisen/g, *Tamamushi* u. *Umezawa* (49).
24. Norit, *Gandini* (44).
25. Aktivkohle, Bayer, *Kutzelnigg* (39).
26. Charbon végétal activé, *Mayer* u. *Wurmser* (33).
27. Phytodynam, 0,37 % Fe, *Püschel* (41).
28. „Charcoal“³⁾, *Rideal* u. *Wright* (32).
29. Kahlbaumsche Kohle aus Rohrzucker, *Warburg* (11).
30. Zuckerkohle, *Warburg* (23, 24, 28), *Tamamushi* u. *Umezawa* (49).
31. Kohle nach *Tammann*, aus CCl_4 u. Hg, *Heymann*, *Salomon* u. *Kieffer* (38).
32. Graphit, Ruß, *Kutzelnigg* (39).

B. Platinmetalle, Tellur.

1. Platinschwarz, *Mulder* (3), *Cusmano* (25a), *E. Müller* (55a), *Störmer* (58).
2. Palladiumschwarz, *Wieland* (9, 20, 29), *Wieland* u. *Bergel* (30).
3. Osmium, *Willstätter* u. *Sonnenfeld* (10), *K. v. Auwers* (12).
4. Tellur, *Willstätter* u. *Sonnenfeld* (10).

C. Oxyde.

1. CuO, *Kutzelnigg* (39, 52).
2. Tonerde, mit Fe verunreinigt, *Rosenmund* (27).
3. Geglühter Bauxit, *Liesegang* (56).
4. Fasertererde, *Kutzelnigg* (39).
5. Silicagel, *Kutzelnigg* (39).
6. PbO , Pb_3O_4 , *Kutzelnigg* (39).
7. Cr_2O_3 , *Kutzelnigg* u. *Wagner* (51).
8. MnO_2 , *Mayer* u. *Wurmser* (33), *Ingersoll* (33a), *Kutzelnigg* (39).
9. Mn_2O_3 , *Ingersoll* (33a).
10. Mn_3O_4 , *Ingersoll* (33a), *Kutzelnigg* (39).
11. MnO , *Mayer* u. *Wurmser* (33), *Ingersoll* (33a).
12. Fe_2O_3 , *Kutzelnigg* (39).
13. CoO , *Le Blanc* u. *Möbius* (37).
14. Co_2O_4 , *Le Blanc* u. *Möbius* (37), *Kutzelnigg* (39).
15. NiO , *Le Blanc* u. *Sachse* (34), *Kutzelnigg* (39).

D. Fullererde, Ton.

1. Fullererde, *Kutzelnigg* (39).
2. Fullererde, 5,08 % Fe, *Kuen* (45).
3. Ton, *Kutzelnigg* (39).

Wie man aus der vorstehenden Zusammenstellung ersieht, wurden Kohlepräparate und unter diesen wieder Blutkohlen am häufigsten angewendet. Da die Blutkohle Eisen enthält, war es naheliegend, ihre katalytische Wirkung mit dem Eisengehalt in Zusammenhang zu bringen. In der Tat konnte *Warburg* (23, 24) zeigen, daß die Oxydation von Aminosäuren an Blutkohle durch Blausäure gehemmt wird, was auf der Bindung der Blausäure durch das Eisen beruht. Anderseits zeigte aber *Warburg*, daß auch an der Oberfläche der vollkommen eisenfreien Zuckerkohle Oxalsäure und Leucin zu verbrennen vermögen, wobei eine spezifische Blausäurehemmung nicht auftritt. Ähnlich verhält sich nach *Warburg* die durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr von Eisen befreite Blutkohle. Die Zuckerkohle und die mit Säure behandelte Blutkohle

³⁾ Für „charcoal“ fehlt im Deutschen ein genau entsprechender Ausdruck. Keinesfalls bedeutet es Holzkohle, wie manchmal übersetzt wird, denn sonst wäre die Zusammensetzung „animal charcoal“ (26, 40) nicht möglich.

unterscheiden sich von der unbehandelten Blutkohle noch dadurch, daß sie, in Wasser suspendiert, Sauerstoff locker binden. Während die Zuckerkohle katalytisch wirksam ist, erwies sich die von *Warburg* u. *Brefeld* (28) hergestellte „Silicatzuckerkohle“ als unwirksam. Sie ließ sich auch durch Zusatz von Eisensalz bei der Herstellung nicht aktivieren. Wohl aber konnten *Warburg* u. *Brefeld* eine sehr wirksame künstliche Blutkohle dadurch gewinnen, daß sie die Silicatzuckerkohle mit Häminzusatz herstellten oder von reinem Hämin ausgingen. Für die Wirksamkeit des Eisens in der Blutkohle und die Blausäureempfindlichkeit der Blutkohle ist daher maßgebend, daß das Eisen an Stickstoff gebunden ist, was auch noch durch weitere Versuche (Aktivierung von Kohlen aus Anilinfarbstoffen durch Eisensalz) erhärtet wurde⁴⁾.

Auch die katalytische Wirkung der Fullererde wird von *Kuen* (45) auf deren Eisengehalt zurückgeführt, von dem aber nur ein bestimmter Anteil wirksam ist, denn er fand, daß die mit Salzsäure digerierte Fullererde nicht mehr befähigt war, Sauerstoff zu übertragen, obwohl nur 0,33 % Fe bei einem Gehalt von 5,08 % herausgelöst wurden.

Tamamushi u. *Umezawa* (49) gelang die Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure nur mit eisenhaltiger Kohle (Tierkohle, Carboraffin), nicht aber mit Zuckerkohle.

Schließlich konnte *Rosenmund* nachweisen (27), daß die katalytische Wirkung der Tonerde bei der Oxydation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in Gegenwart von Anilin darauf beruht, daß als Verunreinigung vorhandenes Eisen durch Anilin aktiviert wird.

Anderseits ergab eine Untersuchung von *Püschel* (41), daß die Beschleunigung der Oxydation von Bleisulfid zu Bleisulfat in keiner Beziehung zum Eisengehalt der Kohle steht (in den Grenzen 0,03—0,93 %), der Adsorptionskraft aber vollkommen parallel geht.

Über eine eigenartige, starke Aktivierung der Tierkohle durch Jod berichten *Firth* u. *Watson* (26). Die Tierkohle wurde, nach einer viermaligen Behandlung mit Jod, erhitzt, um die Hauptmenge des Jods auszutreiben, dann mit alkoholischer Pottasche, um die letzten Spuren Jod zu entfernen und zuletzt mit destilliertem Wasser gewaschen. Sobald Alkohol mit der so behandelten Kohle in Berührung kam, setzte eine lebhafte Reaktion ein, und Geruch nach Aldehyd trat auf.

An verschiedenen hergestellten Chromoxydpräparaten konnte die starke Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Darstellungsweise gut studiert werden [*Kutzelnigg* u. *Wagner* (51)]. Grobteiliges Chromoxyd (wie es im, *Guignet-Grün* vorliegt) und kristallines Oxyd, wie es durch Erhitzen des Hydroxyds auf etwa 700° erhalten wurde, sind praktisch unwirksam. Sehr wirksame Präparate erhält man dagegen, wenn man das Hydroxyd auf nur 400—450° erhitzt, wobei ein scharfes Maximum auftritt. Ein gutes Sauerstoffübertragungsvermögen besitzen ferner noch die durch Zersetzen von Quecksilberchromat oder Ammoniumbichromat erhaltenen Präparate.

Ferner konnte gezeigt werden, daß auch das Vermögen des Eisenoxyds und Kupferoxyds, Sauerstoff zu übertragen, durch die Darstellungsweise (die Temperatur der Vorbehandlung) beeinflußt wird [*Kutzelnigg* (52)].

Die Wirksamkeit der genannten Oxyde wurde an dem Grade der Beschleunigung der Reaktion $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightarrow \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gemessen, ebenso auch die Wirksamkeit einiger anderer Oxyde, deren Darstellungsweise nicht weiter variiert wurde [*Kutzelnigg* (39)]. Auffallend war dabei unter anderem das hohe Sauerstoffübertragungsvermögen

⁴⁾ Vgl. dazu aber *F. Hawrowitz*, Jahresber. Physiol. 1928, S. 208; zitiert bei *Püschel* (41).

des Nickeloxys. *Le Blanc* u. *Sachæ* (34) haben nachgewiesen, daß dieses Sauerstoff in aktiver Form enthält, worauf auch die schwarze Farbe beruht. (Ein höheres Nickeloxyd wird dabei nicht gebildet; das Gitter wird durch die Sauerstoffaufnahme nicht geändert.) Diese Autoren haben den aktiven Sauerstoff durch die Jodauscheidung aus angesäuerten Jodkaliumlösungen nachgewiesen. Ähnliches wie für das Nickeloxyd gilt für CoO und Co_3O_4 . In diesem Falle zogen *Le Blanc* und *Möbius* (37) die Oxalsäure-Oxydation zur Analyse heran.

Mayer u. *Wurmser* (33) und *Ingersoll* (33a) befaßten sich mit der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Manganoxyde bei der Oxydation von Natriumacetat, Natriumformiat usw. und von Glucose und Glycin.

Sonstige Untersuchungen über die Anwendung von Oxydkatalysatoren scheinen nicht vorzuliegen, obwohl diese gegenüber der Kohle manchen Vorteil bieten dürften.

Zur Zusammensetzung der metallischen Katalysatoren ist noch zu bemerken, daß sich bei den von *Willstätter* u. *Sonnenfeld* (10) studierten Reaktionen das Osmium nicht durch Platin, Palladium oder Rhodium ersetzen ließ, während Tellur einigermaßen wirksam war.

In diesem Zusammenhange sei auf die Befunde von *Meyerhof* u. *Weber* (22) einerseits und *Kuen* (45) andererseits hingewiesen, wonach Glucose wohl an Kohle, nicht aber an Fullererde, Fructose aber an Kohle wenig, an Fullererde merklich oxydiert wird.

Über die Möglichkeit der Reaktionslenkung durch bestimmte Katalysatoren ist wenig bekannt. Zum Teil mag das daran liegen, daß man sich in vielen Fällen mit der manometrischen Messung des Reaktionsverlaufes oder der Kohlendioxbestimmung begnügt hat, ohne nach Neben- oder Zwischenprodukten zu fahnden. (Solche wurden vor allem in den Untersuchungen von *Wieland* und *Bergel* u. *Bolz* beachtet.) Buccocampher liefert mit Norit und mit Platinschwarz als Katalysatoren verschiedene Reaktionsprodukte [105 a und b]. Bernsteinsäure wird nach *Gompel*, *Mayer* u. *Wurmser* (25) zu Kohlendiox verbrannt, nach *Tamamushi* u. *Umezawa* (49, 50) dagegen an eisenhaltiger Kohle zu Fumarsäure dehydriert, ohne daß CO_2 auftritt. *Bergel* u. *Bolz* (42) zeigen, daß Tierkohle Aminosäuren gegenüber dehydrierend wirkt, daß dieses aber bei den viel stärker angreifbaren Dialkylaminosäuren nicht der Fall sein kann.

Hinsichtlich der Blutkohle als Atmungsmodell (*Warburg*) bemerken *Bergel* u. *Bolz*, daß ein Unterschied gegenüber den biologischen Verhältnissen insofern besteht, als α -Ketosäuren als Zwischenprodukte beim Modellversuch nicht auftreten.

Über die Art der Aktivierung des Sauerstoffes an den Katalysatoren läßt sich allgemein noch nichts Bestimmtes aussagen. Der Mechanismus kann wohl von Fall zu Fall verschieden sein. Bemerkenswert ist, daß sowohl die Elemente, die oxydationskatalytisch wirksame Oxyde geben, als auch die wirksamen Elemente Kohlenstoff, Platin, Palladium, Osmium an Minima der Atomvolumenkurve stehen' [*Kutzelnigg* (52)].

Daß der Sauerstoff an der Tierkohle ganz unerwartet fest haftet, zeigt eine Untersuchung von *Wieland*, *Drishaus* u. *Koschara* (48): der von der Kohle gebundene Sauerstoff wird selbst bei heißer Rotglut von Wasserstoff nicht weggenommen, während er in wässriger Suspension bei 100° mit Aminosäuren in derselben Zeit fast vollständig in Reaktion tritt. Eine nahezu völlige Inaktivierung der Kohle wurde erst dadurch erreicht, daß sie 40 h in Alaninlösung gekocht, unter Stickstoff abfiltriert und in Wasser-

stoff bei 1000° geglüht wurde. — Mit der Art der Bindung des Sauerstoffes an Kohleoberflächen befassen sich ferner Untersuchungen von *Lovry* u. *Hullet* (16), *Rideal* u. *Wright* (32, 35), auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann.

Gandini (44) stellt fest, daß der Luftsauerstoff in Gegenwart von Aktivkohle Buccocampher in der gleichen Weise wie Ozon oxydiert.

IV. Praktische Bedeutung. Anwendungen.

Die großtechnische Anwendung der Oxydationskatalyse ist bisher auf die Gasphase beschränkt geblieben. Ihre große Bedeutung auf diesem Gebiet [Schwefelsäure, Salpetersäure, Gewinnung von Schwefel aus dem Kokereigas (15)] ist zu bekannt, als daß man dabei zu verweilen brauchte⁶⁾. Inniherin sind aber auch einige technische Anwendungen in flüssiger Phase zu verzeichnen.

So werden Kohlefilter, die zur Trinkwasser- oder Rübensaftreinigung verwendet wurden, dadurch wieder brauchbar, daß man sie der Luft aussetzt, wobei die adsorbierten Keime oder Farbstoffe oxydiert werden [*Hofmann* (53)]. Vielleicht beruht auch die Wirkung der Entfärbungskohlen (*Cazeneuve* (6), *Wein!* [116]) und Bleicherden zumindest zum Teil auf der Sauerstoffübertragung. Diesbezügliche Untersuchungen scheinen leider zu fehlen. Der Befund *Dunstans* [zitiert bei *Liesegang* (56)], daß auf 200° erhitzter Bauxit, der im Vakuum auskühlte, sein „Adsorptionsvermögen“ für die Schwefelverbindungen im Petroleum verlor, es aber bei erneutem Erhitzen an der Luft zurückhielt, wird von *Liesegang* im Sinne einer Sauerstoffübertragung gedeutet.

Eine Reduktionskatalyse liegt wahrscheinlich in folgenden Fällen vor: 1. bei der Entgoldung der Chlorwasser auszüge goldhaltiger Pyrite durch Kohlefilter [*Plattner*-Verfahren; *Hofmann* (53)], 2. bei der Entchlorung des zum Zwecke der Desinfektion und Reinigung mit einem kleinen Überschuß von Chlor behandelten Wassers über grobkörniger Aktivkohle.

Anwendungen zu präparativen Zwecken wären sicher in manchen Fällen gegeben. So weist z. B. *Wieland* (9) auf die Darstellung von Brenztraubensäure aus Milchsäure durch Dehydrierung mit Palladium hin.

Andererseits muß man bei der Anwendung von Entfärbungsmitteln, besonders von Blutkohle, ihre oxydierende Wirkung beachten, worauf schon *Rosenthaler* und *Türk* (7) hinwiesen, die bei ihren Untersuchungen über die adsorbierende Wirkung verschiedener Kohlesorten, die gewichtsanalytisch durchgeführt wurden, häufig gefärbte Rückstände erhielten, obwohl sie reine Substanzen anwendeten (Guajaconsäure, Aloin, Kaliumjodid, Brenzcatechin, Pyrogallol, Codein, Codeinphosphat).

Bei der medizinischen Anwendung der Tierkohle ist nach *Starkenstein* (57) zu beachten, daß diese unter Umständen, statt entgiftend zu wirken, die Toxizität jener Stoffe steigern kann, die sie vermöge ihrer Adsorptionskraft entgiften sollte. *Püschel* (41) hat einen solchen Fall, nämlich die Erhöhung der Salzsäurelöslichkeit von Bleisulfid bei Gegenwart von Kohle, näher untersucht und als Oxydationskatalyse durch die Kohle klargestellt (Bildung von Bleisulfat).

Sollte nicht auch bei der erwünschten Wirkung der Tierkohle im Organismus neben ihrer Adsorptionskraft ihre oxydationskatalytische Fähigkeit eine Rolle spielen? Eine Untersuchung dieser Frage wäre gewiß von Interesse.

Zum Schluß sei auf die Oxydationskatalyse als mögliche Störungsquelle bei der chromatographischen Ad-

⁶⁾ In neuerer Zeit hat die katalytische Oxydation organischer Verbindungen im Dampfzustand erhöhtes Interesse gefunden. Vgl. z. B. *Marek* u. *Hahn* (54a).

sorption hingewiesen. Dieses heute viel Beachtung findende Verfahren verwendet bekanntlich die verschiedene Affinität der in einem Gemisch vorhandenen Bestandteile zu verschiedenen Adsorptionsmitteln zu deren Trennung. Bei der Wahl der Adsorptionsmittel mußte beachtet werden, ob sie nicht sauerstoffübertragend wirken. Das ist z. B. bei Fullererde der Fall (39, 45), im begrenzten Maße auch bei Silicagel, und könnte bei leicht oxydablen Stoffen, wie z. B. Vitaminen, zu einer Zersetzung führen.

In diesem Zusammenhang mag vielleicht auch eine Zusammenstellung solcher Adsorptionsmittel, die sich als katalytisch unwirksam erwiesen haben, erwünscht sein (Kutzelnigg (39, 52), geprüft gegenüber Kaliumferrocyanid): ZnO (unabhängig von der Darstellungsart), MgO, CaO, BaO, HgO, As₂O₃, Sb₂O₃, CaCO₃, BaCO₃, BaSO₄.

Zu den wirksamsten Sauerstoffüberträgern gehören anderseits (39): Aktivkohle, Blei-4-oxyd, Mangan-4-oxyd, schwarzes Nickeloxyd, die sämtlich weit wirksamer sind als Tierkohle.

[A. 56.]

Schrifttum.

A. Zeitschriften.

1867.

(1) *Crace Calvert*, J. chem. Soc. London **5**, 293.

1874.

(2) *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 530.

1883.

(3) *E. Mulder*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **2**, 44.

1886.

(4) *Grimaux*, Bull. Soc. chim. France, (2), **45**, 481.

1887.

(5) *Grimaux*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **104**, 1276.
1890.

(6) *P. Cazeneuve*, ebenda **110**, 788.

1906.

(7) *L. Rosenthaler* u. *F. Türk*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **244**, 534.

1907.

(8) *H. Freundlich*, Z. physik. Chem. Abt. A. **57**, 458.

1913.

(9) *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3332.

(10) *R. Willstätter* u. *E. Sonnenfeld*, ebenda **46**, 2952.

1914.

(11) *O. Warburg*, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **155**, 547.

1916.

(12) *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 824.

(13) *H. Freundlich* u. *A. Bjerke*, Z. physik. Chem. Abt. A. **91**, 1.

1917.

(14) *A. G. Doroszewski* u. *G. S. Pawlow*, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 169 (Chem. Ztbl. 1923, III, 720).

(15) *W. Schumacker*, D. R. P. 331287, Kl. 26d, vom 6. 3. 1917 (ausg. 31. 12. 1920). (Chem. Ztbl. 1921, II, 578.)

1920.

(16) *Lowry* u. *Hullet*, J. Amer. chem. Soc. **42**, I, 1393.

1921.

(17) *F. Feigl*, Z. anorg. allg. Chem. **119**, 305.

(18) *O. Warburg* u. *E. Negelein*, Biochem. Z. **113**, 257.

(19) *O. Warburg*, ebenda **119**, 134.

(20) *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2353.

1923.

(21) *E. Negelein*, Biochem. Z. **142**, 493.

(22) *O. Meyerhof* u. *H. Weber*, ebenda **135**, 558.

(23) *O. Warburg*, Naturwiss. **11**, 159.

(24) *O. Warburg*, Biochem. Z. **136**, 266.

(25) *M. Gompel*, *A. Mayer*, *R. Wurmser*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **178**, 1025.

(25a) *G. Cusmano*, Gazz. chim. ital. **53**, 158.

1924.

- (26) *J. B. Firth* u. *F. S. Watson*, Trans. Faraday Soc. **20**, 370.
- (27) *K. W. Rossmund*, Chemiker-Ztg. **48**, 725.
- (28) *O. Warburg* u. *W. Brefeld*, Biochem. Z. **145**, 461.
- (29) *H. Wieland*, Liebigs Ann. Chem. **436**, 229.
- (30) *H. Wieland* u. *F. Bergel*, ebenda **439**, 196.

1925.

- (31) *H. Freundlich* u. *A. H. Fischer*, Z. physik. Chem. Abt. A. **114**, 413.
- (32) *E. K. Rideal* u. *W. M. Wright*, J. chem. Soc. London **127**, 1347.

1926.

- (33) *A. Mayer* u. *A. Wurmser*, Ann. Physiol. Physicochim. biol. **2**, 329.
- (33a) *C. D. Ingersoll*, ebenda **2**, 349.
- (34) *M. LeBlanc* u. *H. Sachse*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 58.
- (35) *E. K. Rideal* u. *W. M. Wright*, J. chem. Soc. London **1926**, 1813.

1928.

- (36) *O. Ruff*, *F. Ebert* u. *F. Luft*, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 49.

1929.

- (37) *M. LeBlanc* u. *E. Möbius*, Z. physik. Chem. Abt. A. **142**, 156, 172.

1930.

- (38) *E. Heymann*, *K. Salomon* u. *R. Kieffer*, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 97.

- (39) *A. Kutzelnigg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1753.

1931.

- (40) *G. Payling Wright* u. *M. van Alstyne*, J. biol. Chemistry **93**, 71.

- (41) *F. Püschel*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **161**, 455.

1933.

- (42) *F. Bergel* u. *K. Bolz*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**, 25.

- (43) *F. Bergel* u. *K. Bolz*, ebenda **220**, 20.

- (44) *A. Gandini*, Gazz. chim. ital. **63**, 9.

- (45) *F. M. Kuen*, Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **70**, 98.

1934.

- (46) *F. Bergel*, *K. Bolz* u. *R. Wagner*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **223**, 66.

- (47) *F. Johné* u. *H. Weden*, Biochem. Z. **273**, 147.

- (48) *H. Wieland*, *I. Drishaus* u. *W. Koschara*, Liebigs Ann. Chem. **513**, 203.

1935.

- (49) *B. Tamanushi* u. *H. Umezawa*, Acta phytochim. **8**, 221.

- (50) *B. Tamanushi* u. *H. Umezawa*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 761.

1936.

- (51) *A. Kutzelnigg* u. *W. Wagner*, Mh. Chem. **67**, 231.

- (52) *A. Kutzelnigg*, ebenda **67**, 241.

B. Bücher.

- (53) *K. A. Hofmann*: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. A., Braunschweig, 1922, S. 282.

- (54) *J. W. McBain*: The Sorption of Gases and Vapours by Solids, London, 1932, S. 121.

- (54a) *L. F. Marek* u. *Dorothy A. Hahn*: The catalytic Oxidation of organic compounds of the vapour phase, New York 1932.

- (55) *W. Mecklenburg*, in *Liesegang*: Kolloidchemische Technologie, 2. A., Dresden u. Leipzig, 1931, S. 43.

- (55a) *E. Müller*: Das Eisen und seine Verbindungen, Dresden u. Leipzig, 1917.

- (56) *R. E. Liesegang*: Kolloide in der Technik, Dresden u. Leipzig, 1923.

- (57) *Starkenstein-Rost-Pohl*: Lehrbuch der Toxikologie, Berlin-Wien, 1929.

- (58) *R. Störmer*, in *Weyl*: Methoden der organischen Chemie, Leipzig, 1911, II/1, S. 21.

- (59) *H. Freundlich*: Kapillarchemie, 1909, S. 163.