

früher betrachtete Wahrscheinlichkeitsverhältnis ungefähr 1:1 ist, könnte somit der anwesende Sauerstoff nur unwesentlich 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-

tionsperioden<sup>27)</sup>. Da aber über die Arbeitsweise in ihnen nicht viel enthalten ist, läßt sich wohl ein abschließendes Urteil nicht fällen.

Wir möchten nicht verfehlen, 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.]

<sup>27)</sup> H. Stobbe u. G. Posnjak, Liebigs Ann. Chem. **371**, 259 [1910].

## Katalytische Oxydation gelöster Stoffe an der Oberfläche pulverförmiger Kontakte<sup>1)</sup>

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 Schrifttumsangaben 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 anzuordnen, 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 Schrifttumsangaben 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 (Atemungsmodell) 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:

<sup>1)</sup> 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]<sup>2)</sup>, Aminosäuren mit der Gruppe  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  oder  $\text{CHNH}_2$  sind an Kohle bedeutend reaktionsfähiger als solche mit der Gruppe  $\text{RRCNH}_2$ .

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, ( $\alpha$ -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  $\text{CO}_2$ “ 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*

<sup>2)</sup> Zahlen in eckigen Klammern: laufende Nummern in den Tabellen.

Tabelle 1. Anorganische Verbindungen.

## a) Oxydation.

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

Tabelle 2. Anorganische Verbindungen.

## b) Reduktion.

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

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

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
28	$C_2H_5OH$	a) Buchsbaumholzkohle b) Mit Jod vorbehandelte Tierkohle c) Fullererde	Zimmertemp. Zimmertemp. Körpertemp.	Essigsäure Acetaldehyd Langsame Verbrennung	Manometrisch	Calvert (1) Firth u. Watson (26) Kuen (45)
29	$C_5H_{11}OH$	Buchsbaumholzkohle	Zimmertemp.	Valeriansäure		Calvert (1)
30	$C_2H_4(OH)_2$	Pt-Schwarz		Glykolsäure		Störmer (58)
31	$C_3H_8(OH)_3$ Propylenglykol	Pt-Schwarz		Milchsäure		Störmer (58)
32	$C_3H_8(OH)_3$ Glycerin	a) Pt b) Kohle c) $MnO_2$	39°, Schüttelapparat 100 h	Glycerinaldehyd, Dioxyaceton	Adsorptionsversuch $CO_2$ -Best.	Grimauz (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	Manometrisch Adsorptionsversuch $CO_2$ -Best.	Wieland (20) Kuen (45) Freundlich (8)
34	Dioxyaceton	Fullererde	Körpertemp.	Rasche Oxydation		Gompel, Mayer, Wurmser (25)
35	$HCOOH$	a) Kohle b) Blutkohle	Zimmertemp. 40°, pH variiert	$CO_2$		Mayer-Wurmser (33)
36	$HCOONa$	Aktivkohle, $MnO_2$	39°	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Wie Nr. 35b
37	$CH_3COOH$	Blutkohle	Wie Nr. 35b	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Wie Nr. 36
38	$CH_3COONa$	Wie Nr. 36	39°	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Wie Nr. 35b
39	$C_2H_5COOH$	Blutkohle	Wie Nr. 35b	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Wie Nr. 36
40	$C_2H_5COONa$	Aktivkohle	39°	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Willstätter u. Sonnenfeld (10)
41	Ölsäure	Os		O-Aufnahme		Freundlich (59)
42	Oxalsäure	a) Blutkohle b) Blutkohle c) Zuckerkohle d) Blutkohle e) Kohle f) Blutkohle g) $CoO$ , $Co_3O_4$ h) Fullererde i) In $N_2$ ausgekochte Kohle	38°, 15,5° 38° Siedetemp. 40°, 50° 40° 100°, $H_2SO_4$ , 2 min Körpertemp. 100°	$CO_2$ , $H_2O$ $CO_2$ , $H_2O$ $CO_2$ $CO_2$ $CO_2$ Rasche Verbrennung 3,3%ige Umsetzung	Langsame Konzentrationsabnahme Manometrisch Urethane hemmen: HCN hemmt: Keine Hemmung durch HCN Defizit an Oxalsäure Übereinstimmung mit Warburg $CO_2$ -Best. Titration mit $KMnO_4$	Warburg (11) Warburg (24) Warburg (24) Feigl (17) Rideal u. Wright (32) Wie Nr. 35b Le Blanc u. Möbius (37) Kuen (45) Wieland, Drishaus, Koschara (48)
43	Na-Oxalat	Aktivkohle, $MnO_2$ , $MnO$	39°	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Mayer-Wurmser (33)
44	Malonsäure	Zuckerkohle	Versch. Temp.	Glyoxylsäure, $CO_2$ , $H_2O$	Indol- $H_2SO_4$	Rideal u. Wright (32)
45	Bernsteinsäure	a) Blutkohle b) Tierkohle	40° 1%ige Lsg., 35°, einige Minuten	$CO_2$ Fumarsäure, Kein $CO_2$	$CO_2$ -Best. Qualitativer Nachweis der Fumarsäure. KCN, Amylalkohol, hemmen	Wie Nr. 35b Tamamushi u. Umezawa (49, 50)
46	Na-Succinat	Aktivkohle, $MnO_2$	39°	$CO_2$	$CO_2$ -Best.	Wie Nr. 36
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 35b Apparatur nach Wieland, 40°, 5 h	Brenztraubensäure, $CO_2$ , Essigsäure Im Vergleich zu Aminosäuren beständig $CO_2$ „Keine Spur $CO_2$ “	Manometrisch $CO_2$ -Best. Chemisch	Wieland (9) 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 <sub>4</sub> -Lactat	Tierkohle	40°, 5 h	„Keine Spur CO <sub>2</sub> “	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
50	Na-Lactat	Aktivkohle, MnO <sub>2</sub>	39°, 100 h, n/100-Lsg.	CO <sub>2</sub> , vollständige Verbrennung	CO <sub>2</sub> -Best.	Mayer, Wurmsier (33)
51	β-Oxybuttersäure	Fullererde	Körpertemp., Apparatur nach Warburg	Rasche Oxydation	Manometrisch	Kuen (45)
52	Brenztraubensäure	a) Pd-Schwarz, Cellulosekohle (Sorboid) b) Blutkohle c) Fullererde	20° 40° Wie Nr. 51	CO <sub>2</sub> , Essigsäure CO <sub>2</sub> Rasche Oxydation	CO <sub>2</sub> -Best.	Wieland (29) Wie 48c Kuen (45)
53	Na-Salz von 52	Aktivkohle	39°	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Best.	Wie 50
54	Citronensäure	a) Blutkohle b) Blutkohle	Adsorptionsbest. 40°	CO <sub>2</sub>	Konzentrationsabnahme CO <sub>2</sub> -Best.	Freundlich (8) Wie 48c
55	Na-Citrat	Aktivkohle	39°, n/100-Lsg.	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Best.	Wie 50
56	Äpfelsäure	Blutkohle	40°	Im Vergleich zu Aminosäuren beständig	Manometrisch	Warburg u. Negelein (18)
57	Gluconsäure	Pd-Schwarz	40°	CO <sub>2</sub>		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 c) Kohle d) Blutkohle e) Aktivkohle f) MnO <sub>2</sub> g) MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MnO h) Fullererde	40° 40° 38° 40°, pH variiert 39°, 100 h n/100-Lsg. 39°, 30 h 40° Körpertemp., Apparatur nach Warburg	CO <sub>2</sub> „Nimmt keine merklichen O <sub>2</sub> -Mengen auf“ Nicht merkbar oxydiert Wird meßbar oxydiert Vollständige Verbrennung Oxydation Oxydation Nicht oxydiert	Manometrisch CO <sub>2</sub> -Best. CO <sub>2</sub> -Best. CO <sub>2</sub> -Best. Manometrisch	Wieland (9) Warburg u. Negelein (18) Meyerhof u. Weber (22) Gompel, Mayer, Wurmsier (25) Mayer, Wurmsier (33) Mayer, Wurmsier (33) Ingersoll (33a) Kuen (45)
62	Fructose	a) Kohle b) Fullererde	38° Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird wenig oxydiert Nimmt O <sub>2</sub> auf	Manometrisch, Äthylurethan hemmt nicht, Phenylurethan schwach	Meyerhof u. Weber (22) Kuen (45)
63	Galaktose	Fullererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
64	Arabinose	Fullererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
65	Saccharose	Fullererde	Körpertemp., neutrale Reaktion, 1 %ige Lsg.	Wird nicht oxydiert	Manometrisch	Kuen (45)
66	Hexose-phosphorsäure	a) Kohle b) Fullererde	38° Körpertemp.	Wird meßbar oxydiert Wird oxydiert	Hemmung durch Narcotika Manometrisch	Meyerhof u. Weber (22) Kuen (45)
67	Ca-Salz von Nr. 66	Kohle	38°	Wird oxydiert		Meyerhof u. Weber (22)
68	Glucosamin	Fullererde	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	20°, Apparatur nach Warburg	O <sub>2</sub> -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
		b) Blutkohle	n/10000-Lsg. 40°, pH variiert	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Best.	Gompel, Mayer, Wurmser (25)
		c) Kohle (Sorbold, Sanasorben), Pd-Schwarz	38°, Schüttelbirne	CO <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> = 1:1, HCHO	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> -Best., „keine vollständige Verbrennung“	Wieland u. Bergel (30)
		d) Aktivkohle, MnO <sub>2</sub>	40°, 100 h, 37 h	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Best., „Vollständige Verbrennung“	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	20°, Apparatur nach Warburg	O <sub>2</sub> -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
		b) Blutkohle	40°, pH variiert	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Best.	Wie 69b
		c) Wie 69c	Wie 69c	CO <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> = 1:1, CH <sub>3</sub> CHO	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> -Best.	Wie 69c
		d) Aktivkohle	Wie 69d	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Best. Vollständige Verbrennung	Wie 69d
		e) Tierkohle	12 h	10%ige Umsetzung	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
		f) Tierkohle	8 h, Stickstoff	14%ige Umsetzung	Chemisch	Wieland, Drishaus, Koschura (48)
73	Alaninamid	Tierkohle	12 h	3%ige Umsetzung	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
74	N-Methylalanin	Tierkohle	40°, 12 h	CO <sub>2</sub> , Aldehyd, Methylamin	Setzt sich 2—3mal so rasch um wie Alanin, chemisch	Bergel u. Bolz (42)
75	n-Aminobuttersäure	Blutkohle	20°	O <sub>2</sub> -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
76	α-Aminoisobuttersäure	a) Tierkohle		Resistent	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
		b) Blutkohle	20°	Wird verhältnismäßig wenig angegriffen	Manometrisch	Negelein (21)
77	Methylaminoisobuttersäure	Tierkohle		„Verhältnismäßig langsam abgebaut“	Chemisch	Bergel (46)
78	N-Dimethylaminoisobuttersäure	Tierkohle	20°	100%iger Zerfall in CO <sub>2</sub> , Dimethylamin, Aceton	Chemisch	Bergel u. Bolz (43)
79	Aminoisovaleriansäure	Blutkohle	20°	O <sub>2</sub> -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
80	Leucin	a) Blutkohle	40°	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , unvollständige Verbrennung	Manometrische Best. der O <sub>2</sub> -Aufnahme, Titration des NH <sub>3</sub>	Warburg u. Negelein (18)
		b) Blutkohle	20°, n/10000-Lsg.	O <sub>2</sub> -Verbrauch	Manometrisch	Negelein (21)
		c) Blutkohle	38°	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Valeraldehyd	Manometrisch, Hemmung durch HCN	Warburg u. Brefeld (28)
		d) Zuckerkohle	38°	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Valeraldehyd	Urethan hemmt, HCN nicht	Warburg u. Brefeld (28)
		e) Fullererde	Körpertemp.	Verbrennt nicht	Manometrisch	Kuen (45)
		f) Tierkohle	40°, 5 h	45%iger Umsatz		Bergel u. Bolz (42)
81	Dimethylleucin	Tierkohle	20°, 5 h	CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Aldehyd, 85%iger Umsatz	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
			40°, 5 h	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	—	Bergel u. Bolz (42)
84	Betain des Leucins	Tierkohle	40°, 5 h	Wird nicht oxydiert	—	Bergel u. Bolz (42)
85	Leucylleucin	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	Dimethylaminoxidessigsäure	Tierkohle	45°, 5 h	6,5%iger Umsatz, kein Aldehyd	Chemisch	Bergel u. Bolz (42)
89	Iminobrenztraubensäure	Tierkohle		CO <sub>2</sub>		Bergel (46)
90	Asparaginsäure	Pd, Kohle	38°, Schüttelbirne	CO <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> = 2:1	Chemisch	Wieland u. Bergel (30)
91	Cystin	Blutkohle	40°	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , komplizierter Reaktionsverlauf	Manometrisch u. chemisch	Warburg u. Negelein (18)
92	Cystein	Blutkohle	40°	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , komplizierter Reaktionsverlauf	Manometrisch u. chemisch	Warburg u. Negelein (18)

Tabelle 7. Organische Verbindungen. b) Cyclische Verbindungen.

Nr.	Verbindung	Katalysator	Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Analysenmethode Anmerkungen	Autor
93	Benzylalkohol	Tonerde bei Gegenwart von Anilin	Nitrobenzol als Lösungsmittel	Benzaldehyd, quantitative Umsetzung		Rosenmund (27)
94	Benzaldehyd	Pd-Schwarz, Tierkohle		Benzoessäure		Wieland (20)
95	Mandelsäure	Kohle	20°, Adsorptionsversuche		Langsame Konzentrationsabnahme	Freundlich (8)
96	Phenylbrenztraubensäure	Pd-Schwarz, Kohle	20°	Phenylelessigsäure, CO <sub>2</sub> , Benzaldehyd, Benzoessäure, Oxalsäure		Wieland (29)
97	Phenylalanin	Pd-Schwarz, Kohle	38°	CO <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> = 1:1, Phenylacetaldehyd		Wieland u. Bergel (30)
98	Tyrosin	Blutkohle	38°	CO <sub>2</sub> (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.	Rosamin	Farbe!	Hofmann (2)
102	Indigodisulfonsäure	Pd-Schwarz			Entfärbung	Wieland (20)
103	Hydrochinon	a) Tierkohle, Pd-Schwarz	Gegenwart von K-Persulfat oder Dibenzoylperoxyd	Beschleunigung der Oxydation		Wieland (20)
		b) Kohle (Norit)	Ätherische Lsg.	Chinhydron, Chinon		Gandini (44)
104	Thymohydrochinon	Norit	Ätherische Lsg.	Thymochinhydron, Thymochinon		Gandini (44)
105	Buccocampher	a) Norit	Ätherische Lsg.	α-Isopropyl-γ-acetyln-buttersäure		Gandini (44)
		b) Pt-Schwarz		Oxybuccocampher, Oxythymochinon		Cusmano (25a)
106	Tetrahydrobenzol	Os	Schüttelkolben	O <sub>2</sub> -Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
107	Menthen	Os	Schüttelkolben	O <sub>2</sub> -Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
108	Limonen	Os	Schüttelkolben	O <sub>2</sub> -Aufnahme		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
109	Cyclohexen	Os	Schüttelkolben	Cyclohexenol, Cyclopentenaldehyd, Adipinsäure, Oxy-cyclohexanon		Willstätter u. Sonnenfeld (10)
110	1,4-Dimethylcamaron	Os	Schüttelkolben	O <sub>2</sub> -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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Blaufärbung		Nach Mc Bain (54)
113	Leinölemulsion	Tierkohle	1 cm <sup>3</sup> Leinöl in 250 cm <sup>3</sup> 1%iger Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> emulgiert	Beschleunigung der Oxydation		Wright u. Alstyne (40)
114	Schwefelhaltiges Erdöl	Geglühter Bauxit		O <sub>2</sub> -Übertragung?		Liesegang (56)
115	Gerbstoffhaltige Lsg.	Tierkohle		Braunfärbung		Cazeneuve (6)
116	Wein	Holzkohle	In CO <sub>2</sub> ausgekühlte Holzkohle wirkt weniger stark entfärbend als die mit O <sub>2</sub> beladene.			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 p<sub>H</sub>-Wert der Lösung Ferrocyanid vollständig oxydiert oder Ferricyanid 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 p<sub>H</sub> übereinstimmen.

### III. Die Katalysatoren.

#### A. Kohle.

1. Tierblutkohle („hochwertig, biologisch geprüft“), von Merck, Warburg (18).
2. Blutkohle, Merck, 10% SiO<sub>2</sub>, 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), John 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 Koschura* (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. *Alstyne* (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, *Doroschewski* 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. Phytodynat, 0,37 % Fe, *Püschel* (41).
28. „Charcoal“<sup>3)</sup>, *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  $\text{CCl}_4$  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. *Sonnensfeld* (10), *K. v. Auwers* (12).
4. Tellur, *Willstätter* u. *Sonnensfeld* (10).

### C. Oxyde.

1.  $\text{CuO}$ , *Kutzelnigg* (39, 52).
2. Tonerde, mit Fe verunreinigt, *Rosenmund* (27).
3. Geglühter Bauxit, *Liesegang* (56).
4. Fasertonerde, *Kutzelnigg* (39).
5. Silicagel, *Kutzelnigg* (39).
6.  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ , *Kutzelnigg* (39).
7.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , *Kutzelnigg* u. *Wagner* (51).
8.  $\text{MnO}_2$ , *Mayer* u. *Wurmser* (33), *Ingersoll* (33a), *Kutzelnigg* (39).
9.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , *Ingersoll* (33a).
10.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *Ingersoll* (33a), *Kutzelnigg* (39).
11.  $\text{MnO}$ , *Mayer* u. *Wurmser* (33), *Ingersoll* (33a).
12.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Kutzelnigg* (39).
13.  $\text{CoO}$ , *Le Blanc* u. *Möbius* (37).
14.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , *Le Blanc* u. *Möbius* (37), *Kutzelnigg* (39).
15.  $\text{NiO}$ , *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 Wirksamkeit 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. Andererseits 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

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 wurde<sup>4)</sup>.

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.

Andererseits 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 Wirksamkeit 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

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> Vgl. dazu aber *F. Haurowitz*, Jahresber. Physiol. 1928, S. 208; zitiert bei *Püschel* (41).

des Nickeloxyds. *Le Blanc* u. *Sachse* (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 Jodausscheidung aus angesäuerter Jodkaliumlösung nachgewiesen. Ähnliches wie für das Nickeloxyd gilt für  $\text{CoO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 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 Manganoxys 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 Zusammenstellung 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 Kohlendioxydbestimmung 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 Kohlendioxyd verbrannt, nach *Tamamushi* u. *Umezawa* (49, 50) dagegen an eisenhaltiger Kohle zu Fumarsäure dehydriert, ohne daß  $\text{CO}_2$  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  $\alpha$ -Ketosauren 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. *Koschura* (48): der von der Kohle gebundene Sauerstoff wird selbst bei heller 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 *Lowry* 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 brauchte<sup>5)</sup>. Immerhin 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 zurückerhielt, wird von *Liesegang* im Sinne einer Sauerstoffübertragung gedeutet.

Eine Reduktionskatalyse liegt wahrscheinlich in folgenden Fällen vor: 1. bei der Entgoldung der Chlorwasserazüge 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-

<sup>5)</sup> 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 müßte 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, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>.

Zu den wirksamsten Sauerstoffüberträgern gehören andererseits (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. dtsh. 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. dtsh. pharmaz. Ges. **244**, 534.

1907.

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

1913.

- (9) H. Wieland, Ber. dtsh. 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. dtsh. chem. Ges. **9**, 824.  
(13) H. Freundlich u. A. Bjerke, Z. physik. Chem. Abt. A. **91**, 1.

1917.

- (14) A. G. Doroschewski u. G. S. Pawlow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 169 (Chem. Ztrbl. 1923, III, 720).  
(15) W. Schumacher, D. R. P. 331 287, Kl. 26d, vom 6. 3. 1917 (ausg. 31. 12. 1920). (Chem. Ztrbl. 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. dtsh. 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. Rosenmund, 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. Le Blanc 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. Le Blanc 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. dtsh. chem. Ges. **63**, 1753.

1931.

- (40) G. Payling Wright u. M. van Alstyne, J. biol. Chemistry **93**, 71.  
(41) F. Püschel, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **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. Johne u. H. Weden, Biochem. Z. **273**, 147.  
(48) H. Wieland, I. Drishaus u. W. Koschara, Liebigs Ann. Chem. **513**, 203.

1935.

- (49) B. Tamamushi u. H. Umezawa, Acta phytochim. **8**, 221.  
(50) B. Tamamushi 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 Oxydation 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.