

### Untersuchungen über Mischkatalysatoren. III. Die Adsorption von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexan durch die Nickel-Molybdän-Katalysatoren.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 25. Dezember 1943.)

**Einleitung.** Die katalytische Wirkung ist bei den festen Katalysatoren zunächst als die Adsorptionserscheinung des Reaktionspartners an die Katalysator-oberfläche anzusehen. Deshalb ist die Adsorptionserscheinung als die erste Stufe der katalytischen Reaktion von grosser Bedeutung. Von Taylor<sup>(1)</sup> wurde darauf hingewiesen, dass zwei Arten von Adsorptionen, d.h. die Van der Waals- und die aktivierte Adsorption vorhanden sind, wenn ein gasförmiger Körper von einem festen adsorbiert wird. Die erstere beruht in der Hauptsache auf der Van der Waals'schen Kraft, die letztere auf chemischer Valenzkraft. Da das zu adsorbierende Molekül bei aktiverter Adsorption in seiner inneren Energie grosse Veränderung erfährt, ist leicht anzunehmen, dass die katalytische Wirkung eines festen Körpers auf die Gasreaktion in enger Beziehung zu aktiverter Adsorption des sich an der Reaktion beteiligenden Gases für einen festen Körper steht.

Beispielsweise versuchte Griffith<sup>(2)</sup>, bei der Hydrierung des Äthybens an verschiedenen Metallen und Metalloxydkatalysatoren die Adsorptionsisobare zu finden und dann aus den Verhältnissen aktiverter Adsorption die Aktivität des Katalysators vorauszusagen. Von Garner und Kingman<sup>(3)</sup> wurde beobachtet, dass die Zinkoxyd-Chromoxydkatalysatoren für die Synthese von Methylalkohol in höherem Masse als beim Zinkoxyd allein das Kohlenmonoxyd bzw. den Wasserstoff adsorbieren. Taylor und Dew<sup>(4)</sup> bestätigten, dass der grösste, die Adsorptionswärme für den Wasserstoff aufweisende Katalysator unter verschiedenen Katalysatoren für die Synthese von Ammoniak die stärkste Aktivität besitzt. Weiterhin fanden Griffith und Hill<sup>(5)</sup>, dass das Hinzufügen vom Promotor Kieselerde zum Molybdänoxydkatalysator für Hydrierung zum starken Wachsen der Adsorptionsmenge von Wasserstoff führt. Aber solch eine Parallelbeziehung tritt in gewissem Falle nicht ganz in Erscheinung. Taylor<sup>(6)</sup> erklärte, dass dies auf den binären Eigenschaften der Katalysatoren beruht, d.h. dass die Van der Waals-Adsorption des Gases bei tieferen Temperaturen keine Anordnung und Aktivität des Adsorptionsmoleküls verändert, und nur die aktivierte Adsorption, welche bei höheren Temperaturen eintritt, die Aktivität und katalytische Wirkung des Adsorptionsgases verursacht, und behauptete, dass eine ganz enge Beziehung zwischen der Adsorptions-

- 
- (1) H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**(1931), 578.
  - (2) R. H. Griffith, "Contact Catalysis", 186; *Nature*, **129**(1932), 834.
  - (3) F. H. Garner und F. E. T. Kingman, *Trans. Faraday Soc.*, **27**(1931), 322.
  - (4) H. S. Taylor und W. A. Dew, *J. Phys. Chem.*, **31**(1927), 277.
  - (5) R. H. Griffith und S. H. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, **A148**(1935), 194.
  - (6) H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 2325.

menge nahe bei den Temperaturen, bei denen die katalytische Reaktion eintritt, bestimmt wird. Aber es ist in der Tat nicht so einfach, weil viele Fälle, bei denen keine Beziehung zwischen der Adsorption und der Katalysatoraktivität gefunden werden kann, vorliegen. Von Hoskins und Bray<sup>(7)</sup> wurden zum Vergleich die katalytische Oxydationsfähigkeit des Kohlenmonoxyds mit Kupferoxyd, Manganoxyd und Mischkatalysator aus beiden Oxyden und die Adsorptionsmenge von Kohlenmonoxyd, Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid im einzelnen bestimmt, wobei jedoch keine Parallelbeziehung zwischen Adsorptions- und Katalysatorfähigkeiten gefunden wurde. Ausserdem sind ähnliche Mitteilungen von Munro und McCubbin<sup>(8)</sup> u.a. zu nennen.

Betrachtet man nun die hydrierende Reaktion, ist zunächst anzunehmen, dass der Katalysator, der bei der Reaktionstemperatur den Wasserstoff schnell aktivierend adsorbiert, in seiner Aktivität gross ist. Wie daraus erhellt, dass die aktivierte Adsorptio der Reaktionsprodukte bei der Zersetzung des Alkohols, d.h. des Wassers oder des Wasserstoffes die Reaktion orientiert, handelt es sich auch um die aktivierte Adsorption der Reaktionsprodukte<sup>(9)(10)</sup>. Ausser auf den Wasserstoff ist z.B. bei der Hydrierung von Benzol auf die aktivierte Adsorption des Benzols sowie auf die des Reaktionsproduktes Cyclohexan und seine Desorptionsgeschwindigkeit u.s.w. Rücksicht zu nehmen. Also ist es notwendig, den Adsorptionsversuch an allen Reaktionspartnern und Reaktionsprodukten vorzunehmen. Cassel<sup>(11)</sup> teilte mit, dass eine beschleunigende Wirkung in Erscheinung tritt, wenn der Hauptbestandteil des Katalysators einen Reaktionspartner und ein anderer Bestandteil einen anderen Reaktionspartner adsorbiert.

Wie aus vorigem Bericht<sup>(12)</sup> zu ersehen ist, stellt der Verfasser fest, dass Molybdän für Nickelkatalysator ein wirksamer Promotor ist. In vorliegendem Bericht soll über die Messergebnisse an der Adsorptionsmenge von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexan mit obengenannten Mischkatalysatoren im Temperaturgebiet von 0–300°C unter 1 at. berichtet werden.

### Versuchsausführung und -ergebnisse.

**(1) Versuchseinrichtung.** Alle Einrichtungen, welche bisher für die Adsorptionsmessung des Gases unter konstantem Druck benutzt wurden, zeigen keinen grossen Unterschied. Die Teile der Einrichtung, bei denen ein konstanter Druck zu halten ist, sind zweifellos am wichtigsten. Im Schrifttum sind solche Apparate für diese Teile angegeben, wie z.B. der von Beebe u.a.<sup>(13)</sup> benutzte Apparat, bei dem ein Relais zur Ergänzung des Wasserstoffes an eine elektrolytische Zelle anschliesst, wie der von Taylor<sup>(14)</sup> angewandte von ähnlicher Bauart und der Coffin'sche Apparat<sup>(15)</sup>, der

- 
- (7) W. H. Hoskins und W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(1926), 1454.  
 (8) L. A. Munro und J. W. McCubbin, *Trans. Roy. Soc. Can.*, **III 28**(1934), 29.  
 (9) H. S. Taylor und D. V. Sickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932), 602.  
 (10) H. S. Taylor und A. J. Gould, *ibid.*, **56**(1934), 1685.  
 (11) H. Cassel, *Naturwissenschaften*, **14**(1926), 103.  
 (12) S. Tanida, dieses Bulletin, **18**(1943), 30.  
 (13) R. A. Beebe und E. L. Wildner, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 642.  
 (14) H. S. Taylor und C. O. Strother, *ibid.*, **56**(1934), 586.  
 (15) C. C. Coffin, *ibid.*, **55**(1933), 3646.

von Morita<sup>(16)</sup> Verwendung fand. Um die Auf- und Abverschiebung des Quecksilberreservoirs, welche die Arbeitsweise kompliziert macht und die Hauptsache der Fehler bildet, zu vermeiden, wurde die Vorrichtung, welche im Bild wiedergegeben ist, erfunden, hergestellt und angewandt. Einen Überblick über den Hauptteil dieser Vorrichtung ergibt das Bild, A bedeutet einen Behälter für Katalysator aus Pyrex-Glas, der mittels Elektroofen oder Thermostat in einer bestimmten Temperatur gehalten wird, um dann die Adsorptionsmenge zu bestimmen. Das Quecksilbermanometer M bildet mit dem Elektromagnet E einen Stromkreis, welcher mit sinkendem Druck in A ausgeschaltet wird, so dass der Hahn C aufgedreht und dann das Quecksilber in L ergänzt wird. B stellt eine Bürette für Gas dar, die 100 ccm Probegas auffangen kann. Zur Vermeidung der sprunghaften Temperaturänderung wurde sie mit dem Wassermantel versehen. Alle für Vakuum geeigneten Hähne fanden Anwendung, und zwar ist ein wichtiger Punkt ein Quecksilberverschluss zur Verhütung der Ausströmung. Zur Überwachung vom Vakuumgrad der Vorrichtung dienten die Geisler-Röhre G und das MacLeod-Manometer D. T ist eine Kondensationsröhre, welche mit flüssiger Luft oder Kohlensäure-Eis abgekühlt wird. F bezeichnet Quecksilberpumpe, P Phosphorpentoxydröhre.

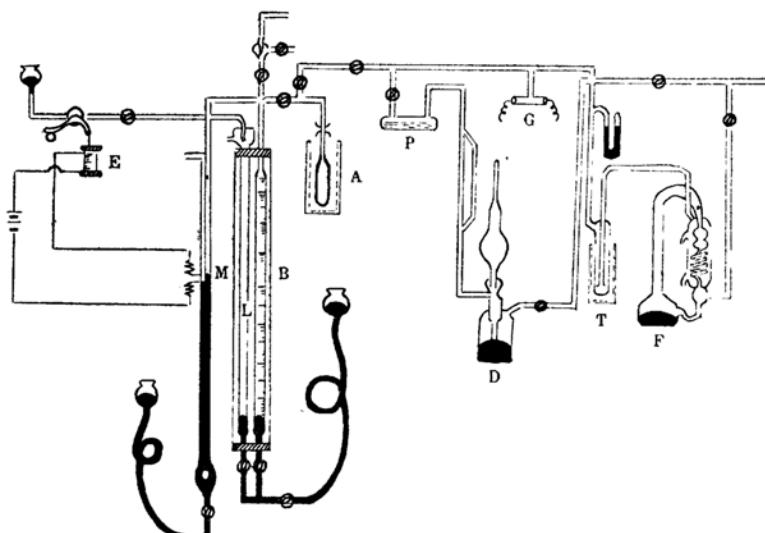


Abb. 1. Versuchsapparat unter konstantem Druck.

**(2) Arbeitsweise.** Die vorliegende Arbeit erhellt die Bestimmung der Adsorptionsmenge unter I at. Der Behälter für den Reaktionskatalysator A wurde mit Vakumpumpe und Quecksilberpumpe entgast, bis der Vakuumgrad im Behälter A im elektrischen Entladungszustand der Geisler-Röhre etwa  $10^{-3}$  mm Hg erreichte, dann wurde die Desorptionsarbeit 2 Stunden lang bei  $300^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Alsdann wurde die Adsorptionsmenge direkt und zeitlich bestimmt, indem A auf der Messtemperatur gehalten, die Gase für Adsorption eingeführt und das Quecksilber mit Hilfe von Elektromagnet E ergänzt wurde, um einen bestimmten Druck zu halten.

Um die Adsorption von Benzol oder Cyclohexan klar zu machen, wurde die Adsorptionsbestimmung ausgeführt, indem der bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit Benzol oder Cyclohexan gesättigte Stickstoff auf den Katalysator aufgeführt wurde. Unter der Annahme, dass die Adsorptionsmenge des mit Benzol oder Cyclohexan gesättigten Stickstoffes die Summe der Adsorptionsmenge des Stickstoffes mit Benzol oder Cyclohexan darstellt, wurde der Rest nach dem Abzug der beim Stickstoff allein bestimmten Adsorptions-

menge als Adsorptionsmenge von Benzol oder Cyclohexan angesehen. Streng genommen ist dies ja unrichtig. Die Adsorptionsmenge vom Gemisch des Stickstoffes mit Benzol oder Cyclohexan stellt, genau gesagt, keine Summe der Adsorptionsmenge bei der einzelnen Adsorption dar. Da sich der partielle Druck von Benzol oder Cyclohexan im Stickstoff im Verlauf vom Adsorptionsversuch mit seiner Adsorption vermindert, kann er nicht immer konstant sein. Im allgemeinen ist die Adsorptionsmenge des Mischgases kleiner als die Summe der Adsorptionsmenge des einzelnen Gases, weil alle Gase in Form vom Mischgas ihre Adsorption gegenseitig verhindern<sup>(17)</sup>. Wenn ein Gas aber fast nicht adsorbiert wird, ist die Adsorptionsmenge vom Gemisch dieses Gases mit einem anderen Dampf ungefähr gleich der Adsorptionsmenge dieses Dampfes allein, d.h. das Vorhandensein des an Adsorptionsmenge armen Gases pflegt keine grosse Rolle zu spielen. Bei der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch abgesehen davon durchgeführt, um das Dasein von aktivierter Adsorption festzustellen.

(3) **Versuchsprobe.** *Wasserstoff:* Der Elektrolytwasserstoff wurde durch die Alkalilösung der Pyrogallols, die Platin-Asbestöfen, das Kalziumchlorid und das Phosphorpentoxyd raffiniert. *Stickstoff:* Handelsstickstoff in der Bombe wurde durch die Alkalilösung des Pyrogallols, erhitztes Reduktionskupfer, das Kalziumchlorid und das Phosphorpentoxyd raffiniert. *Benzol und Cyclohexan:* Benzol wurde auf dem gleichen Wege wie bei vorigem Bericht raffiniert. Reines Handelscyclohexan wurde in Eis abgekühlt und dann nach fraktionierter Kristallisation raffiniert. Das spezifische Gewicht von raffiniertem Cyclohexan betrug  $d_4^{20}=0.7791$ , der Brechungsindex  $n_D^{20}=1.4268$ .

Das so raffinierte Benzol und Cyclohexan wurde in die Wasserflasche eingeführt, in den Thermostat von 20°C gebracht und gewandt, indem der eingeleitete Stickstoff mit ihm gesättigt wurde.

Der Katalysator wurde auf gleiche Weise wie im vorigen Bericht hergestellt. Die Reduktion des Katalysators wurde mit Wasserstoff bei 450°C einige dreissig Stunden lang durchgeführt. Die Beendigung der Reduktion konnte man dadurch feststellen, dass man das Wasser im Abgas in die Phosphorpentoxydröhre absorbieren lässt und es wiegt.

#### (4) Versuchsergebnisse.

##### (a) *Wasserstoff.*

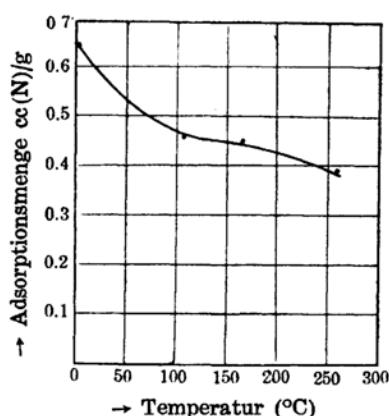


Abb. 2. Ni-H<sub>2</sub> Adsorptionsisobare.

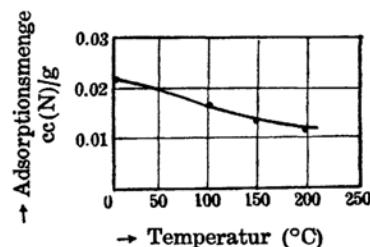


Abb. 3. (Mo-Oxyd)-H<sub>2</sub>  
Adsorptionsisobare.

(17) L. B. Richardson und J. C. Woodhouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 2647.

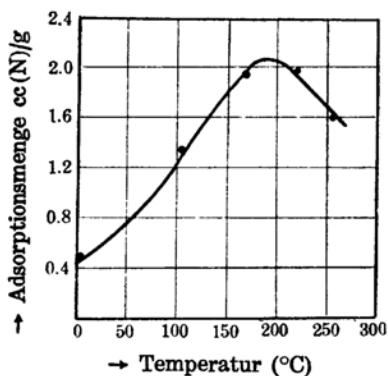


Abb. 4. (Ni-Mo (10))-H₂  
Adsorptionsisobare.

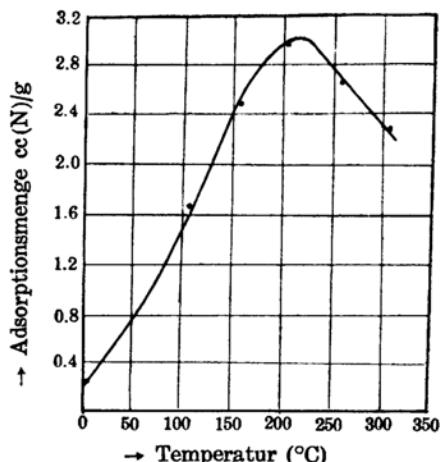


Abb. 5. (Ni-Mo (15))-H₂  
Adsorptionsisobare.

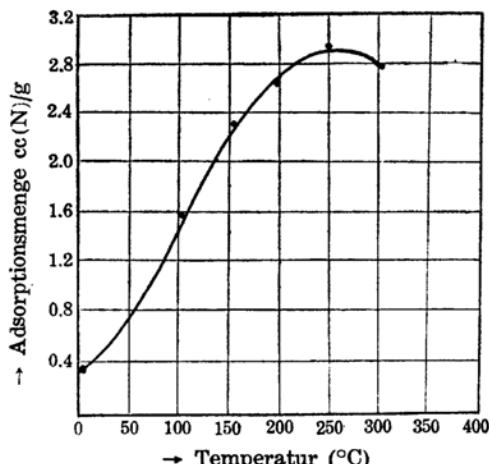


Abb. 6. (Ni-Mo (20))-H₂ Adsorptionsisobare.

(b) Stickstoff und Benzol.

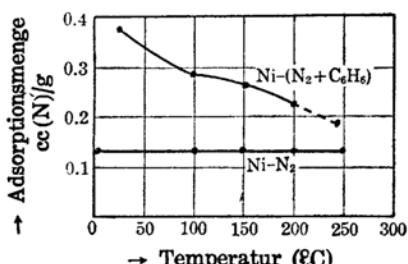


Abb. 7. Ni-(N₂+C₆H₆) }  
Ni-N₂ } Adsorptionsisobaren.

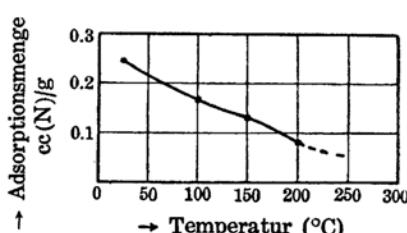


Abb. 8. Ni-C₆H₆ Adsorptionsisobare.

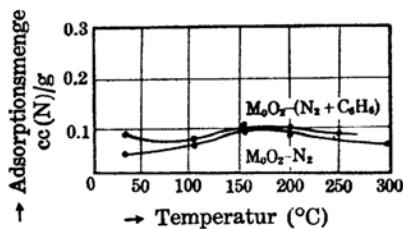


Abb. 9.  $\{\text{Mo-Oxyd}\} - (\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6)$   
 $\{\text{Mo-Oxyd}\} - \text{N}_2$   
 Adsorptionsisobaren.

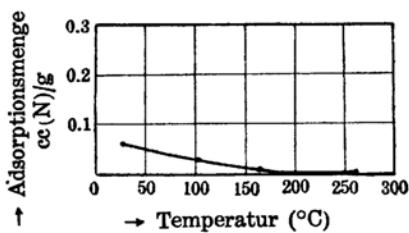


Abb. 10.  $\{\text{Mo-Oxyd}\} - \text{C}_6\text{H}_6$   
 Adsorptionsisobare.

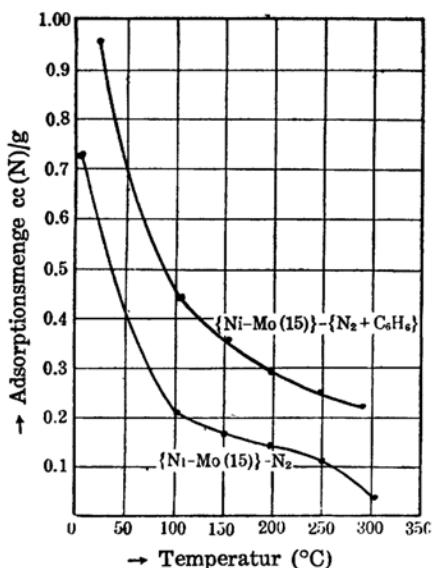


Abb. 11.  $\{\text{Ni-Mo (15)}\} - (\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6)$   
 $\{\text{Ni-Mo (15)}\} - \text{N}_2$   
 Adsorptionsisobaren.

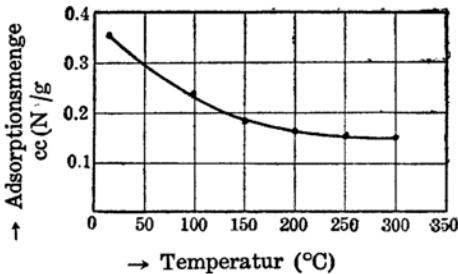


Abb. 12.  $\{\text{Ni-Mo (15)}\} - \text{C}_6\text{H}_6$   
 Adsorptionsisobare.

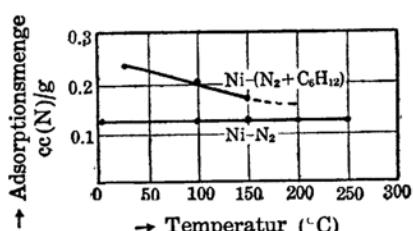


Abb. 13.  $\{\text{Ni} - (\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12})\}$   
 $\{\text{Ni} - \text{N}_2\}$   
 Adsorptionsisobaren.

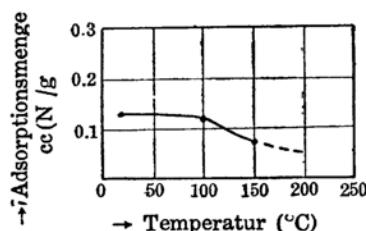


Abb. 14.  $\text{Ni} - \text{C}_6\text{H}_{12}$   
 Adsorptionsisobare.

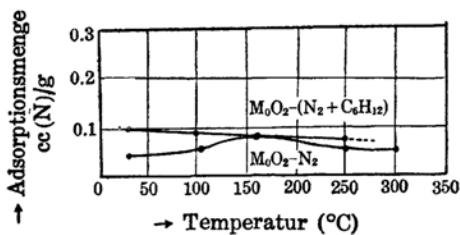


Abb. 15.  $\{\text{Mo-Oxyd}-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12})\}$   
 $\{\text{Mo-Oxyd}-\text{N}_2\}$   
 Adsorptionsisobaren.

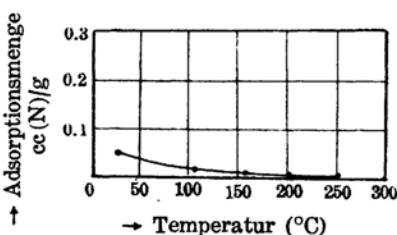


Abb. 16.  $\{\text{Mo-Oxyd}-\text{C}_6\text{H}_{12}\}$   
 Adsorptionsisobare.

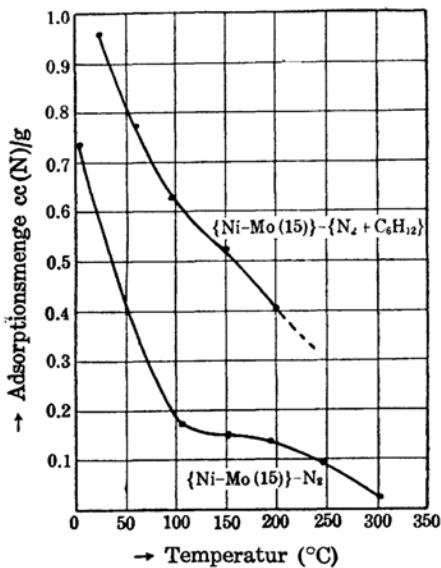


Abb. 17.  $\{\text{Ni-Mo (15)}-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12})\}$   
 $\{\text{Ni-Mo (15)}-\text{N}_2\}$   
 Adsorptionsisobaren.

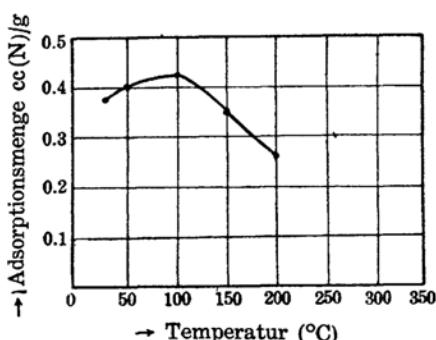


Abb. 18.  $\{\text{Ni-Mo (15)}-\text{C}_6\text{H}_{12}\}$   
 Adsorptionsisobare.

#### Betrachtung der Versuchsergebnisse.

(1) Seitdem Benton<sup>(18)</sup> erst nach dem Adsorptionsversuch des Wasserstoffes mit Nickel in tieferen Temperaturen gefunden hat, dass zwei Arten Adsorptionen vorhanden sind, wurde die Adsorptionsmenge des Wasserstoffes mit Nickel hauptsächlich in tieferen Temperaturen von vielen Forschern bestimmt. Aber die Bestimmung der Adsorptionsmenge in höheren Temperaturen als in der Zimmertemperatur wurde verhältnismassig wenig durchgeführt<sup>(19)–(23)</sup>. Nach diesen Versuchsergebnissen ist aktivierte Adsorption in tieferen Temperaturen vorhanden, aber weniger

(18) A. F. Benton, *Trans. Faraday Soc.*, **28**(1932), 202.

(19) H. S. Taylor und R. M. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(1921), 1273.

(20) E. B. Maxted und N. Hassid, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 3313.

(21) A. F. Benton und T. A. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 2325.

(22) E. G. Insley, *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 623.

(23) P. H. Emmett und R. W. Harkness, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(1935), 1631.

als bei der Zimmertemperatur bemerkbar. Bei der vorliegenden Arbeit war auch die aktivierte Adsorption bei Zimmertemperatur und sonst nicht zu bemerken.

(2) Nach den Messergebnissen der Adsorptionsmengen von Wasserstoff mit Molybdänoxid tritt nur eine geringe Menge Van der Waals-Adsorption in Erscheinung.

(3) Nickel-Molybdänkatalysatoren weisen mit Wasserstoff die stark aktivierte Adsorption auf. Bezüglich des Einflusses von Zusatz des Molybdäns zu Nickel ist die Adsorptionsmenge am grössten, wenn 15 Atome Molybdän zu 100 Atomen Nickel hinzugefügt werden. In diesem Falle ist die Adsorptionsmenge des Wasserstoffes in der Nähe der Reaktions-temperatur der Hydrierung von 200°C ebenfalls am grössten. Diese Tatsache steht mit der hydrierenden Fähigkeit der Mischkatalysatoren, welche im vorigen Bericht aufgestellt wurde, in Parallelbeziehung. Es wurde festgestellt, dass sich die Temperatur, bei der die grösste Adsorptionsmenge mit steigendem Zusatz von Molybdän zu Nickel eintritt, nach der höheren Temperatur verschiebt. Im vorigen Bericht<sup>(24)</sup> teilte der Verfasser mit, dass die feste Lösung beim Zusatz des Promotors Molybdän zum Nickelkatalysator gebildet wird. Diese Tatsache gehört nach des Verfassers Meinung zur Ursache, dass diese Mischkatalysatoren eine starke Adsorptionsmenge des Wasserstoffes zeigen.

Tabelle 1. Adsorptionsmenge des Wasserstoffes mit Nickel-Molybdän Kontakte.

Mo Atome/100 Ni Atome .....	0	10	15	20
Hydrierungsaktivität (%) .....	10.2	95.2	97.1	96.7
Maximale Adsorptionsmenge ccm/g .....	—	2.06	3.04	2.94
Adsorptionstemperatur (°C) .....	—	185	210	245

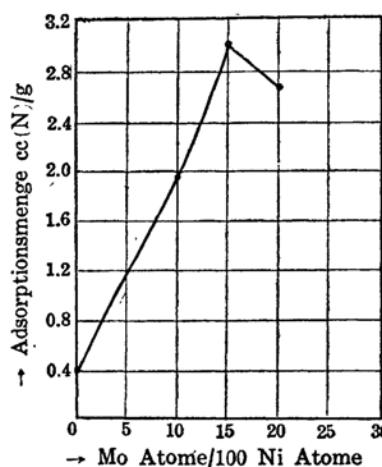


Abb. 19. Beziehung zwischen die Adsorptionsmenge des Wasserstoffes und die Zusatzmenge des Molybdäns auf den Nickelkatalysator. (200°C).

(24) S. Tanida, dieses Bulletin, 18(1943), 36.

(4) Untersuchungen über die Adsorption des Stickstoffes mit Nickel gibt es wenige. An hauptsächlichen Arbeiten sind die Arbeiten von Schmidt<sup>(25)</sup>, Taylor und Burns<sup>(26)</sup>, Gauger und Taylor<sup>(27)</sup> u.a. zu erwähnen. Sie teilen mit, dass nur Null oder eine sehr geringe Menge Adsorption bei höheren Temperaturen als bei Zimmertemperatur eintritt. Die vorliegende Arbeit führte ebenfalls aus, dass die Adsorptionsmenge dabei sehr niedrig ist.

(5) Bei der Adsorptionsbestimmung von Benzol und Cyclohexan mit Nickel war die aktivierte Adsorption nicht zu bemerken. Man erkannte, dass die Dehydrierungszersetzung von Benzol teilweise bei 250°C und die von Cyclohexan bei 200°C beginnt.

(6) Die Adsorption des Stickstoffes mit Nickel-Molybdänkatalysatoren ist weit erheblicher als bei Nickel allein. Insbesondere geht die Adsorptionsmenge bei 100°C sprunghaft abwärts. Also wäre es nicht geeignet, zur Adsorptionsbestimmung von Benzol und Cyclohexan mit diesen Nickelkatalysatoren den Stickstoff zu verwenden. Aber der vorliegende Versuch wurde abgesehen davon durchgeführt, denn er bezweckt festzustellen, ob die aktivierte Adsorption vorhanden ist oder nicht.

(7) Beim Nickel-Molybdänkatalysator war die aktivierte Adsorption für Benzol unbemerkbar, aber für Cyclohexan war der Höchstwert der Adsorptionsmenge im Temperaturgebiet der Zimmertemperatur bis 100°C vorhanden. Und es ergab sich, dass der Nickel-Molybdänkatalysator gegenüber Nickel allein die Adsorptionsmenge von Benzol und Cyclohexan vermehrt, die unterdrückende Fähigkeit der Dehydrierungszersetzung von Benzol und Cyclohexan besitzt und die Temperatur der Dehydrierungszersetzung um fast 50°C erhöht. Die grösste hydrierende Fähigkeit des Nickel-Molybdänkatalysators bei der hydrierenden Reaktion von Benzol dürfte auch durch diese Tatsache veranlasst werden.

Tabelle 2. Zersetzungstemperatur von Benzol und Cyclohexan.

Katalysator	Gas	Zersetzungstemperatur
Ni	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ca. 250°C
Ni-Mo (15)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	> 300°C
Ni	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ca. 200°C
Ni-Mo (15)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ca. 250°C

Über die Versuchsergebnisse an der vorliegenden Arbeit wird zusammenfassend berichtet wie folgt: Bei der Hydrierung von Benzol erfährt der Katalysator durch den Zusatz von Molybdän zum Nickelkatalysator in seinem Aufbau Veränderung und in seinem Kristallgitter Verzug, sodass eine grösere Anzahl von aktiven Zentren oder eine Oberfläche ganz verschiedener Arten sich neu bilden und die Adsorptionsmenge von den Reaktionspartnern Wasserstoff und Benzol, sowie von den Reaktionsprodukten Cyclohexan wächst. Besonders beim Wasserstoff tritt stark

(25) O. Schmidt, *Z. physik. Chem.*, **133**(1928), 263.

(26) H. S. Taylor und R. M. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(1921), 1273.

(27) A. W. Gauger und H. S. Taylor, *ibid.*, **45**(1923), 920.

aktivierte Adsorption in der Nähe der Reaktionstemperatur auf. Anderseits wirkt die Zugabe von Molybdän zum Nickelkatalysator hemmend auf die Dehydrierungszersetzung von Benzol und Cyclohexan, sodass die hydrierende Reaktion einwandfrei vor sich geht.

Herrn Dr.-Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts, sei an dieser Stelle für die Unterstützung und den Ansporn, sowie die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Arbeit bestens gedankt. Herr Y. Matsuda unterstützte mich in dankenswerter Weise durch seine Mitarbeit bei der Herstellung der Versuchsapparate.

*Laboratorium der Shôwa-Stahlwerke A. G. Anzan,  
Abteilung für Physik und organische Chemie.*

---