

## Zur Kenntnis über die Hochdrucksynthese von Acrylester. II. Über das Verhalten des unter Druck Stehenden Kohlenoxyds auf das Nickelhalogenid

Von Kazumi YAMAMOTO und Kazutoshi SATO

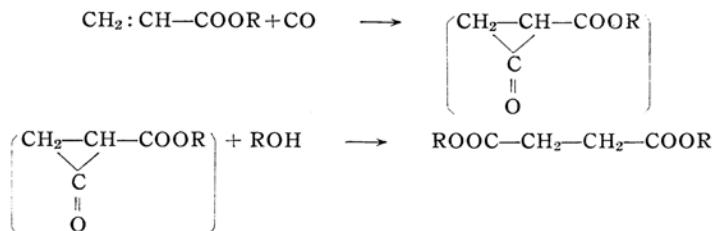
(Eingegangen am 24. April 1954)

### Einleitung

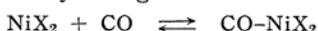
Yamamoto<sup>1)</sup> hat in Bezug auf die Acrylestsynthese aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkohol unter der katalytischen Wirkung von Nickelhalogenid mitgeteilt, dass die Reaktion über eine Latenzperiode schnell verläuft, und dass die Aktivität von Nickelhalogeniden in einer Reihe Jodid, Bromid, Chlorid stark abfällt, und dass sowohl das Alkylhalogenid als auch der Halogenwasserstoff für Neben-

produkte nachgewiesen werden, usw.

Wir möchten hier über die Beziehung zwischen diesen Erscheinungen und dem Reaktionsmechanismus, insbesondere über das Verhalten des Kohlenoxyds, erwähnen. Wie in Mitteilung I erwähnt, wird die Bildung von Acrylester nach der Cyclopropenon-Hypothese von Reppe künstlich aufgeklärt. Auch die von Bernsteinsäureester kann ebenso dieser Hypothese gemäss einbegriffen werden;



Folglich kommt es darauf an, auf welche Weise das Kohlenoxyd aktiviert wird. Reppe hat, wie schon erwähnt, diesen Mechanismus dadurch erklärt, dass mit Kohlenoxyd zunächst das unbekannte, sehr instabile und deshalb sehr reaktionsfähige  $\text{NiCOX}_2$  entsteht, das unter Abgabe von aktiviertem Kohlenoxyd wieder als rückgebildetes  $\text{NiBr}_2$  von neuem mit Kohlenoxyd reagiert.



Aber der experimentelle Beweis darüber wird nicht gezeigt.

Unsere Arbeiten hatten ihren Ursprung an dem grossen Interesse der "Latenzperiode", die in voriger Mitteilung beschrieben wurde. Als wir während der Latenzperiode den Autoklav schnell abkühlten und dessen Inhalt untersuchten, wiesen wir zufällig eine erhebliche Menge Nickelcarbonyl nach. Demnach führte uns das zu einem Zweifel, dass der wirkliche Katalysator nicht das Nickelhalogenid sein könnte, ja vielmehr Nickelcarbonyl ist. Aus diesem Grunde fassten wir damals die erhebliche Wirkung des Nickelhilfskatalysators oder die Erscheinung der Latenzperiode so auf, dass jene als Akzeptor des Nickelhalogenid freigemachten Halo-

gens wirken, und die Bildung von echtem Katalysator Nickelcarbonyl erleichtern könnte;



und dass die Latenzperiode die Periode zur Erreicherung einer Konzentration von Nickelcarbonyl sein könnte. Dann haben wir es experimentell feststellen wollen. Diese Arbeiten werden hauptsächlich in vier Klassen eingeteilt, d.h.:

- 1) Die Bildung von Nickelcarbonyl aus den verschiedenen Nickelverbindungen.
- 2) Die Bildung von Nickelcarbonyl aus den Nickelhalogeniden in Anwesenheit von dem Zusatzmetall.
- 3) Der Zusammenhang zwischen der Acrylestsynthese und den oben erwähnten Faktoren.
- 4) Die Ätzung von dem Reaktionsgefäß.

### Reaktion verschiedener Nickelverbindungen mit Kohlenoxyd in Anwesenheit von Alkohol

Nimmt man an, dass Nickelcarbonyl, das mit Acetylen und Alkohol reagiert, durch die Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Nickelhalogenid in Alkohol gebildet wird, so

1) K. Yamamoto, Dieses Bulletin, 27, 491 (1954).

müsste es ein wichtiger Leitfaden zur Lösung vom Mechanismus sein, die Neigung des Nickelcarbonylbildungsbestrebens der Nickelverbindungen zu erkennen.

Das Experiment wurde wie folgt durchgeführt. Man zog 30 cm<sup>3</sup> Äthanol und einige Gramm Nickelverbindung in das Druckgefäß von 130 cm<sup>3</sup> Inhalt (18:8-Stahl) hinzu und erwärme es nach der Einpressung von Kohlenoxyd (Anfangsdruck 70 Atm). Dieser Kohlenoxyddruck war zwar höher im Vergleich mit dessen Teildruck bei der Acrylestsynthese, aber es dürfte unter Berücksichtigung folgender Sachen zweckmässiger sein:

1) Unterdrückung vom Zerlegen des gebildeten Nickelcarbonyls der erhöhten Temperatur wegen.

2) Vergrösserung vom Reaktionsverlauf.

3) Im Falle der Acrylestsynthese gibt es den Akzeptor von Nickelcarbonyl.

Im Experiment wurde die qualitative Beobachtung gemacht, und die Ausbeute von Nickelcarbonyl vom Unterschied zwischen dem Anfangs- und Enddruck vom Kohlenoxyd berechnet. Man liess den Autoklav langsam erwärmen und hielt die Temperatur, wobei der Druckabfall stattzufinden begann. Als der Druckabfall sehr langsam wurde, steigerte die Temperatur sich wieder. Auf solche Weise beobachtete man den Verlauf der Hauptreaktionstemperatur, der als Kennzeichnung der Reaktionsfähigkeit der Nickelverbindung von Bedeutung wäre. Die Resultate sind in der Tabelle I gezeigt.

TABELLE I  
NICKELCARBONYL AUS NICKELVERBINDUNGEN

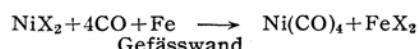
Nr.	Ni-Verbg. (g)	Reaktionstemp. in°	Laufzeit		Ni(CO) <sub>4</sub> (%)	Aufgelös. Fe
			Haupt.	Max.		
C-12	Ni 6 auf Kiesg.	Raumtemp.	155	4 : 10	78	+
C-13	Ni 4 auf Kiesg. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S aq. 0.5	„	110	1 : 45	83	+
C-14	NiS 6 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S aq. 0.5	90-110	170	4 : 45	24	
C-30	NiCl <sub>2</sub> 6 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S aq. 0.5	120-150	160	6 : —	10	++
C-17	NiJ <sub>2</sub> 10	120-150	180	3 : 30	100	+++
C-29	Ni-Acetat 8	—	190	2 : 30	—	
C-31	NiCl <sub>2</sub> 5.7	120-150	210	2 : 30	78	+++

Note: Die letzte Spalte stellt die aufgelöste Eisenmenge qualitativ dar.

Das in den Experimenten Nr. C-12 und C-13 benutzte Nickel ist eben ein und dasselbe, welches als Hilfskatalysator bei der Acrylestsynthese angewandt wurde. Folglich würde vermutlich bei der Acrylestsynthese trotz des niedrigen Teildrucks von Kohlenoxyd eine ziemliche Menge Nickelcarbonyl daraus gebildet werden. Als Eigentümlichkeit der Nickelhalogeniden wie C-17 und C-31 kann man folgendes erörtern:

- 1) Erhebliche Menge Eisenion ist nachweisbar.
- 2) Ausser dem Nickelcarbonyl bildet sich die flüchtige Substanz Eisenpentacarbonyl, dessen Nachweis mit der wässrigen Lösung von Sublimat<sup>2)</sup> durchgeführt wird.

Da die Quelle von diesem Eisen nichts anderes als die Gefässwand ist, könnte dies als Resultat der folgenden Reaktion aufgeklärt werden:



Eisenhalogenid löst sich in Alkohol und dadurch wird die folgende Ätzung der Gefässwand erleichtert. Die Bildung von Eisenpentacarbonyl dürfte gleich mit der des Nickelcarbonyls sein;



Dies ergibt die Auflösung von 0.05 bis 0.2% Eisen bei der Acrylestsynthese.

#### Bildung von Nickelcarbonyl in Anwesenheit von verschiedenen Beimetallen oder verschiedener Verbindung

Von den Resultaten voriger Paragraphen wird vermutet, dass die Bildung von Nickelcarbonyl weitaus leichter wird, wenn das mit dem von Nickelhalogenid freigemachten Halogenatomen leicht zu verbindende Metallpulver hinzugefügt wird. Die unter dieser Annahme durchgeföhrten Resultate sind in der Tabelle II zusammengefasst.

2) H. Hock u.a., Ber., 61, 2037 (1928).

TABELLE II  
NICKELCARBONYL AUS HALOGENIDEN

Nr.	NiX <sub>2</sub> (g)	Anlage (g)	Reaktionstemp.		Laufzeit		Ni(CO) <sub>4</sub> (%)	Gelös. Fe	Note
			Haupt.	Max.	(Std)	(Min)			
C-17	NiJ <sub>2</sub> 10	—	120-150	180	3	30	100	+++	
C-20	„	Cu 4	Raumtemp.	150	2	30	77		CuJ-Bild.
C-22	„	Hg <sub>2</sub> O 5	„	180	2	00	39		HgJ <sub>2</sub> „
C-31	NiCl <sub>2</sub> 5.7	—	120-150	180	2	30	78	+++	
C-23	„	Cu 4	60-130	142	2	10	43	+	
C-25	„	A1 2	60-160	178	2	10	34	++	

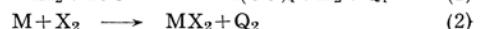
*Note:* Jede Anlage kam im Überschuss zur Verwendung. Die Ausbeute von Nickelcarbonyl wurde von dem Druckabfall berechnet.

Wie vermutet erschienen die Effekte der Anlage im Fall des Nickeljodids eindeutig als Erniedrigung der Reaktionstemperatur und Verminderung der Ätzung von der Gefässwand. Bei dem Chlorid war die Lage analog, wenn der auch Grad niedrig gewesen ist. Dies zeigt, dass der Unterschied zwischen dem Jodid und Chlorid in der Bindung Nickel-Halogen sehr wesentlich ist, d.h., bei dem Jodid ist die Bindung mehr nichtionisch als bei dem Chlorid. Der Unterschied ist mit dem der katalytischen Wirkung in der Ordnung analog. Folglich deutet dies auf eine Richtung zur Forschung von neuem Katalysator. Die anfängliche Erwartung war, dass der wesentliche Katalysator bei der Acrylestestersynthese nicht das Nickelhalogenid sein könnte, sondern Nickelcarbonyl. Den Fall gesetzt, dass man Nickeljodid mit dem Beimetal wie Cu, Hg, Ag oder Zn verwendet, so könnte unter der Bildung von Nickelcarbonyl die Acrylestestersynthese erleichtert werden. Dieses trat nicht ein sondern darüber hinaus wurde die Bildung von Acrylester bei

der Verwendung von Nickelcarbonyl vielmehr erschwert. Es bedeutet dies, welche wichtige Rolle die Halogenatome spielen, denn das Beimetal wie Cu nimmt unter der starken Verbindung mit dem Halogenatom dessen Funktion fort.

#### Beziehung zwischen dem Beimetal und der Ätzung von Gefässwand

Wie schon nach Hieber<sup>3)</sup> in Bezug auf die Kobaltverbindung beschrieben, wird die Reaktion von Nickelhalogenid mit Kohlenoxyd in Anwesenheit vom Beimetal im Sinne der Gleichungen dargestellt:



wobei das Beimetal M mit der grösseren Wärmetönung Q<sub>2</sub> fester mit den Halogenatomen verbindet, sodass es die Reaktion (1) leicht nach rechts dringen lässt.

Die betreffenden Werte sind hinsichtlich der Jodide und Chloride in den Literaturen wie folgt veröffentlicht:

Jodid	Mg	Zn	Hg	A1	Cu	Fe	Ni
Q <sub>2</sub> in kcal./mol.	84.8	49.8	47.8	44.0	32.2	30.1	23.0
Chlorid	Mg	A1	Zn	Fe	Ni	Cu	Hg
Q <sub>2</sub> in kcal./mol.	151.0	111.3	98.4	82.1	74.5	65.2	61.8

In der obigen Tabelle wechselt die Zusammensetzung der Metalle bei Jodide mit denen von Chloride. Demnach sollten die Zustände der Ätzung von der Gefässwand zwischen der Reaktion von Nickeljodid mit Kohlenoxyd in Anwesenheit von solchen Beimetallen wie Cu oder Hg, entgegengesetzt von denen wie Nickelchlorid unter den gleichen Bedingungen, gehen. Die Folgenden experimentellen Resultate stellen dies dar. In den Tabellen III und IV sind die Bedingungen zur Bildung von Nickelcarbonyl aus Nickelchlorid und Jodid in Anwesenheit von Beimetal gezeigt.

Diese Experimente wurden mehr quantitativ durchgeführt als die in der Tabelle II

gezeigten. Die Ausbeuten wurden auf Grund von dem verbrauchten Nickelhalogenid berechnet. Auf solche Weise wurde der Wert von Nr. C-25 in der Tabelle II durch den von C-36 in der Tabelle III korrigiert. Wie aus dem Vergleich der Werte in C-41 und 42 ersehen, ist die Korngrösse von dem Beimetal bemerkenswert. Wenn man das feine Magnesiumpulver wie Korngrösse (c) unter der Berücksichtigung dieser Umstände benutzt, so würde man den grössten Erfolg haben. Dies zeigt, dass sowohl die Ätzung der Gefässwand als auch das Gebiet der Hauptreaktionstemperatur von der Bildungswärme Q<sub>2</sub> beherrscht wird. Ferner ist von dem Resultat in C-49, unter Verwendung

3) W. Hieber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **243**, 145 (1939).

TABELLE III  
NICKELCARBONYL AUS CHLORID

Nr.	Beimetall (Korngroße)	Reaktionstemp. (°C)	Laufzeit (Std) (Min)	Gelöst. Fe (g)	Unreag. NiCl <sub>2</sub> als Ni (g)	Ni(CO) <sub>4</sub> (%)
C-35	Hg	130-140	2 30	0.35	0.20	87
C-36	Al (c)	16- 70	1 30	0.04	0.00	100*
C-37	Cu (c)	80-120	5 20	0.39	0.47	70
C-41	Mg (a)	70-130	3 20	0.00	0.24	85*
C-38	Zn (c)	65- 80	2 10	0.03	0.33	79
C-42	Zn (b)	75- 85	3 50	0.04	0.26	83

Note: NiCl<sub>2</sub> 5.7 g Äthanol 30 cm<sup>3</sup> CO-Anfangsdruck 70 Atm.

Beimetallmenge etwas Überschuss.

Korngroße (a) ca. 20 Mesch, (b) ca. 50 Mesch und (c) ca. 100-200 Mesch. \* Alkoholatbildung.

TABELLE IV  
NICKELCARBONYL AUS JODID

Nr.	Beimetall (Korngroße)	Reaktionstemp. (°C)	Laufzeit (Std) (Min)	Gelöst. Fe (g)	Unreag. NiJ <sub>2</sub> als Ni (g)	Ni(CO) <sub>4</sub> (%)
C-43	Hg	90-100	2 00	0.03	0.51	73
C-46	Zn (c)	20- 50	3 00	Spur	0.06	96
C-20	Cu (c)	20-100	2 30	Spur	—	90
C-48	Ni (c)	20-100	6 00	0.37	0.11	95
C-49	Ni (b)	90-100	5 30	0.36	0.06	98

Note: NiJ<sub>2</sub> 6.9 g Äthanol 30 cm<sup>3</sup>.

eines üblichen Nickelpulvers denkbar, dass die Hilfskatalysatorwirkung von Nickel wie anderer Beimetalte, bei der Acrylestersyntese, durch die Wirkung als Akzeptor für freigemachte Halogenatome sein kann.



Wir sind demnach zum Schluss gelangt, dass das als Hilfskatalysator benutzte Nickel besonders in dem reduzierten, aktiven Zustand nicht zu sein braucht, sondern in der körnigen oder geschnittenen Form auch verwendbar ist.

#### Lebensdauer von Katalysator und Ätzung von Gefäßwand

Wir dachten zuerst die Ätzung der Gefäßwand hätte ihren Ursprung in der Bildung von Eisenpentacarbonyl, das sich durch die Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck auf die Gefäßwand bildet. Daraufhin wurde Äthanol mit Kohlenoxyd unter 100 Atm Druck bei 150° zwei Stunden lang erhitzt, aber die Bildung von Eisencarbonyl konnte nicht beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der Einwirkung von Jod im Molekularzustand wurde die alkoholische Lösung von Jod unter der gleichen Bedingung behandelt, jedoch die Auflösung von Eisen wurde gleichfalls nicht beobachtet, sondern nur die Bildung von Äther. Wir können also nicht umhin anzunehmen, dass

die Ätzung ihren Ursprung hauptsächlich in der Einwirkung von Jod in dem naszierenden Zustand hat.

Eisenpentacarbonyl, dessen Anwesenheit durch die Reaktion mit der wässrigen Lösung von Sublimat<sup>2)</sup> festgestellt ist, wird sich durch die Reaktion zwischen dem Eisenjodid und dem unter Hochdruck stehenden Kohlenoxyd bilden. Die Auflösung von Eisen bringt nicht nur die Ätzung von Autoklav bei der Acrylestersyntese, sondern gibt auch den Anlass von dem Verlust des Katalysators.

Auch der Zusatz von Nickelpulver kann die Auflösung von Eisen nicht hemmen, wird leicht davon verstanden werden, und wie aus der Tabelle III hervorgeht, ist die Bildungswärme von FeX<sub>2</sub> grösser als die von NiX<sub>2</sub>. Wenn man auf Grund der in vorigem Paragraphen beschriebenen Schlussfolgerung, das Reaktionsgefäß mit Nickel bekleidet oder plattiert, so kann man das Hindernis der Ätzung und die Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit darauf erwarten. Das Experiment hatte dieses Ergebnis.

In 100 cm<sup>3</sup> Inhalt Autoklav, der dicht vernickelt wurde, setzten wir 24 g Äthanol und 0.12 g Nickeljodid ein und erhitzten dieses Gemisch auf 150 bis 160° unter 30 Atm Druck vom Acetylen-Kohlenoxyd-Gasgemisch. Wir beobachteten dabei den sehr glatten Reaktionsverlauf.

Die starke kondensierende Wirkung des

gebildeten  $FeJ_2$  oder  $FeJ_3$  gibt einen Anlass für die nicht wünschenswerte Polymerisation oder Kondensation von Acetylen oder Acrylestern.

Zum Beispiel, wenn die Reaktion in Anwesenheit von Nickelchlorid und Aluminium durchgeführt wird, ist die Bildung von dem harzartigen Produkt wunderbar. Somit wird aufgeklärt, dass die Auskleidung von Autoklav mit Nickel zur Verbesserung der Ausbeute von Acylester beiträgt<sup>4)</sup>.

### Betrachtungen über die Rolle der Halogenatome in $NiX_2$

Es wurde bisher beschrieben, dass das Nickelcarbonyl selbst als Katalysator für die Acylestersynthese nicht genügend ist und dass die Halogenatome dabei eine wichtige Rolle spielen. Dies wurde auch durch das folgende Experiment gezeigt, welches diskontinuierlich im  $270\text{ cm}^3$  Inhalt Autoklav in Anwesenheit von Nickeljodid und Kupfer durchgeführt wurde. Die Resultate sind in der Tabelle V zusammengefasst.

TABELLE V  
ACRYLAT-SYNTHESE MIT  $NiJ_2$  UND Cu

Äthanol (g)	$NiJ_2$ (g)	$Cu^*$ (g)	Druck von Gasgemisch	Reaktionstemp. (°C)	Laufzeit (Std)	Laufzeit (Min)	Restdruck Atm
40	2	0	35 at.	160	2	30	0
40	2	1.0	35	150-180	6	40	26.5
40	2	1.0	35	150-180	14	00	25
40	2	0.3	35	160-200	7	00	21

\* Die dem Jod in 2 g.  $NiJ_2$  entsprechende Kupfermenge ist 0.4 g.

Mit Anwesenheit von Kupfer wurde die Bildung von Acrylat trotz der Bildung von Nickelcarbonyl beinahe nicht beobachtet.

Die Hinzufügung aber des metallischen Nickels erleichtert die Bildung von Acrylestern. Von diesen Tatsachen könnte man erwarten, dass die Erniedrigung der zur Bildung des Cyclopropenons erforderlichen Aktivierungsenergie durch die Bildung irgendeines intermediären Zwischenproduktes erreicht wird, welches sich durch die Umsetzung von Kohlenoxyd und Nickelhalogenid, bevor das Nickelcarbonyl zusammengesetzt wird, bildet und dass das Halogenatom des Nickelhalogenids die wichtige Rolle spielen sollte, mit anderen Worten, dass das Halogenatom vom Nickelhalogenid nicht weggenommen werden müsste. Hierauf möchten wir etwas über die Latenzperiode ausführen. Während der Latenzperiode bei der Acylestersynthese wurde das Nickelcarbonyl zufällig im Reaktionsgefäß gefunden, und wie schon gezeigt, liess uns diese Beobachtung eine Reihe der Arbeiten ausführen. Jedoch wurde es klar in den Arbeitungsvorgängen, dass die Latenzperiode nicht gerade mit der Bildung des Nickelcarbonyls zusammenhängt, sondern sie hauptsächlich von dem Sauerstoffgehalt im Gasgemisch abhängig ist, d.h., während sie in Anwesenheit von Sauerstoff kaum auftritt, beträgt sie 1 Stunde in Anwesenheit von 0.2% und 1.5 Stunden bei 0.3% bzw. unter den gleichen Bedingungen. Da Nickeljodid durch Sauerstoff unter der

Abscheidung von Jod leicht oxydiert wird, so wird die Latenzperiode dargestellt als die beanspruchte Zeit bis zum Verschwinden des abgeschiedenen Jods unter der Umsetzung mit dem Alkohol oder mit der Gefässwand. Auch die Verkürzung der Latenzperiode durch die Hinzufügung von Nickel oder die Steigerung von der Temperatur wird dadurch erläutert. Zur Illustration des Schlusses kann man die folgende Beobachtung anführen. Fügt man absichtlich freies Jod und Eisenpulver ins Reaktionensystem hinzu, so kann man beobachten, dass die Reaktion erst nach der langen Latenzperiode stattfindet.

Selbst eine Nickelverbindung wie Borat, Formiat, Phosphat, Dimethylglyoxymnickel oder Acetoessigsäureester-Nickel als Katalysator für die Acylestersynthese ist nicht erwünscht. Von den bisher erwähnten Tatsachen zieht man den Schluss, dass die aus Nickel und solchen negativen Atomen oder Atomgruppen zusammengesetzten Verbindungen als Hauptkatalysator gelten, wie sie sich mit dem Nickel nichtionisch verbinden und das Metall leicht angreifen können. Als solche Atome oder Atomgruppen kann eine Reihe sogenannter Pseudohalogene von Birkenbach<sup>5)</sup> angegeben werden. Deren elektrische Negativität nach folgender Reihe angeordnet sind:

F, CNO, Cl, N<sub>3</sub>, Br, CN, SCN, J, SeCN.

Aus dem Resultat der Acylestersynthese, welches in Anwesenheit von dem nach Grossmans Verfahren<sup>6)</sup> hergestellten Nickelthio-

4) K. Yamamoto und K. Sato, *J.P.*, 197, 084.

5) L. Birkenbach, *Ber.*, **58**, 2377 (1925).

6) H. Grossman, *Ber.*, **37**, 565 (1904).

cyanat erfolgte, wurde wie in obiger Reihe vermutet, festgestellt, dass dessen katalytische Fähigkeit, abgesehen von der polymerisierenden Einwirkung, zwischen Nickelbromid und Jodid gestellt wird.<sup>7)</sup>

Yatsimirskii<sup>8)</sup> hat den Beteiligungsgrad von dem ionischen Charakter in der Bindung zwischen Nickel und Halogenatom wie folgt berechnet:

$\text{NiCl}_2$  53%,  $\text{NiBr}_2$  48%,  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  45%,  $\text{NiJ}_2$  39%

Dies unterstützte auch unsere Meinung.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Mitteilung wurde das Verhalten des unter Druck stehenden Kohlenoxyds gegen das Nickelhalogenid in Alkohol in Anwesenheit von den verschiedenen Beimetalen oder anderen Anlagen beschrieben. Zugleich wurde die Rolle des Halogenatoms von Nickel halogenid bei der Acrylester-synthese erörtert, von dem Gesichtspunkt

7) K. Yamamoto und K. Sato, *J.P.*, 197, 033.

8) K. B. Yatsimirskii, *Izvest. Akad. Nauk USSR.*, 590 (1948), *C.A.*, **43**, 2829 (1949).

der Ätzung der Gefässwand sowohl, als auch der Lebensdauer des Katalysators aus gesehen.

Darüber hinaus haben wir von diesen experimentellen Resultaten geschlossen, dass die katalytische Fähigkeit der Nickelhalogenide von dem Beteiligungsgrad des ionischen Charakters der Bindung zwischen dem Nickel- und Halogenatom abhängig ist.

Herr Dr. K. Yoshikawa hat uns stets bei unseren Arbeiten leitend unterstützt und ermutigt. Wir sprechen ihm und der Mitsui Chemical Industry Co. Ltd., die uns die Veröffentlichung dieser Arbeiten erlaubte, unseren herzlichen Dank aus.

Diese Arbeiten wurden am 24. 11. 1950 in Kumamoto im Rahmen des Kongresses der japanischen chemischen Gesellschaft— Kyushu— Zweigabteilung mündlich veröffentlicht.

*Mitsui Chemical Industry Co. Ltd.  
Miike Dyestuff and Chemical Works,  
Omura, Fukuoka*