

194. C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur.

Der Einfluß von Kontaktgiften auf die Hydrogenisation.

[2. Mitteilung, aus dem Laborat. von Kraemer und Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 5. Juli 1916.)

Den Einfluß von Fremdstoffen auf die Hydrogenisation ungesättigter Verbindungen durch Platin und Palladium haben C. Paal¹⁾ und seine Schüler eingehend studiert. C. Paal zeigte, daß von vielen Metallen und unlöslichen Metallverbindungen nur Magnesium und Nickel (bei Verwendung von Palladium auch Kobalt) die Wasserstoffübertragung an ungesättigte Verbindungen nicht ungünstig beeinflussen, während Eisen, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei, Cadmium, Silber und Aluminium sowohl als Metalle als auch als unlösliche Metallverbindungen eine mehr oder minder starke Hemmung auf die Hydrogenisation ausüben.

Außer über die Beeinflussung des Hydrogenisationsprozesses durch Metalle und Metallverbindungen hat C. Paal über die Lähmungen der kolloiden Edelmetall-Katalysatoren durch Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gearbeitet und gefunden, daß diese Substanzen auf die Kolloide lähmend wirken und die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen verhindern.

Vor kurzem²⁾ habe ich über Hydrogenisationen berichtet, die ich mit Nickelkatalysatoren ausgeführt habe, welche auf verschiedene Weise aus den basischen Carbonaten hergestellt waren. Es war mir von Interesse, festzustellen, ob Kontaktgifte diese Katalysatoren überhaupt beeinflussen und, wenn dies der Fall ist, ob dann eine gleichmäßige Vergiftung dieser, auf verschiedene Weise und bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Kontaktsubstanzen eintritt.

Die Untersuchungen, bei denen als Antikatalysatoren Cyankalium, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff verwendet wurden, haben gezeigt, daß die verschiedenen Nickelkatalysatoren bei Anwendung gleicher Mengen und unter den gleichen Bedingungen ein völlig verschiedenes Verhalten bei Hydrogenisationen gegen diese Kontaktgifte erkennen lassen.

¹⁾ B. 44, 1013 [1911]; 46, 3069, 4010 [1913]; A. Schwarz, Inaug.-Dissert., Erlangen 1912.

²⁾ B. 49, 55 [1916].

Die zur Verwendung gelangenden Katalysatoren waren folgende:

I. Katalysator aus basischem Nickelcarbonat bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

II. Katalysator aus basischem Nickelcarbonat bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

III. Katalysator aus, auf anorganischem Träger¹⁾ befindlichem, basischem Nickelcarbonat bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, ist Katalysator I am empfindlichsten gegen Kontaktgifte, Katalysator II benötigt schon wesentlich größere Mengen zur Lähmung und Katalysator III zeigt eine überraschende Widerstandskraft gegen die Vergiftung durch Antikatalysatoren.

Die intensive Lähmung des Katalysators I durch geringe Mengen Kontaktgifte läßt sich dadurch erklären, daß durch das Erhitzen auf höhere Temperaturen eine Änderung der Oberfläche der einzelnen Teilchen des Überträgers erzielt wird und nur wenige Stellen an diesen Teilchen befähigt sind, Wasserstoff aufzunehmen und zu übertragen. Diese wenigen Punkte werden, da sie reaktionsfähiger wie das übrige Nickel sind, zuerst auf das Kontaktgift einwirken, und dadurch bald der gesamte Katalysator durch verhältnismäßig geringe Menge Antikatalysator vergiftet werden. Katalysator II hingegen, der bei niedriger Temperatur reduziert wurde, besitzt noch viele Wasserstoff übertragende Stellen an den Überträgerteilchen und benötigt dementsprechend auch eine größere Menge Kontaktgift. Bei Katalysator III, der bei höherer Temperatur mit Wasserstoff behandelt wurde, kann man annehmen, daß die Gegenwart des Trägergerüsts hier die Änderung der Oberfläche des Katalysators verhindert. Ob die Gegenwart von Anti-Antikatalysatoren (Eisenoxyde?) oder andere Gründe den Katalysator gegen die Kontaktgifte weniger empfindlich machen als die beiden anderen Überträger, werden weitere Versuche entscheiden können.

Bei der Vergiftung von Katalysatoren durch Kontaktgifte ist es von Interesse, festzustellen, auf welche Weise die Lähmung der Kontaktsubstanzen erfolgt und welche Veränderungen der Katalysator und die Substanz, welche die Lähmung bewirkt, erleiden. Die Verwendung größerer Mengen Katalysatoren und damit auch quantitativ nachweisbarer Mengen Kontaktgifte ermöglichten es, die Umwandlungen zu verfolgen und Einblicke in das Wesen der Wirkung der Kontaktgifte bei der katalytischen Hydrogenisation zu erhalten.

¹⁾ B. 49, 60 [1916].

Auf welche Art und zu welchen Verbindungen die Antikatalysatoren mit den Katalysatoren in Reaktion treten, wird bei den einzelnen Kontaktgiften gezeigt werden.

Vergiftung der Katalysatoren durch Kontaktgifte.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck in Schüttelenten ausgeführt. Zur Verwendung kamen stets 0.5 g Metall, das immer 20 Minuten mit der entsprechenden Menge des Kontaktgiftes in 25 ccm Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt wurde. Hierauf wurde eine Lösung von zimtsaurem Natrium (0.75 g Zimtsäure in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge gelöst) in 25 ccm Wasser eingesaugt und die Ente in schüttelnde Bewegung gesetzt. Alle fünf Minuten wurden die absorbierten Volumina Wasserstoff festgestellt und die Versuche solange fortgesetzt, bis keine Aufnahme von Wasserstoff mehr stattfand.

Während Katalysator II und III ungefähr die gleichen Mengen Wasserstoff an das zimtsaure Natrium unter den gleichen Bedingungen rasch anzulagern vermögen, lassen sich mit Katalysator I Hydrogenisationen nur langsam ausführen. Um deshalb einen Vergleich zwischen den verschiedenen Wasserstoffüberträgern bei Vergiftungen ziehen zu können, gebe ich das noch vorhandene Hydrogenisationsvermögen der einzelnen Katalysatoren, die durch bestimmte Mengen Kontaktgifte gelähmt sind, in Prozenten an und vergleiche immer die ersten 15 Minuten der Hydrogenisation.

Cyankalium.

Cyankalium erwies sich, wie erwartet, als das stärkste Kontaktgift. Zur Vergiftung diente eine Cyankaliumlösung, deren Cyanwasserstoffgehalt titrimetrisch ermittelt wurde.

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	7.2	13.9	21.3	30.7	39.4	44.9	54.4	65.2	75.3	85
0.00005 »	2.7	6.3	9.4	12.1	15.3	19.7	23.7	26.4	33.1	41.2
0.0001 »	0.5	0.8	1.4	2.3	2.9	3.4	4	4.6	5.8	7
0.0003 »	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.7	—	—	—
0.001 »	0.1	0.3	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	54.2	103.3	115.5	—	—	—	—	—	—	—
0.0003 »	28.2	46.1	64	77.9	98.1	111	115.5	—	—	—
0.0006 »	7.2	15.2	26	35.8	—	—	—	—	—	—
0.001 »	3.5	7	13	17	26.9	30.3	35.4	38.9	46.1	54.8
0.002 »	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—

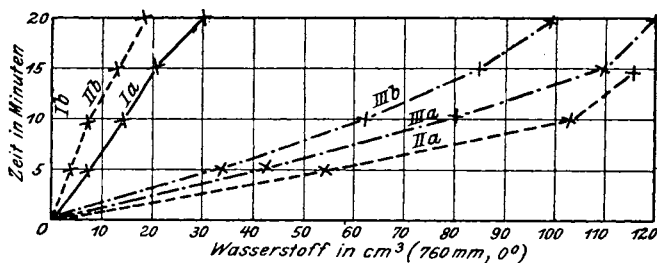
Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

III. Nickelkatalysator (5.0 g) auf anorganischem Träger (10 % Ni) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	43	80.6	110	116.1	—	—	—	—	—	—
0.0003 »	43.3	79.7	115.5	117.3	—	—	—	—	—	—
0.001 »	34.3	62.5	84.9	99.2	109.9	—	—	—	—	—
0.002 »	8.1	17	24.2	32.3	39.4	50.2	57.3	66.3	83.3	99.4
0.01 »	2.5	3.1	4	4.7	5.2	5.9	6.5	7.4	8.7	10
0.02 »	1.1	1.5	1.9	2.3	2.9	3.2	3.4	3.6	4	4.4

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Von den drei Katalysatoren wird am stärksten Katalysator I beeinflusst, durch 0.00005 g Cyanwasserstoff wird das Wasserstoffübertragungsvermögen auf 45 % herabgesetzt, 0.0003 g davon lähmen ihn völlig. Katalysator II wird durch 0.0003 g auf 55 % seiner ursprünglichen Wirkungsfähigkeit herabgedrückt, 0.001 g machen ihn inaktiv. Den größten Widerstand gegen die Vergiftung zeigt Katalysator III, 0.002 g setzen seine Wirkung auf 25 % herab und erst die 10-fache Menge tötet ihn.



Figur 1.

Vorstehende Figur (1) zeigt die antikatalytische Wirkung von Cyankalium, bei Anwendung einer 0.001 g HCN entsprechenden Menge

auf die verschiedenen Nickelkatalysatoren. Es bedeutet *a* ohne, *b* mit Zusatz des Cyankaliums.

Cyanwasserstoff.

Hier diene eine wäßrige Lösung von Cyanwasserstoff, deren Gehalt titrimetrisch bestimmt wurde, zum Studium der Beeinflussung der Katalysatoren ¹⁾).

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g ²⁾	20.3	47.7	70.7	94.9	104.6	—	—	—	—	—
0.0005 »	18.3	31.8	44.4	57.4	68.7	—	—	—	—	—
0.001 »	7.0	11.4	15.5	20.9	24.7	29.2	33.7	38.2	45.0	49.4
0.002 »	0.5	0.8	1.1	1.1	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	38.2	80.5	106.6	113.9	114.0	—	—	—	—	—
0.0005 »	27.6	46.5	64.5	—	—	—	—	—	—	—
0.001 »	18.0	38.8	53.1	66.6	79.4	85.5	96.3	103.5	109.8	114.8
0.002 »	2.7	5.4	8.3	11.5	14.0	16.0	17.1	18.8	19.8	20.3
0.003 »	1.2	2.0	3.0	3.6	4.3	4.7	5.5	6.1	7.0	7.4
0.005 »	1.1	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

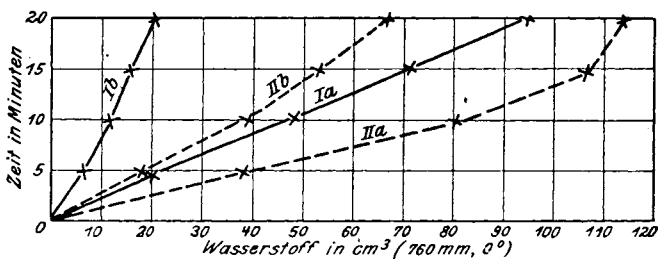
Die obenstehenden Versuche ergeben, daß Cyanwasserstoff eine geringere Giftigkeit als Cyankalium den Katalysatoren gegenüber zeigt. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Nickel und Wasserstoff rasch verändert wird, so daß eine lähmende Wirkung nur in geringerem Maße hervorgerufen wird. Spätere Versuche lehren, daß den mit Cyanwasserstoff vergifteten Katalysatoren nur Spuren von Kontaktgiften anhaften,

¹⁾ Die folgenden Versuche wurden mit äußerst sorgfältig von jeder Spur Alkali befreiten Katalysatoren ausgeführt, schon geringe Mengen von Alkalien geben ganz andere Werte. Da es nicht gelang, den Trägerkatalysator ebenfalls völlig alkalifrei zu erhalten, wurde auf dessen Anwendung verzichtet.

²⁾ Der von Alkalien und anderen löslichen Substanzen völlig befreite, bei 450° reduzierte Katalysator wies eine wesentlich erhöhte Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen, auf.

während bei Zusatz von Cyankalium¹⁾ der Katalysator reichlich das, allerdings veränderte, Kontaktgift aufweist.

Die lähmende Wirkung von 0.001 g Cyanwasserstoff auf die beiden trägerfreien Katalysatoren wird durch folgende Figur (2) gezeigt, es bedeutet *a* und *b* ohne resp. mit dem Kontaktgift.



Figur 2.

Zur Prüfung der Einwirkung von Cyanwasserstoff, Cyankalium und Cyannickel auf den Überträger wurde Katalysator II, nach Sättigung mit Wasserstoff mit einer bestimmten Menge einer Lösung von Cyanwasserstoff oder Cyankalium resp. mit Nickelcyanür in Wasserstoffatmosphäre bis zum Eintritt der Volumenkonstanz geschüttelt. Darauf wurde die Flüssigkeit vom Katalysator getrennt und im Filtrat und im Nickel das Kontaktgift bestimmt.

Es zeigte sich nun, daß das Filtrat des mit Wasserstoff behandelten Gemisches von Katalysator und Kontaktgift frei von Cyanwasserstoff, aber immer stark alkalisch war und Ammoniak enthielt, das durch katalytische Hydrogenisation des Cyanwasserstoffs resp. einer Nickelcyanverbindung entstanden sein konnte, da immer ein Verbrauch von mehreren cem Wasserstoff (vergl. Tabelle 1) festzustellen war.

Das Nickel selbst gibt, in Schwefelsäure gelöst, beim Erhitzen mit Lauge ein alkalisches Destillat, das ebenfalls Ammoniak enthält. Amine, die sich schon in geringen Mengen durch den Geruch wahrnehmen lassen, waren im Filtrat und im Nickel nicht oder nur in Spuren vorhanden.

Behandelt man den vergifteten Katalysator, ohne ihn vorher in Schwefelsäure zu lösen, sofort mit Lauge, so ist das erhaltene Destillat ebenfalls alkalisch und gibt die Reaktionen des Ammoniaks; auch hier ist Amingeruch nicht wahrnehmbar.

¹⁾ Setzt man bei Verwendung von alkalifreien Katalysatoren und Cyanwasserstoff Spuren von Soda zu, so erhält man die gleichen Resultate.



Phot. R. Duhrkoop, Berlin.

Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co., Berlin.

Otto L. Witt

Die folgende Tabelle (1) bringt die Daten, die beim Schütteln des Nickelkatalysators mit einer Cyanwasserstofflösung, einer Lösung von Cyankalium und mit Nickelcyanür erhalten wurden.

Tabelle 1.

Katalysator	Kontaktgift	verbraucher Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) nach Ni-Sättigung ccm	Cyanwasserstoff ¹⁾		Gesamt- menge Cyan- wasser- stoff g
			Filtrat g	Nickel g	
3 g Ni 310° alkalifrei	0.0108 g HCN	5.9	0.0092	0.0014	0.0106
3 g Ni 310° alkalifrei	0.0108 g HCN	5.3	0.0086	0.0014	0.0100
3 g Ni 310° alkalifrei	KCN = 0.0108 g HCN	5.5	0.0068	0.0038	0.0106
3 g Ni 310° alkalifrei	KCN = 0.0108 g HCN	5.5	0.0062	0.0039	0.0101
3 g Ni 310°	0.0300 g Nickelcyanür (= 0.0143 g HCN)	[f. Ni + Ni(CN) ₂] 23.9	0.0075	0.0065 (Spuren von HCN vorhanden)	0.0140

Ein mit 0.01 g Cyanwasserstoff (in Form von Kaliumcyanid) vergifteter Nickelkatalysator (3.0 g), filtriert und mit Wasser ausgewaschen, ist unfähig, Wasserstoff an eine wäßrige Lösung von zimtsaurem Natrium anzulagern (Tabelle 2, b). Behandelt man jedoch diesen Katalysator mit Wasser und Wasserstoff, filtriert und setzt diese Behandlung mehrmals fort, so läßt sich der Katalysator regenerieren und zeigt wieder die Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen (Tabelle 2, c). Der gleiche Effekt wird durch Erwärmen des einmal mit Wasserstoff behandelten, vergifteten Katalysators durch Ammoniak erreicht, ohne daß im Ammoniak nachweisbare Mengen von Kontaktgift vorhanden waren, wie es der Fall sein müßte, wenn der Cyanwasserstoff als Nickelcyanür darin vorhanden wäre (Tabelle 2, d).

Der beste Erfolg wird durch Kochen des gelähmten Überträgers mit Natronlauge erzielt, das hierbei erhaltene Destillat ist, wie schon oben erwähnt, alkalisch und ammoniakhaltig (Tabelle 2, e).

¹⁾ Nickel und Filtrat sind frei von HCN, die in den mit Lauge erhaltenen Destillaten vorhandene Alkalität wurde auf HCN umgerechnet.

Mehrtägiges Stehenlassen des vergifteten Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre oder an der Luft hatten nur eine geringe Erholung des Nickels zur Folge (Tabelle 2, f, g).

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	a) Normale Hydrogenisation	b) mit Cyankalium vergiftet	Regeneriert				
			c) durch oftmaliges Schütteln mit Wasserstoff	d) durch Ammoniak	e) durch Lauge	f) durch Stehenlassen in H-Atmosphäre	g) durch Stehenlassen an der Luft
5	64.8	0.5	19.2	17	24.8	10.8 ¹⁾	6.0 ¹⁾
10	115	1.3	38.2	27	48.3	14.3	7.0
15	—	2.3	50	43	69.8	17.1	7.7
20	—	2.9	62.1	57.2	89.8	19.8	8.5
25	—	3.6	73	70	100	21.9	9.3

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Schwefelwasserstoff.

Der Gehalt des zur Verwendung gelangenden Schwefelwasserstoffwassers wurde titrimetrisch ermittelt und nur frisch bereitete Lösungen zur Vergiftung verwendet. Den Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die verschiedenen Katalysatoren zeigen folgende Tabellen.

I. Nickel katalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelwasserstoff										
0.0000 g	7.2	13.9	21.3	30.7	39.4	44.9	54.4	65.2	75.3	85
0.0005 »	2.6	5.3	7.1	11.2	15.2	18.3	22.4	26	34.9	42.1
0.001 »	1.2	2.5	4.3	7.3	9.5	11.7	14.4	17.4	22.6	27.4
0.005 »	0.1	0.2	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

¹⁾ Diese hohen Anfangswerte sind darauf zurückzuführen, daß das Nickel in der langen Zeit (4 Tage) etwas Wasserstoff an die Zimtsäure abgegeben hat und nun wieder davon beim Schütteln mit Wasserstoff aufnimmt.

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelwasserstoff										
0.000 g	54.2	103.3	115.5	—	—	—	—	—	—	—
0.001 »	22.4	43.9	62.2	83.7	101.2	110.1	113.7	114.2	—	—
0.01 »	7.1	12.5	17.9	23.3	26.9	30.8	33.5	36.7	40.8	46.6
0.02 »	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

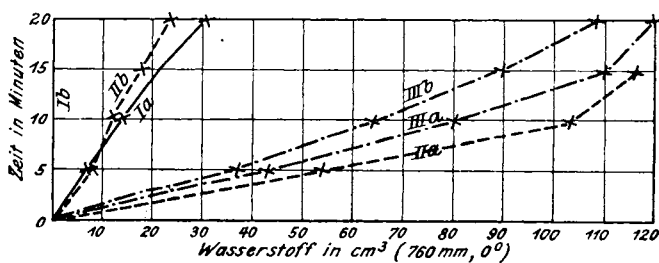
III. Nickelkatalysator (0.5 g Ni) auf anorganischem Träger (10 % Ni) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30
Schwefelwasserstoff						
0.000 g	43.0	80.6	110.0	120.3	121.4	—
0.010 »	37.2	64.0	90.4	108.8	—	—
0.020 »	25.5	45.6	65.4	94.1	113.6	117.5
0.100 »	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.6

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

In gleicher Weise wie bei Cyankalium wird am leichtesten Katalysator I durch Schwefelwasserstoff vergiftet, eine Abnahme des Übertragungsvermögens um 75 % wird schon durch 0.001 g erzielt, die fünffache Menge vergiftet ihn völlig. Katalysator II wird durch 0.02 g getötet, mit 0.01 g zeigt er noch 15 % der ursprünglichen Wirkung. Die Menge Schwefelwasserstoff, die den Überträger II völlig lähmt, macht sich bei Katalysator III nur durch eine Herabsetzung des katalytischen Vermögens auf 60 % bemerkbar, während erst 0.1 g die Wirkung dieses Katalysators ganz ausschalten.

Der Einfluß von 0.01 g Schwefelwasserstoff auf die verschiedenen Wasserstoffüberträger wird durch folgende Figur (3) erläutert. Die mit *a* bezeichneten Kurven sind ohne, die mit *b* versehenen mit Zusatz von Schwefelwasserstoff.



Figur 3.

Die Untersuchung über die Beeinflussung des Überträgers durch Schwefelwasserstoff wurde mit Katalysator II ausgeführt, der in Wasser suspendiert und bis zur Sättigung mit Wasserstoff resp. Stickstoff geschüttelt wurde. Nach darauffolgender Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser machte sich bei weiterer Bewegung der Ente eine Gasentwicklung bemerkbar, die vermutlich von der Reaktion zwischen Nickelmetall und Schwefelwasserstoff herrührte. Nach Stillstand der Volumenzunahme wurde Katalysator und Flüssigkeit getrennt und im Filtrat eine Schwefelbestimmung vorgenommen. Auch der Schwefelgehalt des Nickels wurde durch Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure und Leiten des entstehenden Gases in ammoniakalische Hydroperoxydlösung ermittelt. Die im Filtrat gefundenen Schwefelmengen waren gering, die Hauptmenge war im Nickel, zum großen Teil sicher als Sulfid¹⁾ enthalten. Der angewandte Schwefelwasserstoff wurde fast quantitativ²⁾ wiedergefunden (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Nickel	Gasart	Vom Nickel aufgen. Gas ccm (0°, 760 mm)	Angew. Kontaktgift H ₂ S g	Gaszunahme beim Schütteln mit H ₂ S ccm (0°, 760 mm)	Filtrat H ₂ S g	Nickel H ₂ S g	Ge-funden H ₂ S g
g							
3.0	Wasserstoff	23.6	0.0314	18.1	0.0023	0.0293	0.0316
3.0	»	26.0	0.0336	16.4	0.0024	0.0283	0.0307
3.0	»	16.5	0.0336	14.8	0.0032	0.0296	0.0328
3.0	Stickstoff	0.9	0.0397	10.7	0.0025	0.0371	0.0396
3.0	»	1.9	0.0370	8.6	0.0031	0.0327	0.0358
3.0	»	1.8	0.0395	7.7	0.0034	0.0347	0.0381

Schwefelkohlenstoff.

Der Zusatz des Schwefelkohlenstoffs zu den Katalysatoren geschah in Form einer wäßrig-alkoholischen Lösung. Die lähmende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs übertrifft die des Schwefelwasserstoffs. Die für dieses Kontaktgift erhaltenen Werte sind in folgenden Tabellen aufgezeichnet.

¹⁾ Während Nickelsulfid (aus Nickelacetat und H₂S) selbst bei längerem Erhitzen mit Säuren nur teilweise zersetzt wird (0.1494 g NiS gaben 0.1274 g BaSO₄ = 0.0175 g S) und viel zu niedere Werte (11.7 % S) liefert, wird es bei Gegenwart von Nickel völlig gelöst und gibt annähernd richtige Werte für Schwefel. 0.1446 g NiS [+ 3 g Ni] gaben 0.2887 g BaSO₄ = 0.03966 g S: Ber. S 35.3. Gef. S 27.4.

²⁾ Es sei hier erwähnt, daß nur mit ammoniakalischer Hydroperoxydlösung der zugesetzte Schwefelwasserstoff fast quantitativ wiedergefunden wurde, während Jodlösung immer weniger ergab.

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelkohlenstoff										
0.000 g	7.2	13.9	21.3	30.7	39.4	44.9	54.4	65.2	75.3	85
0.0001 »	7.4	12.5	17.9	22.8	27.7	32.2	37.2	41.6	50.6	58.2
0.0005 »	1.8	3.6	5.4	7.0	8.8	11.0	13.4	16.1	21.5	26.9
0.001 »	1.7	2.2	2.6	3.6	4.1	4.6	5.0	5.5	6.4	7.3
0.003 »	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelkohlenstoff										
0.0000 g	54.2	103.3	115.5	—	—	—	—	—	—	—
0.0010 »	29.6	66.0	101.2	119.1	—	—	—	—	—	—
0.0030 »	26.0	50.6	69.0	83.3	94.5	105.7	112.4	117.2	118.7	—
0.0060 »	8.9	14.3	19.7	26.4	31.8	38.1	43.0	47.5	57.3	66.3
0.010 »	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.3	1.4	1.6	2.0	2.4

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

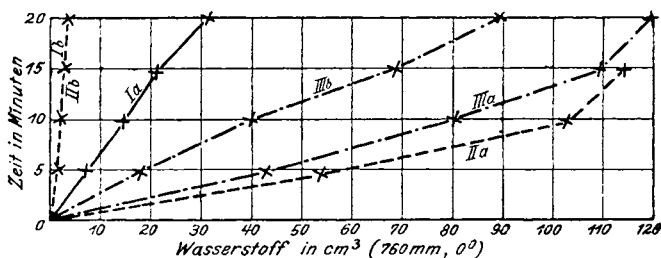
III. Nickelkatalysator (0.5 g Ni) auf anorganischem Träger (10 %) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelkohlenstoff										
0.000 g	43.0	80.6	110.0	120.3	121.4	—	—	—	—	—
0.0010 »	42.1	86.8	104.8	105.2	—	—	—	—	—	—
0.0100 »	17.9	40.3	68.9	90.4	108.3	117.3	119.1	—	—	—
0.0200 »	21.0	42.1	54.6	68.9	80.6	90.0	106.6	115.5	116.4	—
0.050 »	1.3	2.6	3.0	3.6	4.3	5.1	6.0	6.8	7.6	9.4
0.060 »	2.2	3.1	3.5	3.9	4.4	5.0	5.6	5.8	5.9	6.1

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Besonders deutlich zeigt sich in vorliegendem Falle die verschiedene Einwirkung von Kontaktgiften auf die einzelnen Überträger. Katalysator I wird schon durch 0.0005 g Schwefelkohlenstoff stark beeinflusst, er besitzt nur noch 25 % seiner vorherigen Wirksamkeit, 0.003 g töten ihn. Durch diese Menge wird die Fähigkeit des Katalysators II auf 60 % herabgesetzt und 0.01 g genügen, um ihn wirkungslos zu machen. Katalysator III zeigt nach Zusatz von 0.01 g noch 63 % seiner Leistung und 0.06 g vermögen ihn noch nicht völlig zu lähmen.

Die Beeinflussung der Überträger durch dieses Kontaktgift ist in Fig. 4 aufgezeichnet, die mit *a* bezeichneten Kurven sind ohne, die mit *b* versehenen mit Zusatz von 0.01 g Schwefelkohlenstoff.



Figur 4.

Zum Studium der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Überträger wurde in gleicher Weise wie beim Schwefelwasserstoff verfahren. Fast die Gesamtmenge des gefundenen Schwefels war am Nickel, zum großen Teil wohl als Sulfid, im Filtrat fanden sich nur Spuren. Insgesamt wurden nur ca. 50 % des angewandten Schwefelkohlenstoffs wiedergefunden (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Nickel g	Gasart	Kontakt- gift CS ₂ g	Schwefel		Gesamtmenge	
			Filtrat g	Nickel g	Schwefel g	Schwefel- kohlenstoff g
3	Wasserstoff	0.0605	0.0028	0.0243	0.0271	0.0323
3	»	0.0574	0.0025	0.0247	0.0272	0.0323
3	»	0.0559	—	0.0296	0.0296	0.0352
alkalifrei 3	Stickstoff	0.0589	0.0019	0.0293	0.0312	0.0370

Auch an dieser Stelle möchte ich Frl. H. Rheinheimer, die mich mit großem Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

Die Versuche werden fortgesetzt, insbesondere soll die Entfernung von Halogen aus halogenhaltigen, organischen Verbindungen mittels Nickels und Wasserstoffs durchgeführt werden¹⁾.

¹⁾ Diese Versuche sind seit längerer Zeit im Gange und haben gezeigt, daß sich die Entfernung des Halogens aus halogenhaltigen, organischen Verbindungen durch unedle Metalle und Wasserstoff qualitativ und quantitativ glatt durchführen läßt.