

angreifen wolle. Nur insoweit schrieb ich über ihre Hypothese, daß eine ihrer Behauptungen zur Aufrechterhaltung ihrer Hypothese keinen Wert hat, nämlich daß Katalase und Peroxydase identisch seien, weil sie zu gleicher Zeit koagulieren. Weil, wie ich dargetan habe, Kartoffel- und Epheu-Peroxydase nicht koagulierbar sind, so fällt auch die gleiche Koagulationstemperatur fort und hiermit dieser Identitätsbeweis. Hiermit sei natürlich nicht gesagt, daß Katalase und Peroxydase nicht identisch sein können. Vorläufig fällt nur oben genannter Beweisgrund für die Identität weg.

Meine Idee — »die Epheu-Peroxydase und wahrscheinlich die Kartoffel-Peroxydase, ein Glucoproteid, dessen Molekül als solches wirksam ist, ohne daß Mangan zu dem Proteidmolekül zu gehören braucht, in dem übrigens anwesendes Mangan katalytisch beschleunigend wirken kann« — bleibe also neben der Aldehyd-Hypothese Wokers bestehen. Die künftige Zeit wird hoffentlich mehr Licht bringen. Ich bringe den relativ niedrigen Kohlenstoff- und den hohen Sauerstoffgehalt dieser Proteide im allgemeinen in Erinnerung.

Vorläufig mit anderen Untersuchungen beschäftigt, fordere ich nochmals andere auf, möglichst reine Peroxydase zu untersuchen und dabei auch den von mir ausgesprochenen Befund ins Auge fassen zu wollen.

Utrecht (Holland), im Januar 1917.

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

Die Entfernung von Halogen aus organischen Halogenverbindungen.

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

(Eingegangen am 17. Januar 1917.)

Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit A. Schwarz ein kolloides Palladium¹⁾ hergestellt, das sich dadurch von den bekannten Palladiumkolloiden unterschied, daß es gegen Säuren beständig war, so daß sich sogar Hydrogenisationen in Eisessig damit

¹⁾ B. 45, 1946 [1912].

ausführen ließen. Wir haben mit diesem Präparat damals auch verschiedene halogenhaltige Substanzen der Hydrogenisation unterworfen, aber diese Reaktion nicht weiter verfolgt, da uns die Herstellung des Kolloids und die Wiedergewinnung des Palladiums für diese Reaktion zu umständlich und kostspielig schien.

In neuerer Zeit¹⁾ habe ich über Hydrogenisationen berichtet, die ich mit verschiedenen Nickelkatalysatoren ausgeführt habe. Neben der Beeinflussung dieser Katalysatoren durch Kontaktgifte²⁾ habe ich die Entfernung von Halogen aus organischen Halogenverbindungen durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel studiert und gefunden, daß diese Reaktion bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen meist leicht und rasch von statten geht, so daß eine quantitative Bestimmung von Halogen in solchen Verbindungen sich ermöglichen läßt.

Die Einwirkung von Wasserstoff und Edelmetall-Katalysatoren auf organische, halogenhaltige Verbindungen ist schon mehrmals³⁾ versucht worden, und insbesondere Busch⁴⁾ hat durch Anwendung von palladiniertem Calciumcarbonat eine schöne, quantitative Bestimmungsmethode für Halogen in halogenhaltigen, organischen Verbindungen dem Analytiker an die Hand gegeben.

Die Verwendung von unedlen Metallen gegenüber den kolloiden oder auf Trägern befindlichen Edelmetall-Katalysatoren hat den Vorteil, daß eine Aufarbeitung des Katalysators, die sich aber sehr leicht bewerkstelligen läßt, unnötig wird, da dessen Preis für eine Halogenbestimmung nur ca. 2 Pfg. (bei Friedenspreisen für Nickel) beträgt.

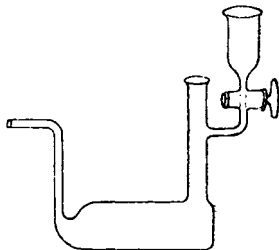
Bei den Halogenbestimmungen unter Zuhilfenahme von Wasserstoff und Nickel war für mich aus bestimmten Gründen der Verbrauch von Wasserstoff von Interesse. Da das reduzierte, fein verteilte Nickel selbst Wasserstoff und zwar je nach Alter mehr oder weniger große Mengen (für 3.0 Ni 20–40 ccm H) aufnimmt, so habe ich eine Schüttelente konstruiert, die einerseits den Katalysator leicht einzufüllen gestattet, andererseits eine spätere Zugabe der halogenhaltigen Substanz möglich macht. Fernerhin wird durch diese Entdeckerung der Berührung der Flüssigkeit und des Katalysators mit Gummischläuchen ausgeschlossen und eine quantitative Entfernung der Reaktionsflüssigkeit erreicht. Nachstehende Skizze läßt die Konstruktion der Schüttelente leicht erkennen.

¹⁾ B. 49, 55 [1916]. ²⁾ B. 49, 1868 [1916].

³⁾ B. 45, 1477 [1912]; 46, 2172 [1913]; 48, 452, 850 [1915].

⁴⁾ Z. Ang. 27, 432 [1914]; B. 49, 1063 [1916].

Die Herstellung der Katalysatoren geschah durch Erhitzen von basischem Nickelcarbonat im Wasserstoffstrom bei 310—320°, Erkaltenlassen und Überleiten von Kohlendioxyd. Der fertige Katalysator hält sich, verschlossen aufbewahrt, lange Zeit. Zum Gebrauch werden ca. 3.0 g¹⁾ abgewogen, in die Schüttelente gebracht und mit Wasser oder verdünntem Alkohol und Alkalihydroxyd geschüttelt, bis eine Wasserstoffaufnahme nicht mehr erfolgt, darauf wird die Lösung der organischen Substanz eingesaugt und quantitativ nachgespült. Ist eine Kontrolle des Wasserstoff-Verbrauches nicht nötig, so kann sofort die Lösung der halogenhaltigen Substanz zum Nickel gegeben werden.



Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wird zweckmäßig noch kurze Zeit weitergeschüttelt, darauf vom Nickel abfiltriert und das Nickel quantitativ ausgewaschen. Die Bestimmung des Halogens erfolgt durch Wägung oder Titration.

In vielen Fällen erübrigt sich vor der Halogenbestimmung die Entfernung der enthalogenisierten, organischen Substanz, sind jedoch Aminoverbindungen entstanden oder Reduktionsprodukte, die unlösliche Verbindungen mit Silber bilden, so ist eine Entfernung dieser Produkte (durch Ausäthern usw.) erforderlich.

Die folgende Tabelle bringt zuerst die Werte, die bei der Bestimmung des Halogens organischer, halogenhaltiger Substanzen durch kolloides Palladium²⁾ und Wasserstoff mit oder ohne Zusatz von Alkalihydroxyd erhalten wurden, darauffolgend die Zahlen, die mit Nickel-Katalysatoren erzielt wurden. Bei Verwendung von Nickel ist ein Zusatz von Alkali zweckmäßig, damit nicht die entstehenden Halogenwasserstoffsäuren das fein verteilte Nickel teilweise lösen und die Bestimmung des Halogens darunter leidet, außerdem beschleunigt die Gegenwart des Alkalis die Hydrogenisation. Der Zusatz von Alkalihydroxyd beträgt 0.5—1.0 g.

Frl. H. Rheinheimer, die mich mit großem Interesse und Geschick bei Ausführung vorstehender Arbeit unterstützte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Bei vielen Hydrogenisationen genügt 0.5—1.0 g.

²⁾ Eine Ausflockung meines kolloiden Palladiums findet trotz der entstehenden Halogenwasserstoffsäuren nicht statt, da das Präparat eine große Säurebeständigkeit zeigt.

Halogenbestimmung organischer Halogenverbindungen.

Nr.	Verbindung	Formel	Substanz g	verbr. H 760 mm, 0°	ber. H 760 mm, 0°	Dauer der Redukt.	Halogen ber. gef.	Bemerkungen
Katalysator: Palladiumkolloid 0.05 g (Pd-Gehalt 20%).								
1	Benzylchlorid	C ₆ H ₅ .CH ₂ Cl	0.1813	33.2	31.9	25'	28.2	ohne Alkali
2	"	"	0.1813	35.0	31.9	15'	28.2	
3	m-Brombenzoesäure	C ₆ H ₄ Br.CO.OH	0.0934	12.6	10.1	25'	39.8	
Katalysator: Nickel aus Nickelcarbonat bei 310—320° reduziert.								
1	Benzylchlorid	C ₆ H ₅ .CH ₂ Cl	0.2	38.4	35.1	15'	28.2	ohne Alkali
2	"	"	0.2	34.7	35.1	15'	28.2	
3	"	"	0.2010	32.4	35.3	35'	28.1	
1	m-Brombenzoesäure	C ₆ H ₄ Br.CO.OH	0.2155	25.4	22.8	10'	39.8	ohne Alkali
2	"	"	0.2261	24.6	22.5	125'	39.8	
1	Chloralhydrat	CCl ₃ .CHO. H ₂ O	0.1032	25.0	41.5	210'	64.3	
2	"	"	0.1301	41.4	47.2	335'	64.3	ohne Alkali
1	Jodoform	CHI ₃	0.1099	11.2	18.6	15'	96.7	
2	"	"	0.1097	13.1	18.6	20'	96.9	
1	p-Nitrobenzylchlorid	C ₆ H ₄ (NO ₂).CH ₂ Cl	0.1031	49.9	53.4	30'	20.7	ohne Alkali
2	"	"	0.1163	54.2	60.3	40'	20.7	
3	"	"	0.1031	48.1	53.4	15'	20.7	
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	0.1027	46.1	59.4	110'	92.2	ohne Alkali
2	"	"	0.1027	40.9	59.4	90'	92.2	
1	Dibromanthracen	C ₆ H ₄ :C ₂ Br ₂ :C ₆ H ₄	0.0501	9.0	7.5	40'	47.6	
2	"	"	0.1080	17.7	14.3	45'	47.6	ohne Alkali
1	Tribromphenol	C ₆ H ₂ Br ₃ .OH	0.1233	25.3	24.9	75'	72.5	
2	"	"	0.1170	23.6	23.0	75'	72.5	
1	Bromcampher	C ₁₀ H ₁₅ Br.O	0.1025	11.3	9.9	20'	34.6	ohne Alkali
2	"	"	0.1262	17.1	12.2	20'	34.6	

1	Monochloressigsäure	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$	0.2028	49.9	44.8	135'	37.5	37.0
2	„	„	0.1390	40.5	32.7	125'	37.5	37.2
1	Dibrombernsteinsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2(\text{COOH})_2$	0.1270	27.9	24.6	20'	57.9	57.6
2	„	„	0.1260	25.0	20.3	20'	57.9	57.8
1	Chloralurethan	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{HN} \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$	0.1284	36.6	36.2	30'	45.0	45.0
2	„	„	0.1299	38.7	36.7	30'	45.0	44.8
1	Dijodsalicylsäure	$\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	0.1185	18.0	13.5	10'	65.1	64.8
2	„	„	0.1242	17.4	14.2	20'	65.1	64.9
1	p-Chlorphenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{OH}$	0.1430	24.4	24.7	50'	27.6	27.3
2	„	„	0.1382	26.1	23.9	50'	27.6	27.7
1	Bromoform	CHBr_3	0.1691	31.3	44.7	30'	94.9	95.0
2	„	„	0.1691	27.5	44.7	65'	94.9	94.6
1	Bromnaphthalin	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	0.1668	22.6	17.9	50'	38.6	38.2
2	„	„	0.1508	18.8	16.2	55'	38.6	38.3
1	Chloralformamid	$\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	0.1405	43.8	48.3	25'	54.7	55.0
2	„	„	0.1120	37.2	38.5	25'	54.7	54.5
1	Jodbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	0.1789	23.9	19.5	15'	62.2	62.3
2	„	„	0.1789	18.9	19.5	15'	62.2	62.3
1	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.1214	26.1	24.0	50'	31.5	31.2
2	„	„	0.1214	23.1	24.0	35'	31.5	31.4
1	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0.1334	21.7	18.9	30'	50.9	50.5
2	„	„	0.1322	17.1	18.8	15'	50.9	50.6
1	Benzalchlorid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$	0.1101	28.2	30.4	15'	44.1	44.2
2	„	„	0.1101	30.2	30.4	20'	44.1	44.5
1	Chlortolual	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$	0.1016	20.0	17.9	60'	28.0	28.1
2	„	„	0.1016	23.4	17.9	55'	28.0	28.0

Die Versuche werden fortgesetzt, insbesondere soll die Einwirkung von Metallen und Nichtmetallen auf die Aktivität der Katalysatoren aus unedlen Metallen studiert werden.
