

in wässrigen Lösungen von Protein-Stoffen. In alkoholischen Auszügen äußert Tonerdehydrat eine ganz eigentümliche Wahlverwandtschaft, indem es den Protein-Derivaten sukzessive Komplex für Komplex abspaltet, und zwar bis auf die allen Proteinen beigemengten kristallinen Kohlenhydrate, auf die es natürlich nicht wirken kann⁷). Die neu entdeckten Tonerdehydrate A, B, C und D bilden Übergangsstufen von Al_2O_3 zu $Al(OH)_3$, und so müssen wir nun mit gespannter Aufmerksamkeit die weiteren Arbeiten ihrer Entdecker erwarten, um zu sehen, welchen Einfluß die Abläufung von Konstitutionswasser in der Molekel der Tonerdehydrate auf ihr Adsorptionsvermögen hat.

Zuletzt sei bemerkt, daß die genannten Arbeiten fortgesetzt werden, und zwar unter Variierung der Protein-Stoffe, sowie der »Adsorbenzien«. Von letzteren arbeiten wir jetzt mit den Hydraten des Chroms, Zinks und Bleis (auch mit den entspr. Oxyden). Auch stellen wir fest, daß viele Adsorptionen schon beim Filtrieren zum großen Teil (oft ca. 70% im Vergleich mit der Schüttel- oder Aufgußmethode) verlaufen, was mit den Beobachtungen von Freundlich⁸), daß »praktisch jede Adsorption in wenigen Minuten vollendet ist«, übereinstimmt.

Wegen der Wichtigkeit des Problems reservieren wir uns natürlich von unserem Arbeitsgebiet nichts; denn je mehr Fachgenossen sich daran beteiligen, desto rascher kommen wir zum Ziel.

Moskau, den 22. März 1923.

207. Richard Willstätter und Franz Seitz: Über die Hydrierung des Naphthalins. (VI. Mitteilung über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. März 1923.)

Das Verhalten des Naphthalins bei der Hydrierung ist noch rätselhaft. Nach Beobachtungen von R. Willstätter, D. Hatt und V. L. King¹) über die Einwirkung von Wasserstoff und Platinmohr auf Naphthalin entsteht nämlich Perhydro-naphthalin ohne Zwischenprodukt, also nicht auf dem Wege über die bekannte Tetrahydroverbindung. Die Hydrierung verlief mit konstanter Geschwindigkeit bis zur Sättigung durch zehn Atome Wasserstoff. Unterbrach man den Vorgang nach Absorption von zwei Molen Wasserstoff, so war nur Naphthalin und Perhydro-naphthalin vorhanden. Hingegen lieferte Δ^1 -Dihydro-naphthalin glatt Tetrahydro-naphthalin und von da an mit viel geringerer Geschwindigkeit Perhydro-naphthalin.

Diesen Beobachtungen steht gegenüber, daß man mittels der Nickel-Methode nach P. Sabatier und J. B. Senderens²) und nach dem Verfahren der Industrie (G. Schroeter³)) Tetrahydro-naphthalin als primäres Produkt gewinnt, das auch nach anderen Verfahren der Hydrierung entsteht.

Als wir, um diesen Gegensatz zu überbrücken, den Versuch der Perhydronaphthalin-Bildung von R. Willstätter, D. Hatt und V. L. King

⁷) Bio. Z., I. c. ⁸) Ph. Ch. 57, 385 ff.

¹) B. 45, 1471, und zwar S. 1480 [1912]; B. 46, 527, und zwar S. 534 [1913].

²) C. r. 132, 1257 [1901]; siehe besonders H. Leroux, C. r. 139, 672 [1904] und A. ch. [8] 21, 458 [1910].

³) A. 426, 1 [1922].

wiederholten, mißlang er viele Male und wir erhielten direkt reines Tetrahydro-naphthalin. Der Widerspruch ist in der vorliegenden Untersuchung aufgeklärt worden. Es ist durch den Sauerstoff-Gehalt des Platinmohrs und des Wasserstoffs bedingt, ob das Naphthalin fast ausschließlich zum bekannten Tetrahydro-naphthalin oder ohne diese Zwischenstufe zum Dekahydro-naphthalin hydriert wird.

Wie hängt dieses Verhalten mit der Konstitution des Naphthalins zusammen und wie mit der Wirkungsweise des Katalysators?

Methode der Untersuchung.

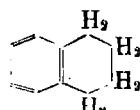
Da wir beobachteten, daß die katalytische Hydrierung des Naphthalins unter gewissen Verhältnissen ohne die Zwischenstufe der Tetrahydroverbindung zum Perhydro-naphthalin führt, unter etwas anderen Bedingungen hingegen quantitativ Tetrahydro-naphthalin liefert, so mußten die Bedingungen dieser beiden Reaktionswege aufgesucht und abgegrenzt werden. Die folgenden drei Reaktionen können mit Geschwindigkeiten in Wettbewerb treten, die von den Versuchsbedingungen abhängen:

- I. Naphthalin \rightarrow Tetrahydro-naphthalin,
- II. Tetrahydro-naphthalin \rightarrow Dekahydro-naphthalin,
- III. Naphthalin \rightarrow Dekahydro-naphthalin.

Unsere Untersuchungsmethode besteht darin, daß unter den verschiedenen Bedingungen, die auf den Reaktionsverlauf Einfluß haben, a) Naphthalin gemischt mit Tetrahydro-naphthalin, b) reines Naphthalin hydriert wurde; eine dieser Versuchsreihen allein würde nämlich nicht genügen, um über das Verhältnis der Geschwindigkeiten und über die Reaktionswege eindeutigen Aufschluß zu geben.

Wenn beim Hydrieren des reinen Naphthalins Tetrahydro-naphthalin auftritt, so hat die Reaktion I überwiegende Geschwindigkeit. Wenn aber dabei Tetrahydro-naphthalin mehr und mehr zurücktritt und schließlich nicht mehr nachweisbar ist, so kann der Fall vorliegen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion II in steigendem Maße die von I übertrifft. Dies sollte sich an den Geschwindigkeiten bei vergleichender Hydrierung von Naphthalin und von Tetralin erweisen. Während aber solche Messungen unzulässig sind, bietet der Geschwindigkeitsvergleich durch Hydrierung des Gemisches von Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin die Möglichkeit einer einwandfreien Entscheidung. Beruht das Fehlen von Tetrahydro-naphthalin auf der überlegenen Geschwindigkeit von II, so wird sich dies an der Veränderung des angewandten Tetralins zeigen. Dieser Fall wurde nie beobachtet.

Das Zurücktreten des Tetrahydro-naphthalins kann aber auch darauf beruhen, daß das Perhydro-naphthalin noch auf einem anderen Wege (III) außer über die Stufe des tetrahydrierten Kohlenwasserstoffs von der Formel



gebildet wird, wie es von R. Willstätter, D. Hatt und V. L. King schon angenommen wurde. In diesem Falle wäre die Geschwindigkeit von III die größte. Dann wird beim Hydrieren von Naphthalin-Tetralin-Gemisch alles Tetrahydro-naphthalin unverändert bleiben. Dieses Ergebnis der Ge-

misch-Hydrierung ist aber nicht eindeutig. Zu demselben Ende (unveränderte Tetrahydro-naphthalin-Menge) führt auch der Sonderfall gleicher Geschwindigkeiten von I und II. Hier war es nötig, zur Entscheidung die Hydrierung des reinen Naphthalins heranzuziehen, die bei gleicher Geschwindigkeit von I und II erhebliche Mengen Tetrahydroverbindung, bei größter Geschwindigkeit von III kein oder wenig Tetrahydro-naphthalin liefern wird.

Analyse des Kohlenwasserstoff-Gemisches.

Die Bestimmung der Gemische von Naphthalin mit Tetra- und Dekahydro-naphthalin, worin eine der Komponenten oder zwei in kleinen Anteilen enthalten sein können, lässt sich auf chemischem Wege nicht mit genügender Genauigkeit ausführen, weder durch Sulfurieren, noch selbst mit Hilfe von Pikrinsäure. Es gelingt dagegen, die in Betracht kommenden Gemische der drei Kohlenwasserstoffe mit je einer einzigen refraktometrischen Bestimmung quantitativ zu analysieren.

Das zur Hydrierung gelangende Naphthalin oder Gemisch von Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin wird auf Milligramme genau in die Schüttelbirne eingewogen. Es werden a Mole Naphthalin, b Mole Tetrahydro-naphthalin angewendet und mit genau soviel Wasserstoff behandelt, als für die Umwandlung des Naphthalins in Tetrahydroverbindung erforderlich ist, also mit 2a Molen. Wenn alle möglichen Reaktionen stattfinden, so werden

1. x Mole Naphthalin in Tetrahydro-naphthalin,
2. y Mole Tetrahydro-naphthalin in Dekahydro-naphthalin,
3. z Mole Naphthalin in Dekahydro-naphthalin

verwandelt. Am Wasserstoffverbrauch (2a Mole) beteiligen sich daher die Reaktionen: I mit 2x, II mit 3y, III mit 5z Molen Wasserstoff.

$$2x + 3y + 5z = 2a; a - x = \frac{3}{2}y + \frac{5}{2}z.$$

Nach der Hydrierung sind nun vorhanden:

von Naphthalin $a - x - z$ Mole,
von Dekahydro-naphthalin $y + z$ Mole.

Das molare Verhältnis zwischen Naphthalin und Dekahydro-naphthalin ergibt sich daraus:

$$\frac{a - x - z}{y + z} = \frac{\frac{3}{2}y + \frac{5}{2}z - z}{y + z} = \frac{3}{2}.$$

Unter der Voraussetzung, daß zwei Mole Wasserstoff aufgenommen wurden, ist unabhängig vom Verlauf der Hydrierung das molekulare Verhältnis von Naphthalin zu Perhydro-naphthalin gleich 1.5. Die auftretenden Gemische unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an Tetrahydro-naphthalin. Die möglichen Gemische lassen sich somit für die refraktometrische Bestimmung von vornherein darstellen, indem das Gemenge von drei Mol Naphthalin + zwei Mol Dekahydro-naphthalin mit steigenden Mengen Tetrahydro-naphthalin vermischt wird. In den Grenzen, innerhalb deren das Naphthalin gelöst bleibt, wurde eine größere Anzahl dieser ternären Gemische bereitet und refraktometrisch bestimmt. Die Brechungsindizes der Gemische wiesen weder Maximum noch Minimum auf, vielmehr entsprachen gleichen Änderungen des Tetralin-Gehaltes gleiche Änderungen von n_D^{20} . Daher ergibt sich der Brechungsindex als eine lineare Funktion des Gehaltes an Tetrahydro-naphthalin, mithin als eindeutiges Maß für diesen.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt an dem großen Pülfrikschen Refraktometer, Neukonstruktion, Prisma Ib, bei der Temperatur von 20.0° der Heizflüssigkeit mit Schwankungen unter $\pm 0.1^{\circ}$; die abgelesenen Winkel sind in den Tabellen unter der Bezeichnung α angeführt.

Die zur Untersuchung nötigen Gemische wurden bereitet:

für Messung 4—13 aus 0.5136 g Naphthalin mit 0.3699 g Perhydro-naphthalin statt ber. 0.3694 g,

für Messung 1, 2, 3 und 14 aus 0.8316 g Naphthalin mit 0.6005 g Perhydro-naphthalin statt ber. 0.6003 g.

und mit steigenden Mengen von Tetrahydro-naphthalin versetzt. Aus den in der Tabelle 1 verzeichneten Messungen ist durch Interpolation und Fehlerausgleich die vollständigere Tabelle 2 abgeleitet, welche für das Gebiet von 56—100% Tetrahydro-naphthalin die im Prisma Ib zu beobachtenden Winkel mit Abstand von je zwei Minuten angibt.

Für die Hydrierungsversuche sind die Kohlenwasserstoffe in Eisessig gelöst. Um zu prüfen, ob die Isolierung aus der Lösung einen merklichen Fehler verursachen kann, sind reines Tetrahydro-naphthalin, sowie die Kohlenwasserstoff-Gemische Nr. 4, 6, 9 und 12 der Tabelle 1 nach der Messung in je 10 ccm Eisessig aufgelöst und durch Fällen mit Wasser und Abheben wieder isoliert worden. Nach dem Waschen mit Natronlauge und zweimaligem Waschen mit Wasser sind die Öle über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und von neuem refraktometrisch geprüft worden. Die Werte stimmten in allen Fällen mit den zuvor beobachteten genau überein.

Tabelle 1. Refraktometrische Untersuchung der Naphthalin-Dekahydro-naphthalin-Gemische (3:2) mit steigendem Tetrahydro-naphthalin-Gehalt.

Nr.	Naphthalin-Dekahydro-naphthalin-Gemisch		Tetrahydro-naphthalin %	α	$n_{D}^{20.0}$
	g	g			
1	1.4351	1.8892	56.83	28° 46'	1.54893
2	1.2731	1.8610	59.38	28° 50'	1.54861
3	1.1452	1.9398	62.87	28° 57'	1.54804
4	0.8835	1.6889	65.64	29° 02'	1.54766
5	0.8860	1.7822	67.45	29° 05'	1.54742
6	0.8108	1.7877	68.80	29° 07'	1.54726
7	0.7376	1.8224	71.19	29° 11'	1.54694
8	0.6907	1.9409	73.75	29° 16'	1.54654
9	0.6276	1.9707	75.85	29° 20'	1.54622
10	0.5257	2.1801	80.21	29° 28'	1.54558
11	0.4639	2.4841	83.99	29° 34'	1.54510
12	0.2894	1.9460	87.05	29° 40'	1.54461
13	0.1699	2.1711	92.74	29° 50'	1.54380
14	0.0881	3.2239	97.34	29° 57'	1.54323
reines Tetrahydro-naphthalin		100.00		30° 02'	1.54282

Versuchsbedingungen.

Die angewandten Stoffe.

Naphthalin: Der Kohlenwasserstoff ließ sich von den störenden Schwefel-Verbindungen nach R. Willstätter und D. Hatt⁴⁾ vollkommen befreien durch zweimaliges Umkristallisieren aus reinstem Eisessig, dann zweimaliges aus Aceton, schließlich durch dreimaliges aus absolutem Alkohol.

Die refraktometrische Messung wurde mit dem Prisma II b bei 85.30° (mit $\pm 0.01^{\circ}$ größter Temperaturschwankung) ausgeführt und ergab im Mittel von zehn Ablesungen $\alpha = 46^{\circ} 34' 0''$

⁴⁾ B. 45, 1474 [1912]; R. Willstätter und V. L. King, B. 46, 534 [1913].

$$n_D^{85.80} = 1.58987.$$

Die letzte Messung von K. v. Auwers und A. Frühling⁵⁾ hat $n_D^{99.8} = 1.58269$, die von F. Krollpfeiffer⁶⁾ $n_D^{99.6} = 1.58218$ ergeben und A. v. Steiger⁷⁾ hat $n_D^{85.80} = 1.58996$ beobachtet.

Tabelle 2. Brechungsindices der 1 $\frac{1}{2}$ -molaren Naphthalin-Dekahydro-naphthalin-Gemische mit steigendem Tetrahydro-naphthalin-Gehalt.

a	$n_D^{20.0}$	Gewichtsprozente			Molprozente		
		Naphthalin	Tetralin	Dekalin	Naphthalin	Tetralin	Dekalin
28° 46'	1.54893	25.1	56.9	18.0	25.9	56.9	17.2
28° 48'	1.54877	24.4	58.0	17.6	25.2	58.0	16.8
28° 50'	1.54861	23.8	59.1	17.1	24.5	59.1	16.4
28° 52'	1.54845	23.1	60.2	16.7	23.9	60.2	15.9
28° 54'	1.54829	22.5	61.3	16.2	23.2	61.3	15.5
28° 56'	1.54814	21.8	62.5	15.7	22.5	62.5	15.0
28° 58'	1.54798	21.2	63.6	15.2	21.8	63.6	14.6
29° 00'	1.54782	20.5	64.7	14.8	21.2	64.7	14.1
29° 02'	1.54766	19.9	65.8	14.3	20.5	65.8	13.7
29° 04'	1.54750	19.2	66.9	13.9	19.9	66.9	13.2
29° 06'	1.54734	18.6	68.1	13.3	19.1	68.1	12.8
29° 08'	1.54718	17.9	69.2	12.9	18.5	69.2	12.3
29° 10'	1.54702	17.3	70.3	12.4	17.8	70.3	11.9
29° 12'	1.54686	16.6	71.5	11.9	17.1	71.5	11.4
29° 14'	1.54670	16.0	72.6	11.4	16.4	72.6	11.0
29° 16'	1.54654	15.3	73.7	11.0	15.8	73.7	10.5
29° 18'	1.54638	14.7	74.9	10.4	15.1	74.9	10.0
29° 20'	1.54622	14.0	76.0	10.0	14.4	76.0	9.6
29° 22'	1.54606	13.3	77.1	9.6	13.7	77.1	9.2
29° 24'	1.54590	12.7	78.2	9.1	13.1	78.2	8.7
29° 26'	1.54574	12.0	79.4	8.6	12.4	79.4	8.2
29° 28'	1.54558	11.4	80.5	8.1	11.7	80.5	7.8
29° 30'	1.54542	10.7	81.6	7.7	11.0	81.6	7.4
29° 32'	1.54526	10.0	82.8	7.2	10.3	82.8	6.9
29° 34'	1.54510	9.3	84.0	6.7	9.6	84.0	6.4
29° 36'	1.54494	8.7	85.1	6.2	8.9	85.1	6.0
29° 38'	1.54477	8.0	86.2	5.8	8.8	86.2	5.5
29° 40'	1.54461	7.3	87.4	5.3	7.6	87.4	5.0
29° 42'	1.54444	6.6	88.5	4.9	6.9	88.5	4.6
29° 44'	1.54428	6.0	89.7	4.3	6.2	89.7	4.1
29° 46'	1.54411	5.3	90.8	3.9	5.5	90.8	3.7
29° 48'	1.54394	4.7	92.0	3.3	4.8	92.0	3.2
29° 50'	1.54380	4.0	93.1	2.9	4.1	93.1	2.8
29° 52'	1.54363	3.3	94.3	2.4	3.4	94.3	2.3
29° 54'	1.54347	2.7	95.4	1.9	2.8	95.4	1.8
29° 56'	1.54331	2.0	96.6	1.4	2.1	96.6	1.3
29° 58'	1.54314	1.4	97.7	0.9	1.4	97.7	0.9
30° 00'	1.54298	0.7	98.8	0.5	0.7	98.8	0.5
30° 02'	1.54282	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0

Tetrahydro-naphthalin: Das technisch gewonnene Produkt enthält beträchtliche Mengen von Naphthalin, beispielsweise isolierten wir aus 20 g mittels des Pikrates 3.0 g. Nachdem wir die Hauptmenge des Naphthalins mit Pikrinsäure abgetrennt hatten, reinigten wir den Kohlenwasserstoff von den letzten Anteilen Naphthalin und von Dekalin auf dem Wege über die Sulfinsäure. Beim Sulfurieren

5) A. 422, 192, und zwar S. 200 [1920/21].

6) A. 430, 161, und zwar S. 202 [1922/23].

7) B. 55, 1968 [1922].

blieb nur ein Bruchteil eines Prozentes unverändert; dieser erwies sich nach Siedepunkt und Brechungsindex als Perhydro-naphthalin. Die durch dreimaliges Umkristallisieren des Natriumsalzes aus Wasser gereinigte Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure zerlegten wir durch Lösen in 66-proz. Schwefelsäure und Einblasen von überhitztem Wasserdampf. Nach C. Friedel und J. M. Crafts⁸⁾ wird bei Temperaturen bis 160° im wesentlichen Naphthalin-sulfonsäure zerlegt, während erst zwischen 175° und 180° die Tetrahydroverbindung gespalten wird. Darum wurde ein reichlicher Vorlauf abgetrennt und bei 175° der Kühler gewechselt; indessen war kein Naphthalin mehr im Vorlauf nachweisbar.

Das Tetrahydro-naphthalin destillierte konstant unter 716.3 mm Druck zwischen 204.0° und 204.5° (Hg im Dampf), korrig. 206.5—207.0° (760); $d_{40}^{20.0} = 0.9712$; $n_D^{20.0} = 1.5428$. Dieser Wert für n_D stimmt überein mit dem von K. v. Auwers⁹⁾ am Präparat von F. Straus beobachteten (1.5429), während die anderen untersuchten Präparate anscheinend weniger rein waren.

Dekahydro-naphthalin: Das von R. Willstätter und V. L. King durch Hydrieren von 50 g Naphthalin dargestellte Präparat ($n_D^{20.0} = 1.4798$) reinigten wir durch nochmalige Behandlung mit Platin und Wasserstoff, wobei 20 g noch 55 ccm Wasserstoff aufnahmen. Dann stimmte $n_D^{20.0} = 1.4795$ und $d_{40}^{20.0} = 0.8942$ mit der Messung von K. v. Auwers¹⁰⁾ (Präparat derselben Herkunft) überein. Den Siedepunkt bestimmten wir bei 715.4 mm Druck zu 188.0—189.0° (Hg im Dampf); korrig. 190.5—191.5° (760). K. v. Auwers beobachtete bei 764 mm Druck 190.4—191.2°.

Platinmohr.

Die Abstufung des Sauerstoff-Gehaltes in den folgenden Sorten des Katalysators ist für den Verlauf der Hydrierung entscheidend.

Sauerstoff-beladener Platinmohr: Der nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz dargestellte Platinmohr enthält nach dem Trocknen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe noch beträchtliche Mengen Wasserstoff. Staubtrocken dem kohlensäure-gefüllten Exsiccator entnommen, bildet er an der Luft in wenigen Sekunden soviel Wasser, daß die Temperatur zu rasch ansteigt. Die für den Katalysator schädliche Erhitzung wird vermieden, indem man die Beladung mit Luft-Sauerstoff ganz langsam vornimmt und von Zeit zu Zeit durch Zurückbringen des Mohrs in Kohlensäure-Atmosphäre unterbricht.

Frischer (sauerstoff-ärmer) Platinmohr: Der noch feuchte, nur auf Filterpapier rasch abgepreßte Platinmohr wird in die mit Kohlensäure oder (da diese leicht der Reduktion anheimfällt) besser mit Stickstoff gefüllte Schüttelbirne eingetragen. Er ist nicht sauerstoff-frei, aber sauerstoff-arm; die Hydrierung mit ihm verläuft z. B. 2—3-mal rascher als mit einem durch 8-stündige Wasserstoffbehandlung entsauerstofften, aber 1.5—2-mal langsamer als mit sauerstoff-beladenem Platinmohr. Ein durch teilweise Sauerstoff-Entziehung auf dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit gebrachter (ursprünglich sauerstoff-beladener) Platinmohr ist diesem frischen Platinmohr nicht gleichwertig. Unterschiede im Sauerstoff-Gehalt sind durch verschiedene Oberflächenbeschaffenheit kompensiert. Wenn dieser Ausgleich durch die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Übertragung gemessen wird, so erstreckt er sich nicht auch auf die Reaktionsweise gegenüber dem Naphthalin.

⁸⁾ Bl. (2) 42, 66 [1881].

⁹⁾ K. v. Auwers, B. 46, 2988 [1913]. G. Schroeter, A. 426, 1, und zwar S. 13 [1922/23].

¹⁰⁾ B. 46, 2988 [1913].

Desoxygenter Platinmohr: Für die schrittweise Sauerstoff-Entziehung behandeln wir den Platinmohr nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz in der Schüttelbirne 1—8 Stdn. lang mit Wasserstoff. An der sinkenden Hydrierungsgeschwindigkeit wird die fortschreitende Entziehung des Sauerstoffs kenntlich. 10 Stdn. lange Einwirkung von Wasserstoff ergibt schon eine so weitgehende Verarmung an Sauerstoff, daß der Platinmohr für die Hydrierung des Naphthalins nicht mehr brauchbar ist.

Die Angaben von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz über die Rolle des Sauerstoffs bei der Hydrierung mit Platinmetallen versuchte W. Normann¹¹⁾ zu entkräften. Allein das für die Prüfung angewandte Material (Baumwollsaatöl) ist für die Entscheidung der Frage ungeeignet, da es leicht Sauerstoff an den Katalysator abzugeben vermag. Die Beobachtungen von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, nach denen Nickel ebenfalls bei der Wasserstoff-Übertragung eines Gehaltes an Sauerstoff bedarf, hat auch L. Kelber¹²⁾ zu widerlegen versucht. Aber seine Versuche sind für die behandelte Frage ohne Beweiskraft, da der reaktionsfähige sauerstoff-freie Katalysator von ihm mit wäßrigen Lösungen von zimtsaurem Natrium geprüft wird. Unter diesen Umständen kann das feinst verteilte Metall leicht den erforderlichen Sauerstoff finden.

Wasserstoff.

Den für die Hydrierung angewandten Bombenwasserstoff finden wir sauerstoff-frei bei der Prüfung mit Indigocarmine-Hydrosulfit nach H. Beckurts¹³⁾; die entfärbte Indigo-Lösung färbte sich bei 2-stündigem lebhaftem Durchströmen gar nicht, während der beste Kipp-Wasserstoff in 5 Min. eine grünliche, in 30 Min. eine Blaufärbung gab.

Vorgereinigter Wasserstoff: Da der Bombenwasserstoff außer Sauerstoff- und Stickstoff-Spuren noch organische Substanz, von Schmieröl herrührend, enthalten konnte, wurde eine Reihe vergleichender Versuche (mit 20, 35, 50 und 75% Platinmohr) mit Bombenwasserstoff, mit und ohne Vorreinigung nach A. Skita¹⁴⁾, ausgeführt. Die Reinigung war ohne Einfluß auf die Versuchsergebnisse und konnte unterbleiben.

Sauerstoff-haltiger Wasserstoff: Den Sauerstoff dosierten wir für den Bereich von 0,5—5% mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,1\%$ mittels eines Mischnegasometers, eines umgekehrt befestigten $5\frac{1}{2}$ -l-Kolbens mit langem zylindrischen Halse. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser aus reichsamtlich geeichten Maßgefäß genau bestimmt und der Kolbenhals so graduiert, daß die Teilstriche Fünftelprozent des Gesamtinhaltes anzeigen. Durch die doppelte Bohrung des Stopfens ging eine bis zur Kolbenwand reichende enge Glasröhre, deren Raumverdrängung bei der Eichung berücksichtigt war, mit Zweiweghahn und ein dicht hinter dem Stopfen endendes Glasrohr mit Dreiweghahn. Durch das Zweiweghahnrohr wurden die Gase eingeführt und entnommen. Zwei Wege der Dreiweghahnrohre waren mit einem großen und einem kleineren Wasser-Vorratsgefäß verbunden. Das kleinere, zylindrisch und von der Weite des Kolbenhalses, erleichterte die Niveaueinstellung während der Abmessung der Gasvolumina. Durch Hochstellen des großen Wasserbehälters drückten wir das fertige Gasgemisch in die Hydrierungsapparatur.

Dosierung des Wasserstoffs: Die optische Analyse gründet sich auf die genaue Absorption der doppeltdmolaren Wasserstoffmenge. Die Dosierung wird durch den beigemischten Sauerstoff nicht gestört, wenn man das dreifache Volumen des-

¹¹⁾ B. 55, 2193 [1922]. ¹²⁾ B. 54, 1701 [1921].

¹³⁾ H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse; Verlag Vieweg, 8. Aufl., 1913], S. 750.

¹⁴⁾ A. Skita, Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen; Verlag F. Enke, Stuttgart [1912], S. 31.

selben in Abzug bringt. Der Sauerstoff gelangt in dem Maße, in welchem er dem Wasserstoff beigemischt ist, wirklich aus dem Gasometer in das Hydrierungsgefäß und wird ausschließlich unter Wasserbildung verbraucht. Dies bestätigte die Analyse einiger Proben der Kohlenwasserstoff-Gemische, die mit 1—4.5% Sauerstoff fürendem Wasserstoff erhalten waren. Die Zusammensetzung entsprach der für die Tetrahydroverbindung theoretisch berechneten.

Nr.	Substanz	Gef. CO ₂	Gef. H ₂ O	Gef. C %	Gef. H %	Sauerstoff- Gehalt	Platinmohr- Menge
55	0.1748 g	0.5819 g	0.1424 g	90.77%	9.11%	1.25%	15%
61	0.1873 »	0.6224 »	0.1546 »	90.65 »	9.24 »	4.5 »	15 »
65	0.1821 »	0.6058 »	0.1504 »	90.76 »	9.24 »	1.0 »	20 »
67	0.1980 »	0.6414 »	0.1588 »	90.66 »	9.21 »	3.0 »	20 »
71	0.1894 »	0.6312 »	0.1571 »	90.92 »	9.28 »	1.0 »	35 »
Berechnet: 90.84 » 9.16 »							

Die Dosierung des Wasserstoffs nach der Formel

$$\frac{a \cdot 2 \cdot 22412 \cdot 760 (1 + \alpha t)}{128.11 \cdot b}$$

war in den meisten Fällen anwendbar, außer wenn bei längerer Versuchsdauer die Temperatur, die mit einem Normalthermometer im Gasraum des Wasserstoff-Behälters gemessen wurde, und der Luftdruck schwankte. In solchen besonderen Fällen mußten bei Versuchsbeginn und gegen Ende der Wasserstoff-Absorption die Gasometerablesungen v_1 und v_2 bei Barometerstand b_1 und b_2 und Temperatur t_1 und t_2 vorgenommen und das Volumen u der Schüttelbirne einschließlich der Verbindungsröhre berücksichtigt werden. Nach den Verhältnissen gegen Ende des Hydrierungsversuches berechnete sich

$$v_2 = (v_1 + u) \frac{b_1 (1 + \alpha t_2)}{b_2 (1 + \alpha t_1)} - u = 265913 \cdot a \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{b_2}.$$

Von den auf 0° korrigierten Barometerständen war die Wassertension für die im Gasometer beobachteten Temperaturen abzuziehen.

Ausführung der Hydrierung.

Die Hydrierung wurde in einer Schüttelbirne von 200 ccm vorgenommen, die durch einen möglichst kurzen, aber die lebhafte Bewegung erlaubenden dickwandigen Gummischlauch mit dem Dreieghahn der Gasometer-Einnehmeröhre verbunden war. Die Apparate, deren Schläuche mit Vakuufett gedichtet und mit Gummibändern festgehalten waren, prüften wir im Leerversuch auf Dichtsein durch dreitägiges kräftiges Schütteln der wasserstoff-gefüllten Birne beim üblichen Überdruck.

In die ausgedämpfte, getrocknete Birne wurden der Reihe nach Naphthalin (1.780—1.790 g), Tetrahydro-naphthalin (4.300—4.305 g) und Platinmohr aus Wägegläschchen eingewogen und das Lösungsmittel Eisessig (»Kahlbaum«) aus der Pipette eingefüllt. Die Birne evakuierten wir bis zu schwachem Sieden des Eisessigs und füllten sie darauf durch Umstellen des Dreieghahnes mit Wasserstoff. Nachdem noch 2-mal evakuiert und rasch wieder Wasserstoff nachgefüllt worden war, erfolgte die Anfangsablesung am Gasometer. Der Wasserbehälter desselben war während der Versuche hochgestellt, so daß der Überdruck 60—40 cm Wassersäule betrug. In der Dauer der Hydrierung wurde die Birne ununterbrochen möglichst kräftig geschüttelt.

Fehlergrenzen.

Die Genauigkeit der Resultate hängt ab von den Substanzwägungen, von den Gasmessungen und den refraktometrischen Ablesungen.

Der mögliche Fehler beim Einwägen der beiden Kohlenwasserstoffe betrug weniger als ± 0.01 Molprozente, während im Resultat die Molprozente nur mit der ersten Dezimale erscheinen.

Die Graduierung des Gasometers erlaubte die Ablesung mit einem größten Fehler von ± 2 ccm, d. i. 0.25% des Wasserstoff-Volumens. Dieser Fehler konnte eine Verschiebung des molaren Verhältnisses von Naphthalin zu Perhydro-naphthalin

um höchstens $\pm 0.05\%$ des letzteren zur Folge haben, wodurch sich die α -Werte der Tabelle 2 um $\pm 24''$ ändern würden. Da die refraktometrische Ablesung selbst um höchstens $\pm 30''$ unsicher ist, so können sich die Abweichungen zu einem Höchstbetrage von $\pm 1'$ und zu einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0.5'$ addieren.

Daraus ergeben sich folgende maximale Fehler für die Komponenten des Reaktionsproduktes:

für Naphthalin ± 0.4 Molprozente.
 » Tetrahydro-naphthalin ± 0.6 »
 » Dekahydro-naphthalin ± 0.2 »

Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen.

Einfluß der Temperatur und der Katalysatormenge.

Die Hydrierung mit sauerstoff-haltigem Platinmohr wurde bei gewöhnlicher Temperatur und bei 60° höherer Temperatur verglichen. Zur Heizung ließen wir durch den Mantel der von R. Willstätter und E. Sonnenfeld¹⁵⁾ beschriebenen Schüttelbirne den Dampf von 96-proz. Alkohol strömen; die Hydrierung nahm einen etwas rascheren Verlauf. Die Birne mußte für die Ablesung bei Beginn und Ende der Hydrierung angeheizt sein; die Messung des Gasraumes war infolge von Niveauschwankungen im Gasometer ungenauer als sonst. Es zeigte sich (Tabelle 3), daß ohne Einfluß der Temperatur reines Tetrahydro-naphthalin entstand.

Tabelle 3. Hydrierung in der Kälte und Wärme.

Nr.	Angewandt			Gefunden						
	Molprozente	Naphthalin	Tetrahydro-naphthalin	Gew.-Proz.	Platin	α	Naphthalin	Molprozente	Tetrahydro-naphthalin	Dekahydro-naphthalin
bei gewöhnlicher Temperatur										
15	29.9		70.1		20	$30^\circ 2'$	0.0	100.0		0.0
16	30.0		70.0		20	$30^\circ 0'$	0.7	98.8		0.5
bei $77-78^\circ$										
17	30.1		69.9		20	$30^\circ 1'$	0.3	99.5		0.2
18	30.0		70.0		20	$30^\circ 3'$	0.0	100.0		0.0

In einer zweiten Versuchsreihe variierten wir die Menge des Platinmohrs. Sie stieg von 10—75% vom Gewichte des Naphthalins, wobei die Versuchsdauer von 17—18 auf 1 Stde. zurückging. Mit noch weniger Platinmohr, nämlich 5%, d. i. 0.09 g für 1.79 g Naphthalin, ließ sich die Hydrierung nicht zu Ende führen, da in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz über »Sauerstoff-Entziehung während der Hydrierung« die anfangs mit normaler Geschwindigkeit verlaufende Hydrierung allmählich zu vollkommenem Stillstand kam. Aktivierung des im Laufe des Versuchs entsauerstofften Platinmohrs hätte den Vergleich gestört; diese Arbeitsweise gehört einer besonderen Versuchsreihe an.

Die refraktometrische Analyse ergab (Tabelle 4) keinen bedeutenden Ausschlag. Die Menge des Tetrahydro-naphthalins bewegte sich zwischen 93.7 und 99.5 Mol.-%. Es scheint, daß die Ausbeute an Dekahydroverbindung bis zu 2.5% bei 50% Platinmohr anstieg, um bei noch größeren Katalysatormengen wieder zurückzugehen.

¹⁵⁾ R. Willstätter und E. Sonnenfeld, B. 47, 2801 (1914) und zwar S. 2808.

Tabelle 4. Hydrierung mit sauerstoff-haltigem Platinmohr in wechselnden Mengen, Wasserstoff ohne Gehalt an Sauerstoff.

Nr.	Angewandt			α	Gefunden		
	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Gew.-Proz. Platin		Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Dekahydro- naphthalin
19	29.9	70.1	10	30° 1'	0.3	99.5	0.2
20	30.0	70.0	15	29° 57'	1.7	97.2	1.1
21	30.1	69.9	20	29° 59'	1.0	98.3	0.7
22	30.0	70.0	35	29° 55'	2.4	96.0	1.6
23	30.0	70.0	50	29° 52'	3.4	94.3	2.3
24	30.0	70.0	50	29° 51'	3.8.	93.7	2.5
25	30.1	69.9	75	29° 56'	2.1	96.6	1.3

Während die Platinmenge hier fast ohne Einfluß war, gelang es im Folgenden, ihr eine ausschlaggebende Bedeutung zu verschaffen bei Anwendung etwas Sauerstoff enthaltenden Wasserstoffs. Mit sauerstoff-freiem Wasserstoff kann man mit sehr wenig Platinmohr überhaupt nicht hydrieren; in sauerstoff-haltigem kommt aber die geringe Platinmenge zum Minimum des Sauerstoff-Gehaltes, womit der Katalysator wirksam bleibt, und wird in diesem Zustande erhalten.

Einfluß des Sauerstoffs.

Mit der soeben erwähnten Erscheinung hängt zusammen, daß der Zusatz von Sauerstoff den Verlauf der Hydrierung in ganz verschiedener Weise beeinflußt, je nachdem mit wenig oder viel Katalysator gearbeitet wird. Bei Anwendung einer reichlichen Menge wird der Platinmohr im ganzen Verlauf der Hydrierung nie sauerstoff-frei, daher ist der Einfluß von Sauerstoff-Zusatz ein geringer, nicht nur auf die Geschwindigkeit, sondern auch auf die Natur der Hydroverbindung. Bei geringer Menge Platinmohr aber, wo die Hydrierung nur in sauerstoff-haltigen Wasserstoff möglich ist, wird der Verlauf der Hydrierung vollkommen abgelenkt, so daß hier zum ersten Male fast kein Tetralin, sondern beinahe nur Dekalin auftritt. Dies ist das wichtigste Ergebnis der mit abgestufter Sauerstoff-Gehalt und mit abgestuften Platinmengen ausgeführten Versuche, von denen eine Anzahl in der Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Ein zweites Ergebnis ist die Abhängigkeit der Tetrahydro-naphthalin-Ausbeute vom Prozentgehalt des Wasserstoffs an Sauerstoff. Durch Zusatz von etwas Sauerstoff wird der Tetralin-Anteil zurückgedrängt bis zu einem Minimum bei 1% Sauerstoff, und er steigt wieder langsam mit wachsendem Sauerstoff-Gehalt des Gases.

In keinem der angeführten Versuche wird weniger Tetrahydro-naphthalin gefunden, als angewandt war. Um aber eindeutig festzustellen, ob das Perhydro-naphthalin nur aus Naphthalin hervorgeht, ist in den nachstehenden Versuchen (Tabelle 6) das Tetralin weggelassen und ebensoviel Naphthalin wie in den früheren angewandt worden. Für die optische Analyse ist allerdings der Zusatz von Tetralin nötig, damit kein Naphthalin auskristallisiert. Daher wurde in den Versuchen mit reinem Naphthalin nach der Hydrierung das Tetralin in derselben Menge wie sonst zugesetzt, so daß sich die Werte unmittelbar vergleichen lassen.

Tabelle 5. Hydrierung in sauerstoff-haltigem Wasserstoff mit wechselnden Platinmengen.

Nr.	Angewandt			Gefunden			
	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Vol.-Proz. Sauerstoff	^a	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Dekahydro- naphthalin
Hydrierung mit 5% Platinmehr							
30	30.0	70.0	0.5	29° 16'	15.8	73.7	10.5
31	30.0	70.0	0.75	29° 14'	16.4	72.6	11.0
32	30.1	69.9	1.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9
33	30.0	70.0	1.25	29° 12'	17.1	71.5	11.4
34	30.0	70.0	2.0	29° 11'	17.5	70.9	11.6
35	30.0	70.0	3.0	29° 13'	16.8	72.0	11.2
36	29.9	70.1	4.0	29° 20'	14.4	76.0	9.6
37	29.9	70.1	5.0	29° 26'	12.4	79.4	8.2
Hydrierung mit 7.5% Platinmehr							
38	29.9	70.1	0.5	29° 20'	14.4	76.0	9.6
39	29.9	70.1	1.0	29° 13'	16.8	72.0	11.2
40	29.9	70.1	2.0	29° 14'	16.4	72.6	11.0
41	30.1	69.9	4.0	29° 23'	13.4	77.7	8.9
Hydrierung mit 10% Platinmehr							
19	29.9	70.1	0.0	30° 1'	0.3	99.5	0.2
42	29.9	70.1	0.5	29° 33'	10.0	88.4	6.6
44	29.8	70.2	1.0	29° 28'	11.7	80.5	7.8
47	30.0	70.0	2.0	29° 32'	10.3	82.8	6.9
48	29.9	70.1	3.0	29° 36'	8.9	85.1	6.0
49	30.1	69.9	4.0	29° 37'	8.6	85.7	5.7
50	29.9	70.1	5.0	29° 41'	7.2	88.0	4.8
Hydrierung mit 15% Platinmehr							
20	30.0	70.0	0.0	29° 57'	1.7	97.2	1.1
51	29.9	70.1	0.5	29° 48'	4.8	92.0	3.2
53	30.0	70.0	1.0	29° 44'	6.2	89.7	4.1
55	30.0	70.0	1.25	29° 47'	5.2	91.4	3.4
56	30.0	70.0	1.50	29° 44'	6.2	89.7	4.1
58	29.8	70.2	2.25	29° 48'	4.8	92.0	3.2
59	30.0	70.0	3.00	29° 53'	3.1	94.8	2.1
61	29.9	70.1	4.50	30° 1'	0.3	99.5	0.2
62	29.9	70.1	5.00	29° 58'	1.4	97.7	0.9
Hydrierung mit 20% Platinmehr							
21	30.1	69.9	0.0	29° 59'	1.0	98.3	0.7
63	29.9	70.1	0.5	29° 52'	3.4	94.3	2.3
65	30.0	70.0	1.0	29° 50'	4.1	98.1	2.8
66	29.9	70.1	2.0	29° 54'	2.8	95.4	1.8
67	30.0	70.0	3.0	29° 57'	1.7	97.2	1.1
68	30.1	69.9	4.0	29° 58'	1.4	97.7	0.9
69	30.0	70.0	5.0	30° 00'	0.7	98.8	0.5
Hydrierung mit 35% Platinmehr							
72	30.0	70.0	0.0	29° 55'	2.4	96.0	1.6
70	30.0	70.0	0.5	29° 54'	2.8	95.4	1.8
71	29.9	70.1	1.0	29° 53'	3.1	94.8	2.1
72	30.0	70.0	2.0	29° 54'	2.8	95.4	1.8
73	29.9	70.1	3.0	29° 57'	1.7	97.2	1.1
74	29.9	70.1	4.0	29° 55'	2.4	96.0	1.6
75	29.8	70.2	5.0	30° 01'	0.8	99.5	0.2

Hydrierung mit 50% Platinmohr

23	30.0	70.0	0.0	29° 52'	3.4	94.8	2.8
76	29.9	70.1	0.5	29° 54'	2.8	95.4	1.8
78	30.0	70.0	1.0	29° 51'	3.8	93.7	2.5
80	29.8	70.2	1.5	29° 52'	3.4	94.3	2.3
81	30.0	70.0	2.0	29° 50'	4.1	93.1	2.8
83	29.9	70.1	3.0	29° 52'	3.4	94.3	2.3
84	30.0	70.0	3.5	29° 57'	1.7	97.2	1.1
85	30.0	70.0	4.0	29° 53'	3.1	94.8	2.1
86	30.0	70.0	5.0	30° 00'	0.7	98.8	0.5

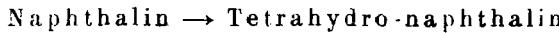
Hydrierung mit 75% Platinmohr

25	30.1	69.9	0.0	29° 56'	2.1	96.6	1.3
88	29.9	70.1	0.5	29° 58'	1.4	97.7	0.9
89	29.9	70.1	1.0	29° 54'	2.8	95.4	1.8
90	30.0	70.0	2.0	29° 52'	3.4	94.3	2.3
91	29.9	70.1	4.0	29° 54'	2.8	95.4	1.8

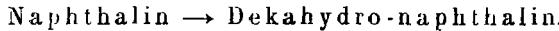
Tabelle 6. Hydrierung ohne Tetralin in sauerstoff-haltigem Wasserstoff mit wechselnden Platinmengen.

Nr.	Wiederholung von Nr.	Angewandt			Gefunden			
		Molprozente		Vol.-Proz. Sauerstoff	a	Molprozente		
		Naphthalin	Tetrahydro-naphthalin			Naphthalin	Tetrahydro-naphthalin	Dekahydro-naphthalin
Hydrierung mit 5% Platinmohr								
92	31	30.0	70.0	0.75	29° 18'	16.8	72.0	11.2
93	32	30.0	70.0	1.00	29° 11'	17.5	70.9	11.6
94	33	29.9	70.1	1.25	29° 10'	17.8	70.8	11.9
95	34	29.9	70.1	2.00	29° 13'	16.8	72.0	11.2
96	35	30.0	70.0	3.00	29° 14'	16.4	72.6	11.0
Hydrierung mit 7.5% Platinmohr								
97	38	30.0	70.0	0.5	29° 19'	14.8	75.4	9.8
98	39	30.1	69.9	1.0	29° 11'	17.5	70.9	11.6
99	40	30.0	70.0	2.0	29° 16'	15.8	78.7	10.5

Die Hydrierung ohne Gegenwart von Tetralin ergibt mit guter Übereinstimmung die nämlichen Resultate. Das Tetrahydro-naphthalin ist also an der Hydrierung unbeteiligt. Es handelt sich bei dieser ausschließlich um die Konkurrenz der Reaktionen:



und



Das Bild vom Verlauf der Hydrierung wird anschaulicher, wenn bei allen Versuchen die anfangs zugefügten Tetralin-Mengen in Abzug gebracht und die Hydroverbindungen in Molprozente des angewandten Naphthalins umgerechnet werden. Die Fig. 1 verzeichnet die Linien gleicher Prozente gebildeten Tetralins und stellt die Gebiete von fast reinem Tetrahydro- und fast reinem Dekahydro-naphthalin dar.

Aktivierung mit Sauerstoff: Die in den Beispielen der Tabelle 5 mit wenig Platinmohr erforderliche Versuchsdauer von über 20 Stdn. wurde durch die Aktivierung bedeutend verkürzt. Nach dem Evakuieren ließen wir in die Schüttelbirne durch den Dreieghahn Luft eintreten, schüttelten 10 Min. lang und evakuierten von neuem. Dann wurde die Birne vor Fort-

setzung des Versuchs 3-mal mit Wasserstoff oder mit dem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch gespült. Diese Operation wurde in jedem Versuch 4-mal ausgeführt, im allgemeinen nach Absorption von je 150 ccm Wasserstoff, so daß sich die Aktivierung gleichmäßig über die ganze Versuchsdauer erstreckte.

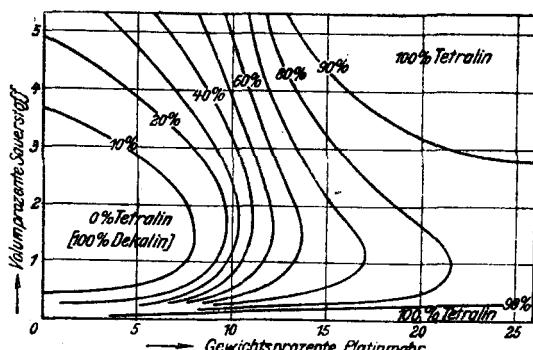


Fig. 1. Ausbeute an Tetrahydro-naphthalin mit sauerstoffhaltigem Wasserstoff und wechselnden Platinmengen

zeigt. Diese besondere Wirkung geht aber bei häufigerem Beladen des Mohrs mit Sauerstoff verloren, so daß die kleine Katalysatormenge ebenso wirkt wie sonst die große Menge.

Bei ausreichender Aktivierung wird also, wie die folgende Tabelle 7 zeigt, die Hydrierung mehr in die Richtung der Tetralin-Bildung gelenkt.

Tabelle 7.
Hydrierung mit wenig Platinmohr unter Aktivierung mit Sauerstoff.

Nr.	Angewandt			α	Gefunden		
	Molprozente Naphthalin	Molprozente Tetrahydro- naphthalin	Vol.-Proz. Sauerstoff		Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Dekahydro- naphthalin
Hydrierung mit 5 % Platinmohr							
100	29.9	70.1	0.0	30° 00'	0.7	98.8	0.5
101	29.8	70.2	0.5	29° 52'	3.4	94.3	2.3
102	29.9	70.1	1.0	30° 00'	0.7	98.8	0.5
103	30.0	70.0	2.0	30° 02'	0.0	100.0	0.0
104	29.9	70.1	3.0	29° 59'	1.0	98.3	0.7
105	30.0	70.0	4.0	30° 02'	0.0	100.0	0.0
106	29.9	70.1	5.0	29° 58'	1.4	97.7	0.9
Hydrierung mit 10 % Platinmohr							
107	29.8	70.2	0.0	29° 59'	1.0	98.3	0.7
108	30.0	70.0	0.5	30° 00'	0.7	98.8	0.5
109	30.0	70.0	1.0	29° 57'	1.7	97.2	1.1
110	30.0	70.0	2.0	30° 00'	0.7	98.8	0.5
111	29.9	70.1	3.0	30° 01'	0.3	99.5	0.2
Hydrierung mit 15 % Platinmohr							
112	29.9	70.1	0.0	30° 01'	0.3	99.5	0.2
113	30.0	70.0	0.5	29° 59'	1.0	98.3	0.7
114	29.9	70.1	1.0	29° 59'	1.0	98.3	0.7
115	30.1	69.9	2.0	30° 02'	0.0	100.0	0.0
116	29.9	70.1	3.0	30° 01'	0.8	99.5	0.2

Hydrierung mit sauerstoff-armem Platinmohr.

A. Sauerstoff-Entziehung durch Wasserstoff.

Mit der Wirkung des sauerstoff-beladenen Platinmohrs wird im folgenden die des sauerstoff-arm gemacht und zwar unter Ab-

stufung seines Sauerstoff-Gehaltes. Dieser läßt sich, ohne daß er quantitativ verfolgt wird, schrittweise herabsetzen durch verschiedene langes Schütteln mit Wasserstoff vor Versuchsbeginn. In diesen Hydrierungsversuchen wurde der Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs von 0—5% variiert. In geringen Konzentrationen bewirkt der Sauerstoff nur, daß der angewandte sauerstoffarme Platinmohr während der Hydrierung eben seinen kleinen Gehalt an Sauerstoff behält. Aber die besondere Wirkung, die der Platinmohr nach der Sauerstoff-Entziehung auch im sauerstoff-haltigen Gase ausübt, beruht darauf, daß der molekulare Sauerstoff bei Gegenwart von viel Wasserstoff (nämlich bei 0.5—2.0% Sauerstoff im Wasserstoff) nicht imstande ist, das Platin zu einem größeren Gehalt an Sauerstoff zu beladen; es bleibt vielmehr sauerstoff-arm. Der molare Sauerstoff wird am Platin zu rasch unter Wasserbildung verbraucht, sehr viel rascher als der im Platinmohr enthaltene. In etwa 3—5% Sauerstoff enthaltendem Wasserstoff verwandelt sich dagegen der sauerstoff-arme Platinmohr wieder in sauerstoff-reichen.

Die in der Tabelle 8 vereinigten Versuche sind mit 50% Platinmohr ausgeführt, in allen Fällen zunächst ohne Wasserstoff-Vorbehandlung und dann mit verschiedenen weitgehender. Es ergibt sich, daß mit abnehmendem Gehalt des Katalysators an Sauerstoff die Bildung von Perhydro-naphthalin mehr und mehr überwiegt. Die Werte für Tetrahydro-naphthalin sind bei Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs von 0.5—1.5% am niedrigsten. Sie sinken im Bereich von 0—2% Sauerstoff mit der Dauer, also dem Grade der Sauerstoff-Entziehung, zunächst rasch, um sich dann asymptotisch dem Nullwert zu nähern. In diesen Versuchen, die unter Zusatz von Tetralin ausgeführt sind, wird am Ende nie weniger Tetralin gefunden als angewandt war. Für die direkte Perhydrierung mit dem sauerstoff-armen Mohr ist nicht sauerstoff-freier Wasserstoff, sondern etwas sauerstoffhaltiger am günstigsten.

Tabelle 8. Hydrierung mit 50% Platinmohr nach Sauerstoff-Entziehung.

Nr.	Angewandt			Gefunden			
	Molprozente Naphthalin	Molprozente Tetrahydro- naphthalin	Wasserstoff- Behandlung in Std.	α	Naphthalin	Molprozente Tetrahydro- naphthalin	Dekahydro- naphthalin
Hydrierung mit sauerstoff-freiem Wasserstoff							
28	30.0	70.0	0	29° 52'	3.4	94.8	2.8
117	29.9	70.1	1	29° 28'	11.7	80.5	7.8
118	29.9	70.1	2	29° 23'	13.4	77.7	8.9
119	29.9	70.1	3	29° 21'	14.0	76.6	9.4
120	29.9	70.1	4	29° 17'	15.4	74.3	10.3
121	29.9	70.1	6	29° 15'	16.1	73.2	10.7
122	29.9	70.1	8	29° 13'	16.8	72.0	11.2
Hydrierung mit 0.5% Sauerstoff							
76	29.9	70.1	0	29° 54'	2.8	95.4	1.8
123	30.0	70.0	1	29° 30'	11.0	81.6	7.4
124	30.0	70.0	2	29° 21'	14.0	76.6	9.4
125	29.9	70.1	3	29° 13'	16.8	72.0	11.2
126	29.9	70.1	4	29° 12'	17.1	71.5	11.4
127	29.9	70.1	6	29° 10'	17.8	70.3	11.9
128	30.0	70.0	8	29° 11'	17.5	70.9	11.6

Hydrierung mit 1.0% Sauerstoff

78	30.0	70.0	0	29° 51'	3.8	93.7	2.5
129	29.9	70.1	1	29° 32'	10.3	82.8	6.9
130	29.9	70.1	2	29° 24'	18.1	78.2	8.7
131	30.0	70.0	3	29° 15'	16.1	73.2	10.7
132	30.0	70.0	4	29° 10'	17.8	70.3	11.9
133	29.9	70.1	6	29° 10'	17.8	70.3	11.9
134	29.9	70.1	8	29° 11'	17.5	70.9	11.6

Hydrierung mit 1.5% Sauerstoff

80	29.8	70.2	0	29° 52'	3.4	94.3	2.3
135	29.9	70.1	1	29° 35'	9.3	84.5	6.2
136	29.8	70.2	2	29° 26'	12.4	79.4	8.2
137	29.9	70.1	3	29° 11'	17.5	70.9	11.6
138	29.9	70.1	4	29° 10'	17.8	70.3	11.9
139	30.0	70.0	6	29° 18'	16.8	72.0	11.2
140	30.0	70.0	8	29° 11'	17.5	70.9	11.6

Hydrierung mit 2.0% Sauerstoff

81	30.0	70.0	0	29° 50'	4.1	93.1	2.8
141	30.0	70.0	1	29° 37'	8.6	85.7	5.7
142	29.9	70.1	2	29° 26'	12.4	79.4	8.2
143	30.1	69.9	3	29° 17'	15.4	74.3	10.3
144	29.9	70.1	4	29° 16'	15.8	73.7	10.5
145	29.9	70.1	6	29° 10'	17.8	70.3	11.9
146	30.0	70.0	8	29° 13'	16.8	72.0	11.2

Hydrierung mit 3.5% Sauerstoff

84	30.0	70.0	0	29° 57'	1.7	97.2	1.1
147	30.0	70.0	2	29° 49'	4.4	92.6	3.0
148	30.0	70.0	4	29° 31'	10.7	82.2	7.1
149	30.0	70.0	8	29° 15'	16.1	73.2	10.7

Hydrierung mit 5.0% Sauerstoff

86	30.0	70.0	0	30° 0'	0.7	98.8	0.5
150	29.9	70.1	2	29° 58'	1.4	97.7	0.9
151	29.9	70.1	4	29° 51'	3.8	93.7	2.5
152	30.0	70.0	8	29° 32'	10.3	82.8	6.9

Tabelle 9. Hydrierung ohne Tetralin bei Sauerstoff-Entziehung.

Nr.	Wiederholung von Nr.	Angewandt		α	Gefunden		
		Molprozente Naphthalin	Molprozente Tetrahydro-naphthalin		Molprozente Naphthalin	Tetrahydro-naphthalin	Dekahydro-naphthalin
153	118	29.9	70.1	2	29° 22'	13.7	77.1
154	120	30.0	70.0	4	29° 17'	15.4	74.3
155	121	30.0	70.0	6	29° 16'	15.8	73.7
156	122	30.0	70.0	8	29° 13'	16.8	72.0

Hydrierung mit sauerstoff-freiem Wasserstoff

157	130	29.9	70.1	2	29° 25'	12.7	78.8
158	132	30.1	69.9	4	29° 11'	17.5	70.9
159	133	29.9	70.1	6	29° 10'	17.8	70.3
160	134	29.9	70.1	8	29° 11'	17.5	70.9

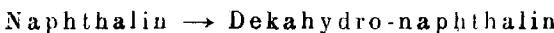
Hydrierung mit 1.0% Sauerstoff

161	130	30.0	70.0	2	29° 26'	12.4	79.4
162	144	29.9	70.1	4	29° 15'	16.1	73.2
163	145	30.0	70.0	6	29° 11'	17.5	70.9
164	146	30.0	70.0	8	29° 10'	17.8	70.3

Hydrierung mit 2.0% Sauerstoff

165	142	30.0	70.0	2	29° 26'	12.4	79.4
166	144	29.9	70.1	4	29° 15'	16.1	73.2
167	145	30.0	70.0	6	29° 11'	17.5	70.9
168	146	30.0	70.0	8	29° 10'	17.8	70.3

Auch für diese Versuche war der Nachweis erforderlich, daß nur die Reaktion:



eine Rolle spielt, wenn die angewandte Menge Tetralin zurückgewonnen wird. Daher wurden die Versuche der Tabelle 9 unter den gleichen Bedingungen wie die vorhergehenden ausgeführt, nur daß man das Tetralin erst nachträglich zum Zwecke der optischen Analyse zufügte. Der Reaktionsverlauf ist durch das Fehlen des Tetrahydro-naphthalins nicht beeinflußt.

Die Ergebnisse der beiden Tabellen (8 und 9) werden übersichtlicher durch Umrechnung der Reaktionsprodukte auf 100% Naphthalin. Aus der Tab. 10 und der Fig. 2 erkennt man, daß sich das Gebiet der direkten Bildung von Perhydro-naphthalin bei Anwendung des sauerstoff-armen Katalysators ausgedehnt hat, daß es aber wiederum durch die Bedingung einer gewissen niedrigen Sauerstoffmenge in eigentümlicher Weise begrenzt ist.

Tabelle 10. Ausbeute an Tetrahydro-naphthalin mit sauerstoff-armem Platinmohr (50%).

Wasserstoff mit % O ₂	Vorbehandlung des Platinmohrs mit Wasserstoff in Stdn.						
	0	1	2	3	4	6	8
0.0	79.9	34.7	25.5	22.1	14.2	10.4	6.3
0.5	85.7	38.7	21.6	6.3	4.6	0.7	3.0
1.0	79.9	42.5	27.2	10.6	1.0	0.8	3.1
1.5	80.6	48.1	31.0	2.8	0.8	6.6	3.1
2.0	77.0	52.0	31.1	14.5	11.9	0.8	6.7
3.5	90.4		75.1		40.8		10.7
5.0	95.2		91.5		78.9		42.7

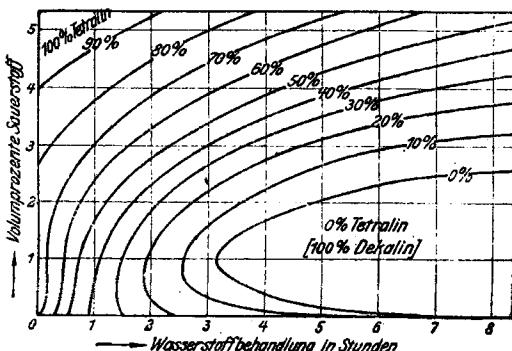


Fig. 2. Ausbeute an Tetrahydro-naphthalin mit 50% Platinmohr und stufenweiser Sauerstoff-Entziehung. Perhydro-naphthalin zu erzielen wie bei der größeren Katalysatormenge und 8 Stdn. langer Sauerstoff-Entziehung.

B. Platinmohr ohne Luftzutritt.

Das nach der beschriebenen Behandlung an Sauerstoff verarmte Platin-schwarz ist mit Wasserstoff gesättigt und verhält sich an der Luft ebenso wie frisch dargestellter, trocken dem Exsiccator entnommener Mohr. Dieser enthält zwar von der Darstellung her Sauerstoff, aber im allgemeinen nur wenig. Und er gibt, wenn man Luftzutritt vermeidet, bei der Hydrierung

Die Menge des Platins war bei diesen Versuchen mit sauerstoff-armem Katalysator groß. In einigen weiteren Versuchen (Tab. 11) gingen wir auf 20% Platin herunter. Die Dauer der Hydrierung wurde dadurch soviel größer, daß man über 4-stündige Vorbehandlung mit Wasserstoff nicht gut hinausgehen konnte. Aber diese Vorbehandlung von 4 Stdn. genügte auch schon, um die gleiche Ausbeute an

des Naphthalins dasselbe Resultat, wie der gewöhnliche Platinmohr nach ausreichender Bearbeitung mit Wasserstoff.

Tabelle 11. Hydrierung mit 20% Platinmohr nach Sauerstoff-Entziehung.

Nr.	Angewandt			Gefunden			
	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Wasserstoff- Behandlung in Stdn.	α	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Dekahydro- naphthalin
Hydrierung mit sauerstoff-freiem Wasserstoff							
21	30.1	69.9	0	29° 59'	1.0	98.3	0.7
165	29.9	70.1	1	29° 29'	11.3	81.1	7.6
166	29.9	70.1	2	29° 20'	14.4	76.0	9.6
167	30.0	70.0	4	29° 12'	17.1	71.5	11.4
Hydrierung mit 1% Sauerstoff							
47	30.0	70.0	0	29° 50'	4.1	93.1	2.8
168	29.9	70.1	1	29° 34'	9.6	84.0	6.4
169	30.0	70.0	2	29° 24'	13.1	78.2	8.7
170	29.9	70.1	4	29° 10'	17.8	70.3	11.9
Hydrierung mit 2% Sauerstoff							
66	29.9	70.1	0	29° 54'	2.8	95.4	1.8
171	29.9	70.1	1	29° 36'	8.9	85.1	6.0
172	29.9	70.1	2	29° 17'	15.4	74.3	10.3
173	30.0	70.0	4	29° 10'	17.8	70.3	11.9

Für die folgenden Versuche (Tab. 12) diente der Platinmohr, frisch nach seiner Darstellung, ungetrocknet und daher ohne Sättigung mit Luft-Sauerstoff. Man beobachtet die Bildung von fast reinem Perhydro-naphthalin, nur bei sauerstoff-freiem Gase gelangt man wieder in das eigentümliche angrenzende Gebiet des Tetrahydro-naphthalins.

Tabelle 12. Hydrierung mit frischem, sauerstoff-armem Platinmohr.

Nr.	Angewandt			Gefunden			
	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Wasserstoff mit Vol. Proz. O ₂	α	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro- naphthalin	Dekahydro- naphthalin
Hydrierung mit 50% Platinmohr							
174	29.9	70.1	0.0	29° 15'	16.1	73.2	10.7
175	30.0	70.0	0.5	29° 12'	17.1	71.5	11.4
176	29.9	70.1	1.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9
177	29.9	70.1	2.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9
Hydrierung mit 20% Platinmohr							
178	30.0	70.0	0.0	29° 16'	15.8	73.7	10.5
179	29.9	70.1	0.5	29° 11'	17.5	70.9	11.6
180	30.0	70.0	1.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9
181	30.0	70.0	2.0	29° 11'	17.5	70.9	11.6

Auch diese Versuchsreihe ist mit übereinstimmenden Ergebnissen (Tab. 13) unter Weglassen des Tetralins wiederholt worden.

Tabelle 13. Hydrierung ohne Tetralin mit frischem, sauerstoff-ärmem Platinmohr.

Nr.	Wiederholung von Nr.	Angewandt			Gefunden			
		Molprozente Naphthalin	Tetrahydro-naphthalin	Wasserstoff mit Vol.-Proz. O ₂	α	Molprozente Naphthalin	Tetrahydro-naphthalin	Dekahydro-naphthalin
Hydrierung mit 50% Platinmohr								
182	174	30.0	70.0	0.0	29° 14'	16.4	72.6	11.0
183	175	29.9	70.1	0.5	29° 11'	17.5	70.9	11.6
184	176	29.9	70.1	1.0	29° 11'	17.5	70.9	11.6
185	177	30.0	70.0	2.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9
Hydrierung mit 20% Platinmohr								
186	178	30.1	69.9	0.0	29° 16'	15.8	73.7	10.5
187	179	29.9	70.1	0.5	29° 12'	17.1	71.5	11.4
188	180	30.0	70.0	1.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9
189	181	29.9	70.1	2.0	29° 10'	17.8	70.3	11.9

Aus den Beobachtungen dieses Abschnittes mit 20 Gewichtsprozenten Platinmohr ergeben sich für das hydrierte Naphthalin bei fehlerfrei gedachter Entfernung des unveränderten Naphthalins folgende Prozentgehalte an Perhydroverbindung:

mit 0.0 % Sauerstoff	74.1	Gewichtsprozenten C ₁₀ H ₁₈
» 0.5 %	91.7	» »
» 1.0 %	97.6	» »
» 2.0 %	95.7	» »

Das so gewonnene Produkt erscheint als präparativ reines Dekahydro-naphthalin, wie andererseits die mit aktivem Platinmohr gewonnenen Präparate analysenreines Tetrahydro-naphthalin darstellen.

Unsere letzte Versuchsreihe entspricht am besten den Bedingungen, unter welchen R. Willstätter und V. L. King ihre Versuche ausgeführt haben, nämlich mit nur durch Dekantieren mit Eisessig vorbereitetem Platinmohr und mit etwas Sauerstoff enthaltendem Wasserstoff.

Schlüssefolgerungen.

Naphthalin addiert Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr entweder zum Tetrahydro- oder direkt zum Dekahydro-naphthalin unter Bedingungen, die für beide Reaktionswege in der vorliegenden Untersuchung ermittelt wurden. Im wesentlichen entsteht mit sauerstoff-reichem Platinmohr Tetrahydro-, mit sauerstoff-ärmem ohne nachweisbares Zwischen-glied Perhydro-naphthalin. Dieses Verhalten beruht darauf, daß die Hydrierung des Naphthalins über Zwischenstufen, Dihydroverbindungen, führt, die entweder durch Addition in nur einem oder durch Addition in beiden Kernen gebildet sind. Die Hydrierung des Naphthalins in einem Benzolkern führt weiter zu einem Haltepunkt (Tetrahydro-naphthalin), von dem aus die Wasserstoff-Addition mit viel geringerer Geschwindigkeit verläuft als beim Naphthalin selbst. Dagegen ergibt die Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an beide Kerne und darauffolgende Bindung weiterer Wasserstoffatome eine Reihe von Zwischenprodukten, die sämtlich ungesättigter als Naphthalin sind und mit viel größerer Geschwindigkeit als dieses hydriert werden.

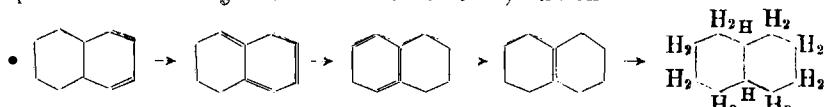
Außer dieser Haupterscheinung beobachten wir einen Nebenumstand, der nicht übergangen werden darf, da er die Grundlage für künftige, tiefer eindringende Untersuchungen der Naphthalin-Hydrierung bilden kann. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß es nicht zwei, sondern drei verschiedene Wege dieser Hydrierung des Naphthalins gibt:

1. Bei niedrigstem Sauerstoff-Gehalt des Platinmohrs und Wasserstoffgases entsteht hauptsächlich Tetrahydro-naphthalin.
2. Bei niedrigem Sauerstoff-Gehalt des Platinmohrs und Wasserstoffs entsteht hauptsächlich Dekahydro-naphthalin.
3. Bei beträchtlichem Sauerstoff-Gehalt des Platinmohrs und Wasserstoffgases entsteht hauptsächlich Tetrahydro-naphthalin.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 1. am geringsten, bei 3. am größten.

Für diese Verhältnisse ist die einfachste Erklärung, daß die Hydrierung über verschiedene Dihydro-naphthaline führt, und zwar wahrscheinlich über deren drei, wovon das dritte das beständige, am sauerstoff-reichen Katalysator existierende, und das erste das am Platinmohr unbeständigste ist, so daß schon ein niedriger Sauerstoff-Gehalt des Katalysators oder des Wasserstoffs seine Bildung ausschließt.

Die an beiden Kernen angreifende Hydrierung kann über 1,5-Dihydro-naphthalin zu folgenden Zwischenstufen¹⁶⁾ führen:



Es gibt einige auffällige Punkte in der Beschreibung, die E. Bamberger und seine Mitarbeiter¹⁷⁾ von den Hydro-naphthalinen gegeben haben; z. B. sei Tetrahydro-naphthalin gegen Sauerstoff¹⁸⁾ »äußerst empfindlich, so daß es bei mangelhaftem Luftabschluß schon nach wenigen Stunden tief gelb gefärbt ist«. Diese zu wenig beachteten Angaben sind kaum anders zu verstehen, als daß die Produkte der Hydrierung mit Natrium und Alkohol oder Amylalkohol Beimischungen von zweikernig-hydriertem Naphthalin enthalten.

Als einkernig hydrierte Zwischenstufen kommen nur die bekannten zwei Dihydro-naphthaline in Betracht:



Die Δ^2 -Verbindung von E. Bamberger und W. Lodter¹⁹⁾, genauer untersucht von F. Straus und L. Lemmel²⁰⁾, dürfte den addierten

¹⁶⁾ vergl. dazu die Betrachtungen von F. Straus und L. Lemmel (B. 54, 25 '1921) und zwar S. 29), worin die Annahme vorgezogen wird, daß »während der katalytischen Reduktion durch Metalle und Wasserstoff mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung lockerer Additionsverbindungen aus Metall- und der ungesättigten Verbindung vorausgeht. Der Angriff beider Kerne und die Perhydrierung wäre demnach auf die Affinitätsverteilung in einem derartigen Doppelmolekül zurückzuführen, die Bildung der Dihydroderivate auf den Zustand, welchen in der alkalischen Lösung das Naphthalin-Molekül nach Aufnahme von einem Atom Wasserstoff annimmt.«

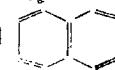
¹⁷⁾ E. Bamberger und W. Lodter, B. 20, 3073 [1887]; E. Bamberger und M. Kitschelt, B. 23, 1561 [1890].

¹⁸⁾ E. Bamberger und M. Kitschelt, u. a. O.

¹⁹⁾ B. 20, 3073 [1887] und A. 288, 74 [1895]. ²⁰⁾ B. 46, 232 u. 1051 [1913].

Wasserstoff am leichtesten wieder abgeben, also am wenigsten beständig am sauerstoff-reichen Platinmohr sein. Die Δ^1 -Verbindung ist die beständigste und ist wahrscheinlich das Zwischenprodukt des dritten Reaktionsverlaufes. Von den Ansichten von F. Straus und L. Lemmel, die der Thieleschen Konjugationslehre streng folgen, weicht unsere Auffassung darin ab, daß wir nicht in der Δ^2 -Verbindung das notwendige und einzige Primärprodukt der Additon annehmen.

Unsere Kenntnis von der Konstitution des Naphthalins ist in den letzten Jahren wesentlich gefördert worden durch die motochemischen Betrachtungen A. v. Weinbergs²¹⁾ und durch die spektrochemischen Untersuchungen von K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer²²⁾, deren Methode zurzeit den tiefsten Feinbau-Einblick gewährt. Naphthalin erscheint als eine symmetrische Verbindung, die sich von den einfachen aromatischen Stoffen durch unvollständigere Absättigung unterscheidet. Nur in einer Beziehung können wir den zitierten Abhandlungen nicht ganz folgen; es scheint uns nicht möglich zu sein, mit einer einzigen Formel die Reaktions-eigentümlichkeiten dieses Gebildes zusammenzufassen. »Bei der Erklärung des Naphthalins überschreitet man die Grenzen des Ausdrucksvermögens unserer Strukturformeln«²³⁾.

Die unsymmetrische Formel  wird der Bildung der einkernig-hydrierten, die symmetrische Formel  der Bildung zweikernig-hydrierter Derivate gerecht.

Auch über die Natur und die Wirkung des Platinmohrs bei der katalytischen Hydrierung haben sich einige neue Aufschlüsse ergeben. Das sauerstoff-freie Platinmetall in seiner feinsten Verteilung katalysiert die Hydrierung nicht. Sauerstoff-ärmer und sauerstoff-reicher Platinmohr sind die Katalysatoren der Hydrierung, und sie sind verschiedene Katalysatoren. Es ist noch genauer zu unterscheiden zwischen Platinmohren 1. vom geringsten erforderlichen Sauerstoff-Gehalt, 2. von geringem, 3. von größerem Sauerstoff-Gehalt.

Der mit Sauerstoff gesättigte Platinmohr scheint die Hydrierung über die beständigste, die sauerstoff-armen Platinmohre scheinen sie über die unbeständigeren Zwischenstufen zu leiten.

²¹⁾ B. 52, 1501 [1919] und 54, 2168 [1921].

²²⁾ A. 430, 230 [1922/23].

²³⁾ R. Willstätter und V. L. King, B. 46, 527 [1913] und zwar S. 530