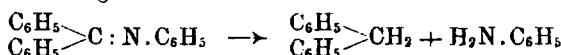


Anilin wurde in Form von Acetanilid isoliert, der Nachweis des vermutlich entstandenen Toluols bereitete Schwierigkeiten. Es wurde daher Benzophenon-anil der Reduktion unterworfen. Dabei wurde erhalten die theoretische Menge Anilin und Diphenyl-methan, allerdings auch geringe Mengen Benzhydrol und Benzophenon.

Da letztere unter den Versuchsbedingungen nicht zu Diphenyl-methan reduzierbar sind, so muß jenes durch reduktive Spaltung des Anils nach folgender Formulierung entstanden sein:



385. K. W. Rosenmund und G. Langer: Über den Einfluß der Trägersubstanzen auf die Wirksamkeit von Katalysatoren.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. August 1923.)

Der Einfluß, den eine Trägersubstanz auf die Wirksamkeit eines auf ihr niedergeschlagenen Katalysators ausübt, ist nicht immer ein durchsichtiger und keineswegs, wie man früher annahm, lediglich durch die Art der Oberflächenentwicklung des Katalysators bestimmt.

Eine Trägersubstanz kann als Reizstoff wirken oder Reizstoffe enthalten, welche die Wirksamkeit eines Katalysators erhöhen oder seine Wirkung reduzieren. Von dieser Möglichkeit macht die Technik weitgehenden Gebrauch. Die Wirkung eines solchen Stoffes ist noch nicht völlig geklärt; die Theorie von Rosenmund¹⁾ und Zetzsche nimmt an, daß er das Bindeglied bildet, welches Katalysator und Reaktoren zu einem Komplex zusammenschweißt, eine Anschauung, die auch von Willstätter²⁾ für den Einfluß des Adsorbens bei Enzym-Reaktionen entwickelt ist. Ferner ist es, insbesondere durch die Arbeiten von Paal³⁾, bekannt, daß gewisse Trägersubstanzen den Katalysator vergiften: Bleicarbonat vernichtet die Wirksamkeit des Palladiums.

Andererseits wird ein Katalysatorträger besondere Wirksamkeit ausüben, wenn katalytische Reaktionen durch Zusätze beeinflußt werden sollen, indem eine Konkurrenz zwischen der »indifferenten«, nicht mit Katalysator bedeckten Oberfläche und dem Katalysator um den Zusatzstoff auftritt, die die Wirksamkeit solcher Zusätze quantitativ, zuweilen auch qualitativ beeinflußt. Es besteht also zunächst keine direkte Proportionalität zwischen hinzugesetzter Regulatormenge und beeinflußter Katalysatormasse, wie dies z.B. bei den Versuchen von Maxted⁴⁾, der mit Platin ohne Unterlage arbeitete, der Fall ist, sondern das Ergebnis ist abhängig von dem Verhältnis der Adsorptionsfähigkeit des Trägers und des Katalysators für den betreffenden Stoff.

Um für die Beurteilung dieser Erscheinungen eine Unterlage zu schaffen, haben wir eine Anzahl von Palladium-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern unter gleichen Bedingungen hergestellt und ihre

¹⁾ Vortrag auf der 86. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte am 22. September 1920. — Arbeiten aus dem Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin Bd. 12, Verl. Urban & Schwarzenberg, 1921. — B. 54, 425 [1921].

²⁾ H. 125, 93 [1922]. ³⁾ B. 46, 3069 [1913]. ⁴⁾ Soc. 115, 1050 [1920].

Wirksamkeit in bezug auf den zeitlichen Verlauf der Zimtsäure-Reduktion gemessen, wobei teils mit, teils ohne Zusatzstoff gearbeitet wurde.

Als Beispiel sei an dieser Stelle über das Verhalten gegen Gifte -- Arsentrioxyd und Kohlenoxyd — berichtet. Es geht aus unseren Versuchen hervor, daß der Einfluß der Trägersubstanz auf die Wirksamkeit wie auch auf die Vergiftbarkeit des Katalysators beträchtlich ist. Kieselgur-Palladium-Katalysatoren zeigten von allen untersuchten Kombinationen die geringste Wirksamkeit und größte Giftempfindlichkeit. Blutkohle gibt die aktivsten und resistentesten Präparate. In diesen beiden extremen Fällen läuft die Aktivität des Katalysators und Giftresistenz parallel. Jedoch ist dieses Verhalten nicht die Regel. Bariumsulfat-Katalysator ist aktiver als Bimsstein-Katalysator, jedoch wirkt letzterer nach Zusatz von As_2O_3 doppelt, nach CO-Vergiftung 4-mal so stark als ersterer.

Es ergibt sich aus den Versuchen als erwartetes Ergebnis die Folgerung, daß die Beeinflussung eines Katalysators durch einen Zusatzstoff sich anders äußern kann, wenn die Unterlage wechselt und daß andererseits die Beeinflussung durch einen Zusatzstoff mittels der Trägersubstanzen weiter differenziert werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche wurden unter genau den gleichen Bedingungen in einer 95 ccm fassenden Schüttelente, die an die Gasbürette angeschlossen war, ausgeführt. Zu jeder Messung wurden verwandt: 0.1 g des betr. Katalysators (enthaltend 2.5 mg Palladium) und 5 ccm Wasser als Suspensionsflüssigkeit für den Katalysator. Nach dem Einfüllen des letzteren wurde die Luft im Apparat durch Wasserstoff verdrängt, dann 5 ccm Zimtsäure-Lösung, enthaltend 0.125 g Zimtsäure, eingesaugt. Bei den Giftversuchen wurde nach Beschickung der Ente mit Katalysator, Wasser und Wasserstoff das Gift, 0.25 mg As_2O_3 oder 0.1 ccm CO (ca. 0.1 Vol.-% der gesamten Gasmenge) eingesaugt, der Katalysator 2 Min. hiermit geschüttelt und dann erst die Zimtsäure-Lösung eingefüllt.

Als Träger für den Katalysator wurden verwandt: Kieselgur techn. von Kahlbaum, dieselbe 2-mal mit starker Schwefelsäure (1:1) bis zur Eisenfreiheit gekocht, Bimssteinpulver, 3-mal mit Salzsäure bis zur Eisenfreiheit gekocht, Bariumsulfat, aus Bariumchlorid mit Schwefelsäure in der Siedehitze ausgefällt, Knochen- und Blutkohle (Kahlbaum), je 3-mal mit Salzsäure ausgekocht. Auf diese Träger wurde das Palladium niedergeschlagen, der Katalysator gewaschen und bei 100° getrocknet. Die nachstehende Tabelle enthält zunächst die Katalysatoren in der Reihenfolge ihrer Aktivität geordnet (Normalversuch). Die geringste Wirksamkeit zeigt die mit Schwefelsäure behandelte Kieselgur mit einer durchschnittlichen Wasserstoff-Aufnahme von 0.7 ccm i. d. Min., die größte Aktivität zeigt ein nach besonderem Verfahren hergestellter Blutkohle-Katalysator mit 6.2 ccm Wasserstoff-Aufnahme. Bei den Vergiftungsversuchen gibt die Spalte »Aktivität« die in der Minute aufgenommene Wasserstoffmenge, die folgende Spalte die Restaktivität in Prozenten der Normalaktivität an. Hier ist die Reihenfolge der Katalysatoren verschoben: Bariumsulfat ist von der 5. auf die 3. Stelle bei As-Vergiftung, auf die 2. Stelle bei CO-Vergiftung gerückt, während Knochenkohle von der 2. auf die 5.

bzw. 4. Stelle kommt. Lediglich Kieselgur (rein) und Blutkohle haben ihre Stellung am Anfang bzw. Ende der Reihe beibehalten.

	Nr.	Katalysator-Präparat	Aktivität	Restaktivität
Normalversuch	1	Kieselgur rein	0.70	
	2	Knochenkohle	1.25	
	3	Kieselgur techn.	1.90	
	4	Bimsstein	2.05	
	5	Bariumsulfat	2.80	
	6	Blutkohle	6.20	
As_2O_3 -Vergiftung	1	Kieselgur rein	0.00	0
	2	Kieselgur techn.	0.00	0
	3	Bariumsulfat	0.23	10 %
	4	Bimsstein	0.40	20 %
	5	Knochenkohle	0.43	34 %
	6	Blutkohle	4.25	69 %
CO-Vergiftung	1	Kieselgur rein	0.25	36 %
	2	Bariumsulfat	0.45	20 %
	3	Kieselgur techn.	0.80	42 %
	4	Knochenkohle	1.00	80 %
	5	Bimsstein	1.65	80 %
	6	Plutkohle	5.45	88 %

386. H. Freundlich und Eustace J. Cuy:
Über einige Abkömmlinge und Reaktionen des Eisenpentacarbonyls.
(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.]
 (Eingegangen am 26. September 1923.)

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Direktor Mittasch von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik stand uns eine größere Menge Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, zur Verfügung. Zunächst diente es zu einer kolloidchemischen Untersuchung, über die an anderer Stelle berichtet wird. Es schien weiter lohnend, präparativ die Ergebnisse von Dewar und H. O. Jones¹⁾, die sich zuletzt eingehender mit dieser Verbindung befaßt hatten, nachzuprüfen und zu erweitern.

Wir konnten einmal ihre Angaben über das Nona- und Tetraeisen-carbonyl bestätigen²⁾. Setzt man das Pentacarbonyl — bekanntlich eine gelbe Flüssigkeit, die in Wasser nicht löslich ist, wohl aber in organischen Flüssigkeiten — rein oder in ätherischer Lösung dem Sonnenlicht aus, so entwickelt sich CO, und es scheidet sich ein schwach gelber, kristalliner Stoff von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aus. Die Verbindung krystallisiert in hexagonalen Blättchen oder auch gleichseitigen Dreiecken,

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London 76, A 558 [1905], 79, 66 [1907].

²⁾ Nur in einem Punkt waren unsere Erfahrungen mit denen von Dewar und Jones nicht im Einklang. Sie geben an, daß das Pentacarbonyl nur langsam mit Jod reagiert; wir fanden dagegen, daß das Carbonyl im Licht oder beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung lebhaft unter Gasentwicklung reagiert, wobei sich anscheinend Ferrojodid bildet.