

Vergleich der Schwefel-Gehalte der Rohlauge, der daraus gewonnenen Lignin-sulfonsäuren und der in der Rohlauge locker gebundenen schwefligen Säure: Die aus 5 l Ablauge gewonnene Lösung enthielt 167.82 g Trockensubstanz, deren Schwefel-Gehalt 6.34% und deren Kalk-Gehalt 6.30% betrug. Auch war trotz mehrwöchiger Dialyse noch immer locker gebundene schweflige Säure nachweisbar; nach dem Ergebnis der Jod-Titration enthielt 1 g Subst. gemäß einem Jodverbrauch von 3.4 ccm nach der beschriebenen Behandlung 0.0109 g locker gebundene schweflige Säure. Hieraus und aus dem Umstande, daß wir in der ursprünglichen Ablauge einen maximalen Komplex-Zerfall von etwa 25% fanden, ist die große Beständigkeit der Komplexverbindung ersichtlich.

Nach den mitgeteilten analytischen Daten läßt sich nun berechnen, daß 1 l Rohlauge 7.23 g Gesamt-Schwefel im Trockenrückstand und 2.35 g Schwefel in Form locker gebundener schwefliger Säure enthält, sowie daß die aus 1 l durch Dialyse zu gewinnenden 33.56 g Lignin-sulfonsäuren 2.13 g Schwefel enthalten, von welchem 0.18 g Schwefel als Schwefeldioxyd locker gebunden sind.

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß im Schwefel-Wert der Rohlauge auch der gesamte anorganisch gebundene Schwefel der Ablauge enthalten ist, ferner, da die Komplexverbindung beim Eindampfen nur zum geringen Teile zerfällt und das beim Zerfall entstehende saure Calciumsulfid zumindest mit der Hälfte seines Schwefels im Trockenrückstand verbleibt, auch der größte Teil des komplex gebundenen Schwefels. Was endlich die Menge des dialysierten Präparates betrifft, so ist sie offenbar zu gering ausgefallen, und in der Tat wurden bei anderen Dialysen auch beträchtlich höhere Ausbeuten erzielt. Andererseits ist aber auch noch nach der Dialyse locker gebundener Schwefel nachweisbar. Unter Berücksichtigung auch aller dieser Umstände kommt man zu dem Resultat, daß das Verhältnis zwischen locker gebundenem Schwefel und fest gebundenem Schwefel in den Lignin-sulfonsäuren sehr angenähert wie 1:1 ist.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.

137. Th. Sabalitschka und W. Moses †:

Einfluß des Adsorptionsvermögens des Trägers auf die katalytische Aktivität von Metall-Träger-Katalysatoren.

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

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Die heterogene Katalyse spielt sich im „Kontakt“ mit der Oberfläche der Katalysator-Substanz ab. Der Phasen-Unterschied zwischen Katalysator und reagierender Substanz bedingt eine mehr und weniger große Grenzfläche zwischen den beiden Phasen, wodurch notwendig die Erscheinung der Adsorption auftreten muß. Die stets auftretende Adsorption ist nun nicht ein zufälliger Begleitumstand der heterogenen Katalyse, sondern sie wird für manche Katalyse als ausreichende Bedingung für das Zustandekommen der katalytischen Reaktions-Beschleunigung angesehen oder ihr mindestens dabei eine Rolle zuerkannt. Von den zahlreichen Forschern, welche die Adsorption mehr oder weniger als notwendiges Erfordernis

der heterogenen Katalyse ansehen, seien nur einige genannt¹⁾. Die Funktion, die der Adsorption beim Zustandekommen der katalytischen Reaktionen zugeschrieben wird, ist wechselnd und wird auch tatsächlich wechseln. Die Versuche verschiedener Forscher über eine Beziehung zwischen Adsorptions- und katalytischer Aktivität sprechen teils für²⁾, teils gegen³⁾ eine solche Beziehung; R. M. Pease und L. Stewart⁴⁾ schließen aus ihren Versuchen auf die Unmöglichkeit, die Adsorption als quantitatives Maß für die katalytische Aktivität anzusehen, wenn sie auch die Adsorption als eine Notwendigkeit der Katalyse ansprechen.

Die Widersprüche dieser Beobachtungen machen weitere Untersuchungen notwendig. Zum Teil lassen sich die Widersprüche vielleicht durch nicht ganz einwandfreie Versuchs-Anordnung erklären. So ist man nach den Versuchs-Ergebnissen verschiedener Forscher⁵⁾ nicht berechtigt, aus der Adsorptionsgröße eines Adsorbens gegenüber einem Adsorbendum Schlüsse zu ziehen auf die Adsorptionsgröße gegenüber einem anderen Adsorbendum. Will man Adsorptions- und katalytische Aktivität miteinander vergleichen, so sind daher beide Aktivitäten gegenüber denselben Stoffen festzustellen. Würde man dabei aber z. B. die Adsorption und die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an Blutkohle messen wollen, so kann der gleichzeitige Verlauf beider Erscheinungen die quantitative Erfassung der einzelnen Erscheinungen vielleicht stören. Diese Fehler-Möglichkeit wird vermieden, wenn man den Versuchen die katalytische Vereinigung zweier Stoffe zugrunde legt, deren Adsorption vollkommen getrennt von der katalytischen Reaktion bestimmbar ist.

¹⁾ E. F. Armstrong und P. T. Hilditch, *Proceed. Royal Soc. London A* **100**, 240, 108, 111; *Chem. and Ind.* **44**, 701; *C. 1922*, I 1267, **1925**, II 1505, 1247. — W. D. Bancroft, *Journ. ind. engineer. Chem.* **14**, 326, 545, 444; *C. 1922*, III 1032, 1280, **1923**, I 1554. — M. Bodenstein, *A.* **440**, 177. — K. A. Hofmann und Mitarbeiter, *B.* **49**, 2369 [1916], **53**, 298 [1920], **55**, 573 [1922]. — I. Langmuir, *Transact. Faraday Soc.* **17**, 607, 621; *C. 1924*, I 852. — A. Mittasch, *B.* **59**, 13 [1926]. — K. W. Rosenmund und F. Zetzsche, *B.* **54**, 425 [1921], **55**, 2774 [1922], **58**, 2054 [1925]; Arbeiten aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin, **12**, 205 [1921]. — H. S. Taylor und R. M. Burns, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 1273; *Transact. Amer. elektrochem. Soc.* **36**, 149; *Journ. phys. Chem.* **30**, 145; *C. 1922*, I 173, **1921**, I 317, **1926**, I 2529. — O. Warburg, *B.* **58**, 1001 [1925]; *Biochem. Ztschr.* **145**, 461 [1924], **152**, 479 [1924]. — N. D. Zelinsky, *B.* **58**, 2755 [1925], **59**, 156 [1926].

²⁾ A. F. Benton, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 900; *C. 1924*, I 531. — I. P. Clarens, *Bull. Soc. chim. France* [4] **33**, 280; *C. 1923*, III 1139. — J. B. Firth, *Journ. Soc. chem. Ind.* **42**, 242; *C. 1923*, III 1434. — H. Freundlich und A. Fischer, *Ztschr. physikal. Chem.* **114**, 413; *C. 1925*, I 2542. — L. G. Gurwitsch, *Ztschr. physikal. Chem.* **107**, 235; *C. 1924*, I 1478. — E. Negelein, *Biochem. Ztschr.* **142**, 493 [1923].

³⁾ J. B. Firth und F. S. Watson, *Journ. phys. Chem.* **29**, 987; *C. 1925*, II 1736. — P. Honig, *Kolloidchem. Beih.* **22**, 416; *C. 1926*, II 2674. — E. K. Rideal und W. Thomas, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2119; *C. 1923*, I 1611.

⁴⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1196, 2235, **47**, 1235; *C. 1924*, I 5, 2228, **1925**, II 706.

⁵⁾ H. Lachs und L. Michaelis, *Kolloid-Ztschr.* **9**, 275 [1911]; *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 1, 917 [1911]. — Michaelis und Rona, *Biochem. Ztschr.* **15**, 196 [1909], **16**, 489 [1909], **94**, 225, 240 [1919], **97**, 57, 85 [1919], **102**, 268, **103**, 19 [1920]; *Kolloid-Ztschr.* **25**, 225 [1919]. — H. Rheinboldt und E. Wedekind, *Kolloidchem. Beih.* **17**, 115 [1923]. — Th. Sabalitschka und W. Erdmann, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 568 [1925]; *Pharmazent. Ztg.* **71**, 374 [1926]. — Umetsu, *Biochem. Ztschr.* **135**, 476 [1923].

Um die Beziehung zwischen Adsorptions- und katalytischer Aktivität zu prüfen, studierten wir daher die Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen bei Gegenwart eines Katalysators. Als solche benutzten wir auf die Träger Blut-, Buchen-, Schwamm-, Knochen- und Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur niedergeschlagenes Palladium; damit wurde an Maleinsäure, Fumarsäure und zimtsaurem Natrium die Hydrierung durchgeführt. Es war zu bestimmen: A. die Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren gegenüber Wasserstoff in Wasserstoff-Atmosphäre, B. die Adsorptions-Aktivität gegenüber den zu hydrierenden Verbindungen, C. die katalytische Aktivität bei der Hydrierung dieser Verbindungen, wobei zugleich die Wasserstoff-Adsorption unter gleichen Bedingungen festgestellt wurde. Zur weiteren Aufklärung wurde D. der Einfluß der Herstellungsweise der Katalysatoren und verschiedener Bedingungen der Hydrierung auf die katalytische Aktivität studiert.

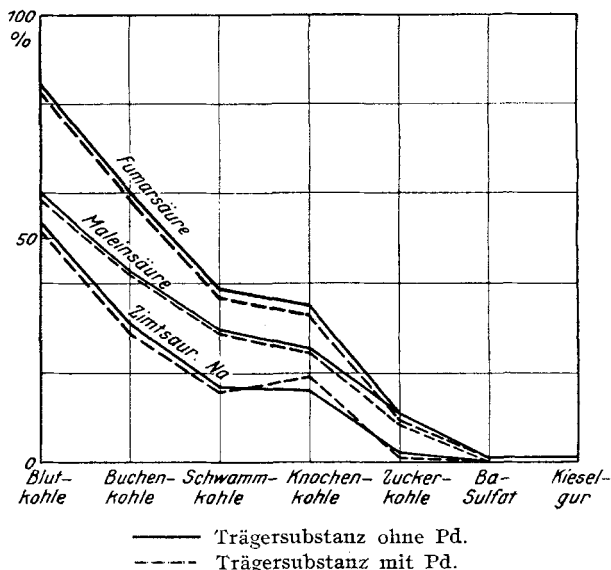
A. Die Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren gegenüber Wasserstoff.

Bei diesen Versuchen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, erwies sich die Adsorptions-Aktivität der palladierten Trägersubstanzen als nicht eindeutig bestimmbar; sie änderte sich dauernd, was auf den mehr oder minder aktiven Zustand des Palladiums zurückzuführen ist. Diese Schwankungen machten einen Vergleich der so gefundenen Adsorptions-Aktivität mit der katalytischen Aktivität unmöglich.

B. Die Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren gegenüber den zu hydrierenden Verbindungen.

Wir ließen je 0.2 g palladium-freie und palladierte Trägersubstanz auf $50/_{116}$ Millimol zimtsaures Natrium, Fumarsäure u. Maleinsäure in 35 ccm Wasser einwirken, was den bei der katalytischen Hydrierung bestehenden Bedingungen entsprach. Die Adsorptions-Aktivität wurde gemessen durch die Menge jeweils adsorbierter Substanz, ausgedrückt in Prozenten der vor der Adsorption in Lösung vorhandenen Substanzmengen. In Abb. 1 sind die gefundenen Adsorptions-Aktivitäten wiedergegeben. Die Adsorptions-Aktivität der palladierten Trägersubstanzen war stets gleich oder nur sehr wenig geringer als die der Trägersubstanzen für sich.

Fig. 1. Adsorptions-Aktivität.



Das gleichmäßige Adsorptionsvermögen der katalytisch unwirksamen Träger und der Katalysatoren steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von O. Warburg und W. Brefeld⁶⁾ bei der durch HCN katalytisch unwirksam gemachten und der katalytisch wirksamen Blutkohle. Die gefundene Adsorptions-Aktivität gegen die gelösten Stoffe ist ausschließlich eine Funktion des Trägers. Die Reihenfolge der Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren ist für alle drei Adsorbenden fast stets dieselbe, nämlich: Blutkohle > Buchenkohle > Schwammkohle > Knochenkohle > Zuckerkohle > Bariumsulfat = Kieselgur; für die Adsorbenden nimmt sie ab in der Reihenfolge: Fumarsäure > Maleinsäure > zimtsaures Natrium.

C. Die katalytische Aktivität der Katalysatoren bei der Hydrierung.

Es wurde die Zeit gemessen, innerhalb welcher $\frac{2}{3}$ der zur vollkommenen Hydrierung benötigten Wasserstoff-Mengen unter Einwirkung des Katalysators an die ungesättigte Verbindung angelagert wurden. Die Aktivitäten sind durch reziproke Werte der so gefundenen Zeiten dargestellt, so daß die Aktivitätszahl der Geschwindigkeit der Hydrierung proportional ist. Teilweise wurden mit derselben Katalysator-Probe mehrere Hydrierungen unmittelbar hintereinander ausgeführt, wobei neue Mengen der Lösung des zu hydrierenden Stoffes in das Reaktionsgefäß gebracht wurden. Wenn nicht besonders bemerkt, sind die angegebenen Aktivitäten die der ersten Hydrierung oder der Durchschnitt der ersten Hydrierungen.

Ohne Palladium waren die Träger nicht merklich befähigt, die Reaktion zu katalysieren. Die Herstellung der Katalysatoren geschah durch Reduktion von Palladiumhydroxydul und -chlorür, und zwar unter verschiedenen Bedingungen. Zuerst arbeiteten wir mit nach der ersten Methode hergestellten Katalysatoren, deren Alter nicht gleichmäßig war. Dabei erhielten wir die in Abb. 2 (oben) wiedergegebenen Aktivitäten. Sie verhalten sich für Fumarsäure, Maleinsäure und zimtsaures Natrium nicht gleichartig. Daher stellten wir dieselben Versuche mit jeweils frisch aus dem Chlorür bereiteten Katalysatoren an, ohne im Gegensatz zu vorher die Katalysatoren zu trocknen und mit Luft in Berührung zu bringen. Die damit erhaltenen Aktivitäten verhalten sich, wie Abb. 2 (unten) zeigt, ziemlich gleichartig. Bemerkenswert ist hier der gleichmäßige steile Abfall der Aktivitäten von Knochenkohle über Zuckerkohle zu Bariumsulfat, der bei der vorherigen Versuchs-Reihe nicht bestand. Hier sind die Aktivitäten bei Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur geringer als bei den entsprechenden Katalysatoren der vorherigen Versuchsreihe, und die Aktivitäten erreichen bei Bariumsulfat und Kieselgur überhaupt nur die des ohne Träger aus Chlorür reduzierten Palladiums.

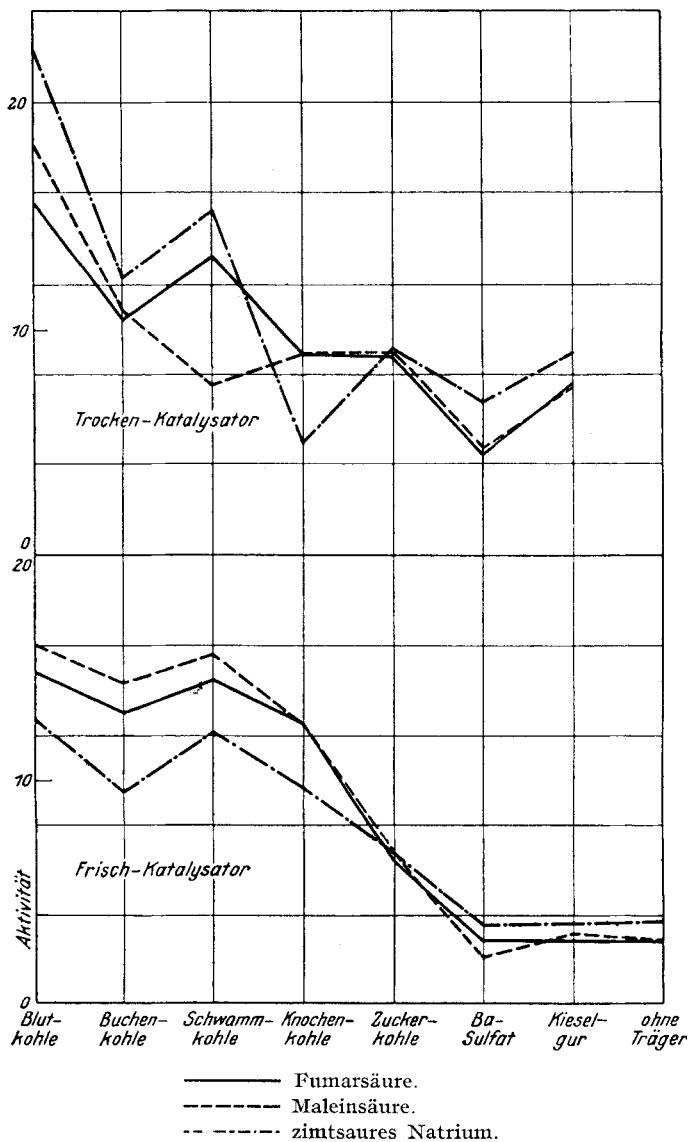
Ferner prüften wir die Aktivität von bereits zur Bestimmung der Wasserstoff-Adsorption (unter A) benutzten Katalysatoren aus Hydroxydul. Tabelle 1 zeigt die dabei gefundenen Aktivitäten im Vergleich zu den Aktivitäten derselben Katalysatoren ohne vorheriges Erhitzen im Hochvakuum und Sättigen mit Wasserstoff. Die eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl Wasserstoff-Sättigungen an, welchen der Katalysator jeweils vorher unterworfen war.

⁶⁾ Biochem. Ztschr. **145**, 461 [1924].

Tabelle I.

Blutkohle	Buchenkohle	Schwammkohle	Knochenkohle	Ba-Sulfat	Kieselgur
(0) 19.1	(0) 10.8	(0) 7.5	(0) 8.8	(0) 4.6	(0) 7.4
(3) 6.9	(3) 3.0	(7) 3.0	(3) 4.2	(11) 0.8	(4) 2.5
(6) 1.2	(3) 5.9		(6) 2.1		

Fig. 2. Katalytische Aktivität.



Vor jeder Aktivitäts-Bestimmung wurde der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt; die dabei aufgenommene Wasserstoff-Menge ist für jeden Katalysator eine andere und als „Sättigungsmenge“ bezeichnet. Bei den vorrätig gehaltenen Trocken-Kataly-

satoren besteht die Sättigungsmenge aus der vom Katalysator adsorbierten Wasserstoff-Menge, bei den direkt im Hydrierungsgefäß unmittelbar nach der Reduktion mit Wasserstoff gesättigten Katalysatoren aus der zur Reduktion des Chlorürs notwendigen und der vom fertigen Katalysator adsorbierten Wasserstoff-Menge. Außerdem dürften in beiden Fällen noch geringe Wasserstoff-Mengen verbraucht sein zur Reduktion evtl. in den Präparaten und in der Flüssigkeit vorhandenen Sauerstoffs und zur vollkommenen Sättigung der Flüssigkeit mit Wasserstoff. Die zur Reduktion des Chlorürs benötigte Wasserstoff-Menge läßt sich berechnen, so daß wir in der Sättigungsmenge in beiden Fällen ein ungefähres Maß für das Adsorptionsvermögen der Katalysatoren gegen Wasserstoff unter den Bedingungen der Hydrierung haben. Die Adsorptionsvermögen obiger Trocken- und Frisch-Katalysatoren sind in Tabelle 2 angegeben. Das Adsorptionsvermögen wird ausgedrückt durch das von 0.2 g Katalysator adsorbierte Wasserstoff-Volumen von 760 mm und 0° und ergibt sich bei den Trockenpräparaten direkt aus der Sättigungsmenge, bei den Frischpräparaten aus der Differenz Sättigungsmenge — zur Reduktion des Palladiums verbrauchte Wasserstoff-Menge.

Tabelle 2.

Katalysator	Blutkohle	Buchenkohle	Schwammkohle	Knochenkohle	Zuckerkohle	Bariumsulfat	Kieselgur	ohne Träger	
Trocken	3.9	2.6	3.2	3.9	2.1	0.8	1.1	—	ccm H ₂
Frisch	3.2	2.6	2.9	3.3	2.0	0.6	0.6	0.6	„ „

Nimmt man an, daß der Unterschied zwischen den Sättigungsmengen der Trocken- und Frisch-Katalysatoren durch die bei ersteren noch vorhandenen Sauerstoff-Mengen bedingt ist, so ergibt sich, daß das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff von der Art der Katalysator-Herstellung (aus Hydroxydul oder Chlorür) unabhängig ist. 0.2 g der Trägersubstanzen ohne Palladium adsorbierten unter gleichen Bedingungen keine meßbaren Mengen von Wasserstoff.

Bei Wiederholung der Hydrierung mit der gleichen Katalysator-Probe unter jeweiligem Hinzufügen neuer Lösungsmengen der zu hydrierenden Stoffe fand bei einem Teil der palladierten Trägersubstanzen (Blutkohle, Buchenkohle, Schwammkohle, Knochenkohle) eine Steigerung der Aktivität statt; bei erneuter Wiederholung war dann die Steigerung geringer oder unterblieb. Bei den anderen palladierten Trägersubstanzen (Zuckerkohle, Bariumsulfat, Kieselgur), ebenso bei Palladium ohne Träger nimmt die Aktivität bei der Wiederholung der Hydrierung ab. In Tabelle 3 sind die Aktivitäten der aufeinander folgenden Hydrierungen angegeben. Die Trocken-Katalysatoren waren durch Reduktion des Hydroxyduls, die Frisch-Katalysatoren durch Reduktion des Chlorürs bereitet.

Tabelle 3.

Katalysator	Hydrierung	Blutkohle	Buchenkohle	Schwammkohle	Knochenkohle	Zuckerkohle	Bariumsulfat	Kieselgur	Pd. o. Träger
Trockenpräparat, .	1	15.6	10.8	13.7	9.1	8.8	4.2	7.6	—
Aktivität gegen ..	2	18.9	12.0	14.7	10.8	9.0	3.4	6.6	—
Fumarsäure	3	20.8	12.4	—	11.4	—	—	—	—
Frischpräparat, ..	1	21.7	19.0	21.7	15.2	8.8	4.5	4.2	3.5
Aktivität gegen ..	2	25.6	22.2	24.4	20.8	8.0	2.0	3.3	2.9
Maleinsäure	3	29.9	23.3	24.4	22.7	7.2	—	—	—

Bei Wiederholung der Hydrierung trat keine Steigerung der Aktivität ein, wenn die vorher wiederholt im Vakuum erhitzten und mit Wasserstoff gesättigten Katalysatoren zu den Versuchen benutzt wurden.

Ergebnis:

1. Die katalytische Aktivität von Katalysatoren, die durch Beladung verschiedener Trägersubstanzen mit derselben Palladiummenge hergestellt sind, unterscheidet sich je nach der Art der Trägersubstanz mehr oder weniger weitgehend voneinander. Bei den frisch bereiteten Katalysatoren

nimmt die Aktivität gegen alle drei zu hydrierenden Stoffe gleichmäßig ab in der Reihenfolge der Trägersubstanzen: Blutkohle > Schwammkohle > Buchenkohle > Knochenkohle > Zuckerkohle > Bariumsulfat = Kieselgur = Palladium ohne Träger.

2. Die katalytische Aktivität ist nicht nur abhängig vom Träger, sondern auch von der Art der Beladung desselben Trägers mit derselben Palladiummenge. So zeigen die über das Hydroxydul bereiteten, einige Zeit aufbewahrten Katalysatoren für Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur meist eine merklich höhere Aktivität als die aus dem Chlorür bereiteten Frisch-Katalysatoren; ferner ist bei dem Trockenpräparat Schwammkohle-Palladium die Aktivität gegenüber Maleinsäure und bei dem Trockenpräparat Knochenkohle-Palladium gegenüber zimtsaurem Natrium im Vergleich zu den anderen Aktivitäts-Äußerungen eine auffallend schlechte. Bei den über das Chlorür bereiteten Frisch-Katalysatoren verhalten sich die Aktivitäten gegen die zu hydrierenden Stoffe ganz gleichmäßig. Die Trocken-Katalysatoren (aus Hydroxydul) zeigen auch meist gegenüber dem zimtsauren Natrium die stärkste Aktivität, die Frisch-Katalysatoren (aus Chlorür) die schwächste.

3. Durch Erhitzen im Hochvakuum und Sättigen mit Wasserstoff wird die katalytische Aktivität aller Katalysatoren beträchtlich herabgesetzt, und zwar um so mehr, je öfter diese Behandlung der Katalysatoren wiederholt wird. In diesem Falle bewirkte nachträgliche Behandlung mit Sauerstoff keine Reaktivierung.

4. Die unter den Bedingungen der Hydrierung gemessenen Adsorptionsvermögen der Katalysatoren für Wasserstoff sind von der Art der Trägersubstanz abhängig, kaum von der Art der Beladung mit Palladium. Die palladium-freien Trägersubstanzen adsorbieren unter diesen Bedingungen keine meßbaren Wasserstoff-Mengen.

D. Einfluß der Herstellungsart der Katalysatoren und verschiedener Bedingungen der Hydrierung auf die katalytische Aktivität.

Die vorausgehenden Beobachtungen von Verschiedenheiten der katalytischen Aktivität von Katalysatoren, die zwar aus den gleichen Materialien, aber auf verschiedene Weise bereitet waren, veranlaßten zur eingehenderen Prüfung des Einflusses der Herstellungsweise auf die Aktivität.

Es wurde daher das Palladium einmal aus Hydroxydul und einmal aus Chlorür reduziert und im übrigen aber bei der Herstellung der Katalysatoren ganz gleichmäßig verfahren; hierauf stellte man die Aktivitäten gegen Maleinsäure fest; die für die einzelnen Katalysatoren gefundenen Aktivitäten zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Katalysator bereitet aus	Blut- kohle	Buchen- kohle	Schwamm- kohle	Knochen- kohle	Zucker- kohle	Ba- Sulfat	Kiesel- gur
Hydroxydul	18.2	10.4	6.5	9.2	8.1	5.1	7.2
Chlorür	15.2	13.0	5.1	10.3	3.0	1.5	1.7

Während sich die Aktivitäten der auf verschiedene Weise bereiteten Katalysatoren bei den ersten 4 Trägersubstanzen nicht gleichmäßig verhalten, aber an sich nicht wesentlich voneinander abweichen, sehen wir bei Zuckerkohle und noch mehr bei Bariumsulfat und Kieselgur eine starke Herabsetzung der Aktivität bei der Reduktion des Palladiums aus dem Chlorür.

Diese Erscheinung soll erklärt werden. Schon bei der Herstellung der Katalysatoren ist zu beobachten, daß bei den ersten Kohlen das Chlorür von der Trägersubstanz gut adsorbiert wird, daß also die Lösung schon vor dem Einleiten des Wasserstoffs bald ganz oder fast farblos wird. Zur weiteren Verfolgung dieser Beobachtung stellte man das Adsorptionsvermögen der Trägersubstanzen gegenüber Palladiumchlorür fest, allerdings unter Anwendung geringerer Adsorbens-Mengen und stärkerer Chlorür-Konzentration, als bei der Beladung mit Palladium benutzt wurden. Die ersteren Kohlen adsorbierten Palladiumchlorür sehr gut, besonders stark Blutkohle; Zuckerkohle adsorbierte Palladiumchlorür nur sehr wenig, Bariumsulfat und Kieselgur überhaupt nicht.

Tabelle 5 zeigt die gefundenen relativen Adsorptionsvermögen.

Tabelle 5.

Blut- kohle	Buchen- kohle	Schwamm- kohle	Knochen- kohle	Zucker- kohle	Ba- Sulfat	Kiesel- gur
82.4	50.7	26.6	36.8	1.3	0.0	0.1

Die anderen Mengenverhältnisse bei der Beladung mit Palladium lassen für die gut adsorbierenden Trägersubstanzen auf eine praktisch vollkommene Adsorption des in Lösung vorhandenen Palladiumchlorürs vor der Reduktion schließen. Bei Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur ist das Palladiumchlorür noch fast ausschließlich in Lösung und wird in dieser, nicht auf der Oberfläche der Trägersubstanz reduziert. Im Gegensatz dazu schlägt sich das Hydroxydul bei allen Trägersubstanzen unter den Bedingungen der Katalysator-Bereitung praktisch vollkommen auf die Träger nieder, und das Palladium entsteht dann auf der Oberfläche der Träger; dadurch ist eine bessere Verteilung gewährleistet als bei der Reduktion aus der Lösung des Chlorürs. Es zeigt auch bei den schlecht adsorbierenden Trägern die katalytische Wirkung der mit derselben Trägersubstanz erhaltenen Katalysatoren erhebliche Schwankungen; es hängt eben hier von bisher nicht genügend bekannten Zufälligkeiten ab, wie das bei der Reduktion entstehende Palladium sich auf die Trägersubstanz verteilt, und wie lange es bei der Verwendung des Katalysators zur Hydrierung auf der Trägersubstanz verteilt bleibt. Man kann schon aus dem Aussehen des Katalysators die Verteilung des Palladiums erkennen; ist das Palladium vom Bariumsulfat überhaupt nicht adsorbiert oder wieder vollkommen abgelöst, so ist das Bariumsulfat weiß und das davon getrennte Palladium körnig. In Tabelle 6 ist die katalytische Aktivität von Bariumsulfat-Palladium bei Hydrierung von Fumarsäure, die Färbung der Trägersubstanz und die Beschaffenheit des abgelösten, von dem Träger mechanisch trennbaren Palladiums miteinander verglichen.

Tabelle 6.

Aktivität	Färbung des Trägers	Beschaffenheit des Palladiums
1.2	weiß	körnig
2.8	grau	flockig
5.4	grau-schwarz	nicht abgelöst

Nach Tabelle 3 kann bei wiederholter Verwendung derselben Katalysator-Probe zur Hydrierung eine Erhöhung oder eine Verminderung der Aktivität eintreten. Versuche zeigten, daß nicht die bei der Hydrierung entstehenden Reaktionsprodukte diese Aktivitäts-Veränderungen verursachen, sondern die veränderten Flüssigkeits-Volumina im Hydrierungsgefäß. Dies ergibt sich aus Tabelle 7, welche die Aktivität von Knochenkohle-Palladium und Kieselgur-Palladium in 35 und in 65 ccn Flüssigkeit bei der Hydrierung derselben Menge Maleinsäure zeigt.

Tabelle 7.

Katalysator	Aktivität in 35 ccn	Aktivität in 65 ccn
Knochenkohle-Palladium	13.3	22.2
Kieselgur-Palladium	8.3	7.8

Die Steigerung der Aktivität von Knochenkohle-Palladium durch Vermehrung der Flüssigkeitsmenge war auch bei anschließenden Versuchen mit wechselnden Maleinsäure- und Wasser-Mengen zu beobachten; das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle 8. angegeben.

Tabelle 8.

Flüssigkeits-Volumen 25 ccm			50 ccm		75 ccm	
Substanz-Mengen	Konzentration	Aktivität	Konzentration	Aktivität	Konzentration	Aktivität
50 mg	0.2 %	7.4	0.1 %	12.5	0.066 %	13.5
100 mg	0.4 %	7.9	0.2 %	14.1	0.13 %	17.0
150 mg	0.6 %	8.7	0.3 %	15.4	0.2 %	17.6

Es steigt die Aktivität mit der Flüssigkeitsmenge bei abnehmender Konzentration und gleichbleibender, in letzterem Falle etwas stärker. Bei geringerer Konzentration wird auch eine erheblichere Steigerung der Aktivität durch das Ansteigen der Konzentration bewirkt.

Das verschiedene Verhalten des Kohle- und Kieselgur-Katalysators bei Vergrößerung des Volumens des Reaktionsgemisches läßt sich durch die verschiedene Verteilung der aktiven Zentren und durch verschiedene Suspensionsfähigkeit der Trägersubstanzen erklären. Dies regte an, die Suspensions-Fähigkeit der Kohlen im Wasser vergleichend zu prüfen; nach der Suspensions-Fähigkeit ist die Reihenfolge der Kohlen: Schwammkohle > Blutkohle > Knochenkohle > Buchenkohle > Zuckerkohle.

Ergebnis:

1. Die Wirksamkeit der durch Beladung einer Trägersubstanz mit Palladium erhaltenen Katalysatoren hängt wesentlich davon ab, wie weit die zu reduzierende Palladium-Verbindung vor der Reduktion von der Trägersubstanz adsorbiert war. Daher ist die Wirksamkeit der mit schlecht adsorbierenden Trägersubstanzen bereiteten Katalysatoren wesentlich besser, wenn das Palladium aus dem besonders leicht adsorbierbaren Hydroxydul reduziert wird anstatt aus dem Chlorür, während bei den aus gut adsorbierenden Trägersubstanzen bereiteten Katalysatoren die Wirksamkeit bei beiden Bereitungsarten ziemlich dieselbe ist.

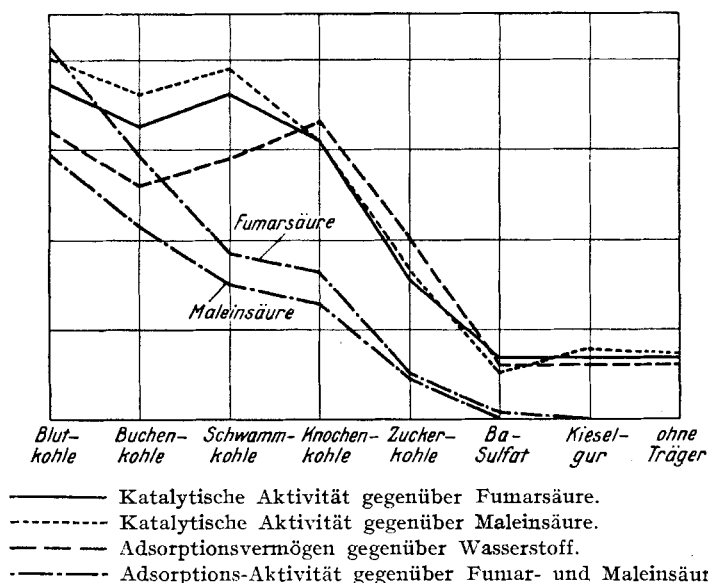
2. Die Wirksamkeit der Bariumsulfat-Palladium-Katalysatoren hängt ab von dem jeweiligen Verteilungszustand des Palladiums.

3. Die katalytische Aktivität eines Katalysators kann auch beeinflußt werden von dem Flüssigkeits-Volumen, in dem er während der Hydrierung verteilt ist, und zwar für verschiedene Katalysatoren verschieden und entgegengesetzt.

An Hand der Ergebnisse dieser Versuche sei die Beziehung zwischen der Adsorptions- und katalytischen Aktivität geprüft. In Abb. 3 ist das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff (der Frisch-Katalysatoren) in wäßrigem Medium unter den Bedingungen der Hydrierung und die Adsorptions-Aktivität für Fumar- und Maleinsäure (der Trocken-Katalysatoren) verglichen mit der Aktivität bei der Hydrierung der beiden Säuren (der Frisch-Katalysatoren). An den Frisch-Katalysatoren ließ sich das Adsorptionsvermögen für die beiden Säuren nicht messen, da der mit Wasserstoff gesättigte Katalysator ja seine katalytische Wirksamkeit gegen die Säuren entfaltet hätte. Die Abb. 3 scheint für eine Parallelität zwischen den beiden Adsorptionsvermögen und der katalytischen Aktivität zu sprechen. Besteht auch tatsächlich eine direkte Abhängigkeit der drei Erscheinungen voneinander?

Wenn die vier die zu hydrierenden Substanzen am besten adsorbierenden Katalysatoren die größere katalytische Aktivität zeigen und von der Knochenkohle ab die Diagramme für die katalytische Aktivität und die Adsorptions-Aktivität für die Säuren annähernd gleich parallel verlaufen, so scheint dies einen Zusammenhang zwischen dem letzteren Adsorptionsvermögen und der katalytischen Aktivität anzudeuten. Dagegen spricht die Beobachtung, daß das Adsorptionsvermögen von Schwammkohle-Palladium gegen die Säuren nur die Hälfte des von Blutkohle-Palladium betragten beträgt, die katalytische Aktivität beider Katalysatoren die gleiche ist. Es spricht weiter dagegen, daß die katalytische Aktivität beeinflußt wird von der Art der Beladung mit Palladium, die Adsorptions-Aktivität gegen-

Fig. 3.



über den Säuren nicht. Die Sorptions-Aktivität der Katalysatoren ist gegen Fumarsäure größer als gegen Maleinsäure, die katalytische Aktivität verhält sich umgekehrt. Es ist weiter zu beachten, daß gemäß den die Reaktionsgeschwindigkeit während der Hydrierung wiedergebenden Kurven (Abb. 4) diese Geschwindigkeit nahezu konstant ist, bis mehr als $\frac{2}{3}$ der Säuren hydriert sind, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei gut adsorbierenden Trägern in verdünnter Lösung größer ist (Tab. 7 und 8), während doch in beiden Fällen mit der Konzentrations-Abnahme eine Abnahme der von den Trägern adsorbierten Säuremengen verbunden ist.

Noch deutlicher weist die Abb. 3 scheinbar auf eine Übereinstimmung zwischen der Wasserstoff-Adsorption und der katalytischen Aktivität hin. Auch hier bestehen Gegengründe. Tab. 2 zeigt, daß das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff von der Art der Beladung im Gegensatz zur katalytischen Aktivität nicht oder nur wenig abhängig ist. Bei Bariumsulfat-Palladium ist festgestellt, daß die katalytische Aktivität mit dem Verteilungszustand des Palladiums wechselt, die Wasserstoff-Adsorption sich aber nicht ändert.

Die Versuche mit dem Frisch-Katalysator, bei denen andere Einflüsse ziemlich ausgeschaltet sind, lassen als den die Aktivität wesentlich bedingenden Faktor den Verteilungszustand des Palladiums erkennen, ebenso die Versuche mit Bariumsulfat-Palladium (Tab. 6) mit verschiedener Palladium-Verteilung und mit den auf verschiedene Weise beladenen gut und nicht adsorbierenden Trägersubstanzen (Tab. 4). Daß der Verteilungszustand des Palladiums für die katalytische Aktivität in erster Linie maßgebend sein dürfte, macht die Betrachtung der die Reaktionsgeschwindigkeit bedingenden Umstände verständlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus den Geschwindigkeiten, mit denen die Reaktionsteilnehmer an die katalytisch wirksamen Zentren herandiffundieren, aus der Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer an den Zentren und aus der Geschwindigkeit des Wegdiffundierens der Reaktionsprodukte; sie kann auch in sichtbare Abhängigkeit von nur einer der Geschwindigkeiten geraten, wenn nämlich deren Größe erheblich hinter den möglichen Größen der anderen Geschwindigkeiten zurückbleibt oder, mit anderen Worten, wenn deren Größe bereits einer unter den bestehenden Bedingungen möglichen Höchstleistung entspricht, während die anderen Geschwindigkeiten noch weit von der möglichen Höchstleistung entfernt sind. Welcher dieser Fälle vorliegt, hängt von der Art der Reaktion und den Versuchs-Bedingungen ab, was z. B. die Versuche von E. K. Rideal⁷⁾ zeigen. Sowohl die Diffusions-Geschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der äquivalente Mengen der umzusetzenden Stoffe zu den aktiven Zentren gelangen, wie auch die Umsetzungs-Geschwindigkeit sind abhängig von dem Verteilungszustand des Palladiums. Eine gute Verteilung der aktiven Zentren im Reaktionsgemisch erhöht die Möglichkeit des Herandiffundierens der Reaktions-Teilnehmer. Bei den Träger-Katalysatoren ist diese Verteilung abhängig einmal von der Verteilung des Palladiums auf dem Träger selbst, dann von der Suspensions-Fähigkeit des palladinierten Trägers in dem Reaktionsgemisch und von der Bewegung des Reaktionsgemisches, die wieder von der Schüttelgeschwindigkeit und dem Volumen des Reaktionsgemisches bei sonst gleichen Bedingungen abhängt. Je besser die Adsorption des Trägers ist, desto besser ist von vornherein die Palladium-Verteilung auf dem Träger, und je besser die Trägersubstanz im Reaktionsgemisch suspendiert bleibt, desto besser ist die Verteilung im Reaktionsgemisch. Die Diffusions-Geschwindigkeit der umzusetzenden Stoffe zu den aktiven Zentren kann auch von der Adsorption der Stoffe an den Trägern beeinflußt werden. Bleibt die Diffusions-Geschwindigkeit der zu hydrierenden Substanz zurück hinter der des Wasserstoffs und der Umsetzungs-Geschwindigkeit, so kann die Adsorptions-Aktivität des Trägers gegenüber der zu hydrierenden Substanz die Reaktions-Geschwindigkeit ihrer Größe entsprechend beeinflussen, was bei niedriger Konzentration des zu hydrierenden Stoffes zu erwarten ist. Es muß dabei aber nicht unbedingt eine Erhöhung der Diffusions-Geschwindigkeit resultieren, sondern es kann der Träger auch durch Festhalten des adsorbierten Reaktions-Teilnehmers dessen Adsorption am Katalysator-Metall herabsetzen, wie dies K. W. Rosenmund und G. Langer⁸⁾ für die Katalysator-Gifte nachgewiesen haben.

⁷⁾ Transact. Faraday Soc. **19**, 90; C. **1923**, III 1562. ⁸⁾ B. **56**, 2262 [1923].

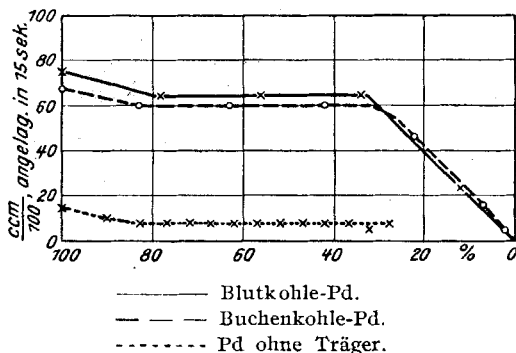
Solange die mögliche Diffusions-Geschwindigkeit des zu hydrierenden Stoffes infolge seiner Konzentration in der Lösung oder am Träger gegenüber der Diffusion des Wasserstoffs und der Umsetzungs-Geschwindigkeit sehr groß ist, kann der Einfluß jener Adsorptions-Aktivität der Träger auf die katalytische Aktivität nicht in Erscheinung treten. Die Umsetzungs-Geschwindigkeit hängt von der Verteilung des Palladiums wesentlich ab, da die Verteilung und Beschaffenheit der Oberfläche des Palladiums für die Konzentration der Reaktions-Teilnehmer am Palladium und das absolute Wirkungsvermögen des Palladiums maßgebend ist. Neuerdings sieht man⁹⁾ nicht die Oberfläche der Katalysatoren, sondern ungesättigte Atome des Katalysators, die sich entweder noch in lockerer Verbindung mit der Oberfläche befinden oder ganz isoliert sind, als die Träger der katalytischen Wirkung an. Beim Wachsen der Größe der Palladium-Oberfläche wird die Ungesättigtheit der Oberfläche zunehmen und gleichzeitig sich auch die Art der Oberfläche ändern. Das an Trägersubstanzen adsorbierte atomare Palladium, das kaum noch an andere Palladium-Atome, sondern nur durch Adsorption an die Träger-Oberfläche gebunden und daher geringeren Anziehungskräften unterworfen ist, wird besonders leicht isolierte Zentren bilden können, und zwar um so mehr, je größer seine Verteilung ist. Die bei unseren Versuchen gefundene katalytische Aktivität der Träger-Katalysatoren ist durch die Umsetzungs-Geschwindigkeit am Palladium bestimmt; das zeigen die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit von Frisch-Präparaten.

(Abb. 4. Als Ordinate ist die in 15 Sek. unter den Versuchs-Bedingungen aufgenommene Wasserstoff-Menge in $\frac{1}{100}$ ccm, als Abszisse die jeweilige Konzentration der zu hydrierenden Substanz aufgetragen.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist während des größten Teils der Reaktion konstant, nachdem anfänglich meist ein geringes Absinken stattfand; das ist wohl auf eine anfangs bestehende Bindung von Wasserstoff an vorhandene geringe Sauerstoff-Mengen zurückzuführen.

Es kann der horizontale Teil der Kurve bis zur Hydrierung von $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Substanzmenge nicht der Diffusion der Substanz zum Metall entsprechen, da deren Geschwindigkeit mit abnehmender Konzentration sinkt. Daß auch die Diffusions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs nicht die Größe der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich bedingt, ergibt sich aus der Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen zu hydrierenden Substanzen.

Der Verteilungsgrad des Palladiums muß bei allen Träger-Katalysatoren in einem gewissen Zusammenhange mit dem Adsorptionsvermögen der

Fig. 4.



⁹⁾ H. S. Taylor, Journ. phys. Chem. **30**, 145; C. **1926**, I 2529. — E. Armstrong und Hilditch, Chem. and Ind. **44**, 701; C. **1925**, II 1247.

Trägersubstanz stehen, besonders deutlich bei den Frisch-Katalysatoren, bei denen die Palladium-Beladung unmittelbar durch Adsorption des Chlorürs erfolgte. Hier ist der Verteilungsgrad von dem adsorbierten Anteil des Chlorürs abhängig. Bei Blut- bis Knochenkohle war alles Chlorür vor der Reduktion adsorbiert, bei Zuckerkohle ein geringer Teil und bei Bariumsulfat und Kieselgur nichts. Bei letzteren haftet meist das sich während der Reduktion niederschlagende Palladium nur anfänglich auf der Oberfläche, löst sich jedoch wieder ab, und der Verteilungsgrad unterscheidet sich dann kaum mehr von Palladium, das ohne Anwendung einer Trägersubstanz aus der Lösung reduziert ist. Das Palladium besaß auf den vier am besten adsorbierenden Trägersubstanzen große Oberfläche und Wirkungswert, der Verteilungsgrad auf der Zuckerkohle liegt zwischen dem auf den total und den nicht adsorbierenden Trägern Bariumsulfat und Kieselgur. Man kann annehmen, daß das Palladium auf den vier am besten adsorbierenden Trägersubstanzen annähernd gleiche Oberfläche besitze; dennoch kann die Verteilung noch differieren, da die die Palladium-Oberfläche tragende Träger-Oberfläche verschieden groß ist, bei der Blutkohle am größten.

Als ein für die katalytische Aktivität maßgebender Faktor ergab sich bei unseren Versuchen noch das Volumen des Reaktionsgemisches; eine Vergrößerung des Volumens unter sonst gleichbleibenden Bedingungen erhöht oder erniedrigt die katalytische Aktivität. Diese Beobachtung ist wohl so zu erklären, daß bei guter Palladium-Verteilung die große Zahl katalytisch wirksamer Zentren sich gegenseitig stört und erst in bestimmter Entfernung voneinander ihren maximalen Wirkungswert entfalten kann. Bei den Katalysatoren aus nicht adsorbierenden Trägern, bei denen sich das Palladium in schlechter Verteilung befindet, ist die optimale Flüssigkeitsmenge schon bei der ersten Hydrierung erreicht; bei Wiederholung der Hydrierung tritt dann teils infolge der Konzentrations-Verminderung der Lösung, teils wegen der während der ersten Hydrierung stattfindenden Ablösung und Zusammenballung des Palladiums eine Verminderung der katalytischen Aktivität ein. Beruht diese gegenseitige Störung der aktiven Zentren bei zu dichter Anordnung nur in einer gegenseitigen Wegnahme der Reaktions-Teilnehmer, so beweist dies, daß die aktiven Zentren die Reaktions-Teilnehmer direkt aus der Lösung, also nicht oder nicht nur von der Trägersubstanz, aufnehmen. Dafür spricht auch der Umstand, daß bei größerem Volumen der Lösung das Verhältnis von am Träger adsorbierten und in Lösung sich befindenden Anteil der Reaktions-Teilnehmer sich zwar zugunsten des letzteren verschiebt, daraus aber bei dem gut im Reaktionsgemisch verteilten Palladium eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sich ergibt. Allerdings ändert sich die Verteilung des Reaktionsproduktes bei der Volumen-Vergrößerung in analoger Weise; hieraus, sowie aus der Konzentrations-Verminderung läßt sich eine Beschleunigung des Abganges des Reaktionsproduktes vom Katalysator-Metall ableiten, womit ebenfalls die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden könnte. Bei der Veränderung des Volumens des Reaktionsgemisches macht sich auch ein Einfluß der Suspensions-Fähigkeit des Katalysators geltend, indem nämlich gute Suspensions-Fähigkeit die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt.

Auch bei der getrennten Bestimmung der Adsorptionsvermögen von Palladium-Träger-Katalysatoren einerseits gegen Wasserstoff,

andererseits gegen die zu hydrierenden Verbindungen und der katalytischen Aktivität derselben Katalysatoren unter gleichen Bedingungen wurde eine Proportionalität dieser drei Eigenschaften gefunden. Zugleich wurde aber gezeigt, daß unter den gewählten Versuchs-Bedingungen eine direkte Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von diesen Adsorptionsgrößen keineswegs besteht, wenn auch an sich der Adsorption der Reaktions-Teilnehmer, wenigstens am Katalysator-Metall, eine Rolle bei der Katalyse unbedingt zuerkannt und unter anderen Versuchs-Bedingungen auch eine direkte proportionale Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von dem Adsorptionsvermögen angenommen wird. Auch das Adsorptionsvermögen des Trägers für die Reaktions-Teilnehmer und -Produkte kann die Aktivität unter bestimmten Bedingungen beeinflussen, und zwar im positiven oder negativen Sinne. Dieser Einfluß ergibt sich aus der Verteilung der Reaktions-Teilnehmer und -Produkte zwischen Lösungsmittel, Träger und Katalysator-Metall und der Geschwindigkeit, mit der die am Katalysator-Metall verbrauchten Reaktions-Teilnehmer aus der Lösung oder vom Träger her wieder ergänzt und die Reaktions-Produkte vom Katalysator-Metall entfernt werden. Unter den hier gewählten Bedingungen ist aber die katalytische Aktivität größtmäßig abhängig von der Verteilung des Palladiums auf dem Träger und im Reaktionsgemisch. Die Verteilung des Palladiums auf dem Träger ist ihrerseits größtmäßig abhängig von dem Adsorptionsvermögen des Trägers für die der Reduktion unterworfenen Palladium-Verbindung, woraus sich eine indirekte Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von dem Adsorptionsvermögen des Trägers ergibt.

Die wesentlichen Funktionen des Trägers bei der Katalyse sind hier: 1. Erzielung einer größeren Oberfläche, günstigeren Lagerung, dadurch eines erhöhten Wirkungsgrades des Katalysator-Metalls durch Adsorption der Verbindung, aus der das Metall reduziert wird; 2. Bessere Verteilung des Metalls im Reaktionsgemisch; 3. Aufrechthaltung des hohen Verteilungsgrades durch Verhinderung des sonst bei fein verteiltem Metall leicht eintretenden Zusammenballens.

Wieweit die Träger durch Adsorption eine Auflockerung des Gefüges, eine „Aktivierung“, der Reaktions-Teilnehmer im Sinne von O. Warburg¹⁰⁾ bewirken, lassen diese Versuche nicht erkennen. Die unter 1–3 genannten Funktionen der Träger steigern auf jeden Fall die katalytische Aktivität der Metall-Träger-Katalysatoren gegenüber der Wirkung der reinen Metalle.

Die Ergebnisse der mit Metall-Träger-Katalysatoren ausgeführten Versuche sind nicht unmittelbar übertragbar auf analoge Versuche mit reinen Metallen, bei welchen außer dem Metall andere adsorbierende Stellen oder Oberflächen nicht vorhanden sind; doch wird es auch hier kaum praktisch möglich sein, ausschließlich an aktiven Zentren die Adsorption zu messen. Die gemachten Beobachtungen und Überlegungen bringen auch die Erklärung der einleitend erwähnten Widersprüche in den Feststellungen verschiedener Forscher über das Bestehen einer direkten Proportionalität zwischen Adsorptionsvermögen und katalytischer Aktivität, soweit sie nicht schon auf die dort erwähnten Unzweckmäßigkeiten der Versuchsmethodik zurückzuführen sind. Je nach den Versuchs-Bedingungen können diese

¹⁰⁾ Biochem. Ztschr. **152**, 487–488 [1924].

oder jene die katalytische Aktivität mitbewirkenden Faktoren vorherrschend sein, und kann die katalytische Aktivität von ihrer Größe sichtbar zahlenmäßig abhängig werden. Da die Verteilung des Metalls auf dem Träger proportional dem Adsorptionsvermögen des Trägers für die Metallverbindung ist und dieses, ebenso wie das Adsorptionsvermögen für die Reaktions-Teilnehmer abhängt von dem absoluten Adsorptionsvermögen des Trägers, lassen sich natürlich leicht Parallelitäten zwischen katalytischer Aktivität und Adsorptionsvermögen feststellen, die aber nicht zu einem Schluß auf eine direkte größenmäßige Abhängigkeit der ersteren von dem letzteren unter den Versuchs-Bedingungen berechtigen. Ein stark adsorbierender Träger kann sogar gerade durch starke Adsorption der Reaktions-Teilnehmer bei der Katalyse deren Geschwindigkeit herabsetzen, während die wiederum durch die Adsorption dieses Trägers bedingte feine Verteilung des Metalls oder rasche Entfernung des Reaktions-Produktes vom Metall eine erhebliche Steigerung der Geschwindigkeit der Katalyse bewirkt, so daß tatsächlich eine Steigerung der Aktivität resultiert.

Beschreibung der Versuche.

Die Beladung der Trägersubstanzen mit Palladium und die Katalysen wurden in einem der Paalschen Schüttel-Fente ähnlichem Gefäß (200 ccm Rauminhalt) ausgeführt, das mit einer Gasbürette verbunden war. Zur genauen Ablesung ist neben der Bürette ein Niveaurohr angebracht. Am oberen Ende der Bürette sind 3 mit Hähnen versehene Leitungen angeschlossen; Leitung 1 verbindet die Bürette mit dem Schüttelgefäß, Leitung 3 mit dem Wasserstoff-Entwicklungsapparat und Leitung 2 mit der Außenluft. Der im Kippschen Apparat entwickelte Wasserstoff passierte zur Reinigung konz. Kaliumpermanganat-Lösung, alkalische Pyrogallol-Lösung, starke Kalilauge und konz. Schwefelsäure; die letzte Waschflasche stand mit Hahn 3 der Bürette in dauernder Verbindung. Schlauchverbindungen sind möglichst vermieden.

a) Reinigung der Trägersubstanzen und ihre Beladung mit Palladium.

Als Trägersubstanzen benutzten wir: Blut-, Buchen-, Schwamm-, Knochen-Zuckerkohle, sämtlich gepulvert, Bariumsulfat „für Röntgen-Untersuchungen“, Kieselgur gegläht. Die Schwammkohle bezogen wir von Merck, alle anderen Träger von C. A. P. Kahlbaum. Wir kochten die Träger mit 25-proz. Salzsäure mehrere Stunden, saugten sodann die Säure ab und wiederholten dies solange, bis im Filtrat Eisen nicht mehr nachweisbar war. Bis nahe zum Verschwinden der Cl-Reaktion wuschen wir mit Wasser aus und vertrieben die letzten HCl-Anteile durch vorsichtiges Erhitzen. Obwohl im salzsauren Filtrat des letzten Auszuges Eisen nicht mehr nachweisbar war, gab die Asche mancher Kohlen, besonders der Blutkohle, noch deutliche Fe-Reaktion¹¹⁾.

Die Beladung geschah mit Palladium zu 2.5 %. Wir benutzten eine 1 % Palladium enthaltende Lösung von PdCl_2 in $n/10$ -Salzsäure. Die Reduktion bewirkten wir mit Wasserstoff entweder direkt beim Chlorür oder beim Hydroxydul. In letzterem Falle verdünnten wir 2.5 ccm PdCl_2 -Lösung mit Wasser auf 20 ccm und neutralisierten nahezu mit Natronlauge. Mit dieser Lösung wurde 1 g Träger in das Schüttelgefäß geschlämmt und dieses 10 Min. geschüttelt. War nach dem Absetzen dann die überstehende Flüssigkeit noch nicht farblos, so wurde unter Umschütteln im Wasserbade nicht über 40° erwärmt und das Schütteln wiederholt, bis sich alles Pd(OH)_2 auf dem Träger niedergeschlagen hatte. Hierauf verbanden wir das Schüttelgefäß mit der Bürette, füllten es mit Wasser-

¹¹⁾ vergl. O. Warburg und W. Brefeld, Biochem. Ztschr. **145**, 461 (1924).

stoff und schüttelten. Der so mit Palladium beladene Träger wurde abgenutscht, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Bei der direkten Reduktion des Chlorürs schlämmten wir 1 g Träger mit 2,5 ccm PdCl₂-Lösung und 122,5 ccm Wasser in das Schüttelgefäß und schüttelten 10 Min. zwecks Adsorption des Chlorürs. Nach dem Schütteln und Absetzen war die überstehende Flüssigkeit bei den gut adsorbierenden Trägern farblos. Wir füllten dann mit Wasserstoff und verfahren weiter wie vorher.

Bei einem Teil der Versuche vermieden wir das Waschen und Trocknen des Katalysators und verwendeten den soeben bereiteten Katalysator direkt zur Hydrierung. Bei der Herstellung eines solchen Frisch-Katalysators (im Gegensatz dazu sind die auf dem anderen Wege erhaltenen Präparate als Trocken-Katalysator bezeichnet) verdünnten wir die obige PdCl₂-Lösung auf das 50-fache mit Wasser, gaben 25 ccm dieser verdünnten Lösung und 0,2 g Träger in das Schüttelgefäß und schüttelten zur Adsorption des Chlorürs an dem Träger 10 Min. Dann füllten wir das Gefäß mit Wasserstoff und reduzierten hierauf mit Wasserstoff unter Schütteln. Die Reduktion geschah hier bei einem geringen Überdruck gemäß den Bedingungen, unter welchen die unter c) erläuterte Sättigung der Trocken-Katalysatoren vor der Messung ihrer katalytischen Aktivität erfolgte. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde auf Atmosphärendruck umgestellt, das verbrauchte Wasserstoff-Volumen abgelesen, dann sofort die Lösung der zu hydrierenden Substanz in das Schüttelgefäß gesaugt und die Hydrierung durchgeführt.

Das Füllen des Schüttelgefäßes mit Wasserstoff vor dem Schütteln geschah stets folgendermaßen: Der eine Hahn des Gefäßes war mit der Wasserstrahl-Pumpe, der andere mit der Bürette verbunden; während letzterer geschlossen ist, wird durch den ersteren die Luft aus dem Gefäß gesaugt; durch Umschaltung der beiden Hähne läßt man dann langsam Wasserstoff aus der Bürette in das Gefäß übertreten. Dies wird zur möglichst vollkommenen Austreibung der Luft mehrmals wiederholt. Da beim Einleiten von Wasserstoff die Hähne 1 und 3 der Bürette offen sind, strömt der von dem Kipp-Apparat kommende Wasserstoff direkt in das Gefäß, das während des Füllens nicht bewegt wird.

b) Bestimmung der Adsorptions-Aktivität gegenüber den zu hydrierenden Substanzen.

Wir schüttelten die adsorbierenden Stoffe mit der Lösung der zu adsorbierenden Substanzen 2 Stdn. auf der Maschine, filtrierten die Lösung sofort durch ein trocknes Filter, wobei die zuerst durchlaufenden Anteile verworfen wurden, und bestimmten in einem Teile des Filtrates den nicht adsorbierten Anteil. Da nach unseren Beobachtungen die Konzentration der benutzten Lösungen durch das Filtrieren unter diesen Bedingungen nicht verändert wird, zogen wir das Filtrieren dem Zentrifugieren und Abpipettieren vor; es läßt sich bei letzterem nicht immer sicher ein Mitreißen von Partikeln der benutzten Adsorbentien vermeiden.

c) Bestimmung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren.

Um ein Vergleichsmaß für die Aktivität der Katalysatoren zu erhalten, ermittelten wir die Durchschnitts-Geschwindigkeit, mit der die Wasserstoff-Anlagerung während der ersten beiden Drittel der Reaktion vor sich geht. Es wurde der Zeitraum s gemessen, in dem der Katalysator eine bestimmte, bei allen Versuchen konstante Wasserstoff-Menge v_0 (ungefähr $\frac{2}{3}$ der insgesamt verbrauchten Wasserstoff-Menge entsprechend) an die ungesättigte Verbindung anlagert. Als Maß für die katalytische Aktivität wurde der der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportionale Wert $A = \frac{1000}{s}$ gewählt. In das Schüttelgefäß werden 0,2 g palladinierter Träger und 25 ccm destilliertes Wasser gegeben. Hierauf wird das Schüttelgefäß in der unter a) angegebenen Weise mit Wasserstoff gefüllt und sodann der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Man schließt den Büretten-Hahn 3, bringt den Wasserstoff-Druck

im System Schüttelgefäß-Bürette beim Stand des Quecksilber-Spiegels bei Teilstrich 15 auf Atmosphärendruck, erhöht durch Heben des Niveau-Gefäßes den Quecksilberstand in der Bürette auf Teilstrich 40 und schüttelt das Gefäß bis zur Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme. Nach Wiederherstellung von Atmosphärendruck im System wird die verbrauchte Wasserstoff-Menge, die „Sättigungsmenge“, abgelesen. Nun saugt man 10 ccm äquimolekulare Substanz-Lösungen mit Hilfe eines geringen Unterdruckes unter Vermeidung von Luft-Zutritt in das Schüttelgefäß. Der Quecksilber-Spiegel wird dann bei Atmosphärendruck auf Teilstrich 15 eingestellt, darauf durch Heben des Niveau-Gefäßes auf Teilstrich 40 gebracht und die Turbine in Bewegung gesetzt. Das Gefäß machte etwa 350 Schwingungen in der Minute. s ist die Zeit in Sekunden, in der der Quecksilber-Spiegel von 40 auf 42 gestiegen ist. Die Hydrierung wird verfolgt durch Ablesung des Quecksilber-Standes in Zeitabschnitten von 15 bzw. 30 Sek. usw., indem das im Augenblick der Ablesung verbrauchte Wasserstoff-Volumen in $\frac{1}{100}$ ccm festgestellt wird. Die Einteilung der Bürette gestattet eine Schätzung von $\frac{5}{100}$ ccm. Der Wert für s wird durch lineare Interpolation aus den beiden Ablesungen um „200“ herum gefunden. Da die Druck- und Temperatur-Verhältnisse während der verschiedenen Versuche innerhalb bestimmter Grenzen (750–770 mm, 18–23°) schwanken, ist die Forderung, daß v_0 eine konstante Wasserstoff-Menge darstelle, nicht genau erfüllt. Es konnte aber berechnet werden, daß die Fehlerbreite der Aktivitäts-Messungen unter $\pm 1\%$ beträgt. Das beim Steigen des Quecksilber-Spiegels von 40 auf 42 unter den Versuchs-Bedingungen aufgenommene Wasserstoff-Volumen v_0 hatte bei einem Luftdruck von 760 mm und gleicher Temperatur ein Volumen von 6.8 ccm, wenn der während des Versuches herrschende Außendruck 760 mm betrug.

Bei einer Reihe von Versuchen führten wir mit der gleichen Katalysator-Probe mehrere Hydrierungen unmittelbar hintereinander aus, indem wir nach Beendigung der ersten Hydrierung nochmals 10 ccm Lösung in das Schüttelgefäß einsaugten und im übrigen genau wie bei der ersten Hydrierung verfahren usw. Bei der zweiten oder folgenden Hydrierung ist s die Zeit, bei der der Quecksilber-Spiegel sich um ein für jede Hydrierung unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsmenge im Schüttelgefäß zu berechnendes Volumen verändert hat. Es entsprach den $\frac{200}{100}$ ccm bei der ersten Hydrierung ein Volumen von $\frac{205}{100}$ ccm bei der zweiten Hydrierung, von $\frac{210}{100}$ ccm bei der dritten Hydrierung usw.

Zur Ermittlung der Aktivität wurden bei fast allen Versuchen je 10 ccm $\frac{5}{116}$ -mol. Lösung zugegeben. Bestimmt wurde die Aktivität der Trocken- (A)¹²⁾ und Frischpräparate (B) gegenüber Maleinsäure, Fumarsäure und zimtsaurem Natrium. Die bei den Trockenpräparaten Blutkohle-Palladium gefundenen Zahlenwerte seien angeführt, nämlich: 1. Die Temperatur des Hydrierungs-Versuches, 2. die zur Sättigung des Katalysators verbrauchten ccm Wasserstoff (760 mm, 0°), 3. die während der Hydrierung nach je 30 Sek. gemachten Ablesungen, 4. daraus berechnetes s für $\frac{200}{100}$ ccm, 5. die aus den jeweilig ersten Hydrierungen berechnete mittlere Aktivität A.

Fumarsäure: Versuch A: 21°; 3.9 ccm; 1. Hydrierung 100, 90, 260, 80, 85, 90, 290; $s = 64$; 2. Hydrierung 120, 230, 300, 10, 310; $s = 53$; 3. Hydrierung $s = 48$. — Versuch B: 21°; 3.9 ccm; 1. Hydrierung 100, 90, 260, 90, 95, 295; $s = 64$; A = 15.6.

¹²⁾ Zur besseren Übersicht sind bei den Versuchen die Präparate derselben Herstellung mit (A), (B) usw. bezeichnet.

Maleinsäure: Versuch A: 19°, 4,0 ccm; 1. Hydrierung 120, 240, 90, 95, 295; s = 50; 2. Hydrierung 150, 270, 300, 300; s = 44; 3. Hydrierung 155, 280, 310, 15, 315; s = 43. — Versuch B: 20°, 3,9 ccm; 1. Hydrierung s = 55; 2. Hydrierung s = 47; 3. Hydrierung s = 45; A = 19,1.

Zimtsaures Natrium: Versuch A: 22°, 3,7 ccm; 1. Hydrierung 150, 260, 95, 305, 10, 310; s = 44; 2. Hydrierung 160, 270, 310, 15, 20, 320; s = 42; 3. Hydrierung 170, 280, 320, 25, 325; s = 41. — Versuch B: 21°, 3,9 ccm; 1. Hydrierung s = 46; 2. Hydrierung s = 42; A = 22,2.

Bei den Frischpräparaten wurde nur je eine Hydrierung durchgeführt. Die so für die Trocken- und Frischpräparate bei der ersten Hydrierung gefundenen durchschnittlichen Aktivitäten sind in Abb. 2 (S. 790), die vor den Hydrierungen jeweils ermittelten Adsorptionsvermögen gegenüber Wasserstoff in Tab. 2 wiedergegeben. Die bei den Trockenpräparaten in den aufeinanderfolgenden Hydrierungen erhaltenen Aktivitäten zeigt Tab. 3 für Fumarsäure. Bei den Frischpräparaten ermittelten wir in einer besonderen Versuchsreihe die Aktivität bei drei unmittelbar aufeinanderfolgenden Hydrierungen der Maleinsäure, die in Tab. 3 berichtet sind. Hier war die Aktivität der ersten Hydrierung durchweg etwas höher als die entsprechenden Aktivitäten der vorhergehenden Versuchsreihe, was wohl auf die hier bestehende durchweg 4–5° höhere Außentemperatur zurückzuführen ist und es angezeigt macht, zu vergleichende Versuche bei möglichst gleicher Temperatur auszuführen.

Um die katalytische Aktivität der wiederholt im Hochvakuum erhitzten und mit Wasserstoff gesättigten Trockenpräparate (A) zu ermitteln, füllten wir das Adsorptionsgefäß unmittelbar nach der letzten Adsorptionsmessung unter Vermeidung von Luft-Zutritt mit ausgekochtem Wasser und brachten mit der Pipette die 0,2 g Katalysator entsprechende Menge der Suspension in das Schüttelgefäß. Die dabei gefundenen Aktivitäten sind in Tab. 1 angegeben. Bei der 6-mal mit Wasserstoff gesättigten palladinierten Blutkohle betrug A nur 1,2; nach anschließendem Schütteln mit Sauerstoff und nachträglichem Sättigen mit Wasserstoff im Schüttelgefäß betrug A 1,1.

d) Einfluß der Herstellungsart der Katalysatoren und verschiedenen Bedingungen der Hydrierung auf die katalytische Aktivität.

Zur Bestimmung der Adsorptions-Aktivität der Träger gegen Palladiumchlorür wurden je 0,2 g Träger mit einer Mischung von 5 ccm PdCl₂-Lösung (enthaltend 1% Palladium, gelöst in n_{10} -Salzsäure) und 20 ccm Wasser gemäß den unter b gemachten Angaben 10 Min. geschüttelt, der Pd-Gehalt des Filtrates ermittelt und die adsorbierten Mengen in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Palladiums berechnet; die so erhaltenen Zahlen zeigt Tab. 5.

Um den Einfluß des Volumens auf die Aktivität zu prüfen, benutzten wir dieselben Maleinsäure- und Katalysator-Mengen wie sonst, aber einmal 35 ccm Wasser (wie sonst) und 65 ccm; hierbei wurden nach der wie sonst ausgeführten Darstellung und Sättigung des Katalysators 30 ccm Wasser eingesaugt, einige Zeit geschüttelt und dann erst 10 ccm Maleinsäure-Lösung zugegeben; als Katalysator benutzten wir hier Knochenkohle-Palladium (A) und Kieselgur-Palladium (A). Bei den anschließenden Versuchen hydrierten wir 0,05, 0,1 und 0,15 g Maleinsäure in 25, 50 und 75 ccm Flüssigkeit mit derselben Menge Knochenkohle-Palladium (aus Chlorür, B); die Sättigung des Katalysators mit Wasserstoff geschah in 15, 40 und 65 ccm Flüssigkeit,

hierauf wurden 10 ccm Wasser, enthaltend die nötigen Maleinsäure-Mengen, hinzugegeben. Die gefundenen Aktivitäten zeigen Tab. 7 und 8.

Die Suspensions-Fähigkeit der Trägersubstanzen fanden wir durch Ermittlung der Geschwindigkeit, mit der sich gleichmäßig bereitete Anschüttungen der Träger absetzten. Einerseits maßen wir die Zeit, nach welcher zuerst der Lichtstrahl einer vor das Gefäß stets in gleicher Höhe gestellten Lochblende (Tageslicht) durch die Suspension von 0.5 g Träger in 35 ccm Wasser hindurch sichtbar wurde. Dazu waren nötig bei Zuckerkohle 30, Buchenkohle 45, Knochenkohle 60, Blutkohle 75, Schwammkohle 165 Sek. Die einfache Beobachtung des Verlaufes der Sedimentation der Anschüttung nach 3 und 5 Min. ergab dieselbe Reihenfolge.

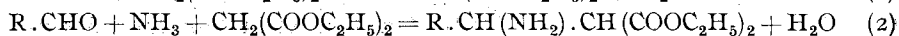
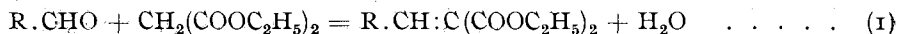
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung unserer Versuche sehr zu danken.

138. W. M. Rodionow und A. M. Fedorowa: Zur Darstellung der β -Aryl- β -amino-isobornsteinsäure-ester. (Über β -Aryl- β -amino-fettsäuren, II.)

[Aus d. Laborat. für Chemie u. chem. Technologie d. pharmazent. Präparate
an d. Techn. Hochschule, Moskau.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns¹⁾ zusammen mit E. Th. Malewinskaja Versuche beschrieben, die uns die Möglichkeit gaben, durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Malonsäure in Gegenwart von Ammoniak und Methylamin ein neues Verfahren zur Darstellung von β -Aryl- β -amino-fettsäuren und deren *N*-Alkyl-Derivaten auszuarbeiten. Bei weiterer Verfolgung dieser Reaktion haben wir an Stelle von Malonsäure deren Diäthylester genommen und so mit Leichtigkeit die entsprechenden Aryl-amino-isobornsteinsäure-ester erhalten. Die Reaktion verläuft auch in diesem Falle in zwei Richtungen, wobei zu gleicher Zeit neben den obenerwähnten Amino-estern auch, und zwar in bedeutend größerer Ausbeute, die entsprechenden Styrol-dicarbonsaure-ester entstehen:



In einer später zu veröfentlichenden Arbeit, in welcher wir diese Reaktion auf die Monoalkyl-malonsäure-ester ausgedehnt und die Bildung von Dialkylestern der β -Amino- β -aryl- α -alkyl-äthan- α, α -dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $R \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}')_2$ konstatiert haben, hoffen wir, einen genügenden Beweis für die Richtigkeit der von uns in der ersten Mitteilung (l. c.) vorgeschlagenen Erklärung des Reaktionsmechanismus zu liefern.

Die Darstellung von Amino-estern verläuft ganz glatt und besteht darin, daß man das gleichmolekulare Gemisch irgendeines aromatischen Aldehydes in Gegenwart von alkohol. Ammoniak mit Malonester einige

¹⁾ W. Rodionow und E. Malewinskaja, B. 59, 2952 [1926].