

Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen III

Von

ANTON KAILAN und OTTO STÜBER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Die nachstehend mitgeteilten Versuchsreihen wurden von OTTO STÜBER im wesentlichen in der in den Arbeiten mit CHARLOTTE HARDT¹ und JOSEF KOHBERGER² beschriebenen Versuchsanordnung in den Jahren 1925 und 1926, also zeitlich vor denen der ersteren und anschließend an die des letzteren, ausgeführt.

A. Einfluß der Hydrierungstemperatur.

Es wurde Ölsäure mit 20%igem Nickelkieselgurkatalysator und getrocknetem Elektrolytwasserstoff, der stets auf Abwesenheit von Arsen und Schwefel geprüft wurde³, bei 180°, 160°, 140°, 120° und 100° hydriert. Die Temperaturschwankungen betrugen etwa $\pm 5^\circ$, bei 100° weniger.

a) Darstellung der Ölsäure.

Das von der „Chemosan“ A.-G. gelieferte Elain wurde filtriert, um es von groben Verunreinigungen zu befreien, und hierauf fraktioniert destilliert. Die höchstsiedenden Fraktionen wurden durch Ausfrieren von noch vorhandenen kleinen Mengen Stearin- und Palmitinsäure getrennt, filtriert und destilliert. Man

¹ Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 307, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 307.

² Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 16, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 444.

³ Die Mittelwerte von unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchsreihen ergaben untereinander keine größeren Abweichungen mit Wasserstoff aus verschiedenen Flaschen als mit solchem aus der gleichen Flasche.

erhielt so eine bei 12 *mm* bei 222—225° C übergehende, schwach hellgelbe Flüssigkeit, die im Lichte etwas nachdunkelte.

b) Darstellung des Nickel-Kieselgur-Katalysators.

Reinstes Nickelnitrat wurde in Wasser gelöst, kochend mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag filtriert, gut gewaschen und bei 130° C getrocknet. Die 1 *g* Nickel äquivalente Menge von 1.58 *g* Nickelhydroxyd wurde mit 4 *g* gewaschenem und getrocknetem Kieselgur fein verrieben und reduziert⁴. Die Reduktion wurde in einem Verbrennungsrohr durchgeführt, das sich in einem elektrisch auf 300—320° C geheizten Mantel befand. Zu den Hydrierungen wurde stets die jeweils angegebene Menge Substanz einpipettiert oder eingewogen und mit 0.5 *g* — bei der Rizinolsäure 5 *g* — Katalysator vermischt. Die Schüttelgeschwindigkeit betrug 180—200 Touren pro Minute. Die Temperatur des Wasserstoffes im Meßgefäße betrug $18^{\circ} \pm 2^{\circ}$ C, sein Druck 760 *mm* Quecksilber.

c) Versuchsreihen.

In den nachstehend und später mitgeteilten Tabellen bedeuten: *s* die Gramme zu hydrierender Substanz, *a* die *cm*³ Wasserstoff bei 18° C und 760 *mm* Druck, die theoretisch (ohne Rücksicht auf den Verbrauch durch die Karboxylgruppe oder vor Beginn des Schüttelns) addiert werden können, *x* die zur angegebenen Zeit bereits aufgenommenen *cm*³ Wasserstoff, *t* die Zeit in Minuten, *k* die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen für Minuten und Briggsche Logarithmen berechnete Konstanten, *k_m* das arithmetische Mittel aller *k* und eingeklammert der zwischen 10—30 Minuten gefundenen, *G* die pro Minute addierten *cm*³ Wasserstoff, berechnet aus der Differenz gegen die vorausgehende Messung, *G_m* das arithmetische Mittel der *G*. In Klammern ist hier noch der Quotient zwischen den insgesamt addierten *cm*³ Wasserstoff und der dazu nötigen Zeit angegeben.

In den auszugsweise mitgeteilten Tabellen werden die *k* und *G* mitgeteilt, die sich auf die erste und die letzte Messung beziehen, ferner eingeklammert noch die höchsten bzw. die niedrigsten Werte, wenn sie mit ersteren nicht zusammenfallen, unter *Z* die Zahl der — meist nach je 5 Minuten — ausgeführten Einzelbestimmungen. In der Rubrik „Gang“ bedeuten *f*, *st*, bzw. —, daß die *k*-Werte fallen, steigen, bzw. keinen Gang aufweisen.

⁴ Ein nach dem D. R. P. Nr. 123482 durch oberflächliche Oxydation von Nickelfeilspänen mit unterchloriger Säure, Waschen mit Wasser und Reduktion hergestellter Katalysator erwies sich unter den Versuchsbedingungen völlig inaktiv.

I. Hydrierungstemperatur 180° C.

1. Vollständige Tabelle 1.

$$s = 17.32, \quad a = 1468$$

$a-x$	t	$10^5 \cdot k_1$	G
1373	5	582	19
1298	10	534	15
1253	15	459	9
1208	20	424	9
1168	25	397	8
1128	30	382	8
1093	35	366	7
1063	40	351	6
1028	45	344	7
988	50	344	8
948	55	345	8
908	60	348	8
868	65	351	8
828	70	355	8
788	75	360	8
748	80	366	8
708	85	373	8
668	90	380	8

$$10^5 \cdot k_m = 392 \text{ (439)}; \quad G_m = 9, \quad (s_{60}/s_0 = 8.9)$$

2. Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	s	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
2	17.32	550 (552) 372 (319)	18, 8 (3.5)	391 (420)	8.1 ($s_{60}/s_0 = 7.2$)	19	f
3		518 (519) 414	17, 7	461 (485)	10.7 ($s_{60}/s_0 = 10.7$)	12	f
4		242 (263) 251	8 (9) 5	258 (259)	7.2 ($s_{60}/s_0 = 7.2$)	12	—
5	8.66 ⁵	550 356	9.2	454 (435)	5.3 ($s_{60}/s_0 = 5.3$)	6	f

Als Mittelwert der $k_m \cdot 10^5$ ergibt sich 391 (401) oder ohne den aus bisher nicht aufgeklärten Gründen stark herausfallenden Wert der Tabelle 4 425 (448). Wenn wie hier pro 20 cm^3 bzw. 20 g Ölsäure 0.5 g eines bei zirka 300° reduzierten 20%igen Nickelkieselgurkatalysators verwendet wurden, fand KOHBERGER⁶ mit technischer Ölsäure 473, mit Merckscher 626 und 605, HARDT⁷ im Mittel mit letzterer mit 2 g Katalysator 305 (468) und mit 2 g bzw. 0.5 g eines bei 550° reduzierten Katalysators 478 (638) bzw.

⁵ $a = 734 \text{ cm}^3$.

⁶ L. c. S. 468 soll es in der Rubrik „Katalysator“ statt 26% in beiden Fällen 20% Nickel heißen.

⁷ L. c.

352 (499). Die Abweichungen der von den verschiedenen Beobachtern ermittelten Werte sind nicht größer als die beim gleichen Beobachter unter scheinbar gleichen Bedingungen (vgl. Nr. 4) bisweilen sich ergebenden.

II. Hydrierungstemperaturen 160° bis 100°.

Hydr.-t°	Tab. Nr.	s	k.10 ⁵	G	k _m .10 ⁵	G _m	Z	Gang			
160	6	17·32	182 (183)	120	6·0, 2·0	150 (181)	3·5 (⁶²⁴ / ₂₀₀ = 3·1)	26	f		
	7	8·66	162 (172)	170	2·7, 2·0	170 (164)	2·5 (²²⁰ / ₉₀ = 2·4)	6	—		
140	8	17·32	150, 95		5, 1·0	133 (142)	3·3 (³¹⁵ / ₁₁₀ = 2·9)	18	f		
	9	8·66	80 (92)	58	1·3, 0·5	74 (86)	0·9 (⁷⁰ / ₇₅ = 0·9)	5	f		
120	[10	17·32	60 (116)	94	2, 5, 1·4	101 (105)	3·0 (²⁰⁷ / ₇₀ = 3·0)	14]	? st		
	11	17·32	54, 36		1·8, 0·7	43 (52)	1·1 (³⁹⁰ / ₃₇₅ = 1·0)	17	f		
	12	8·66	20 (38)	30	0·3 (1·0)	0·2	31 (25)	0·5 (⁸⁰ / ₁₆₅ = 0·5)	9	—	
100	[13	17·32	20 (30)	27	0·4 (1·4)	0·6	28 (26)	0·9 (⁶⁸ / ₇₀ = 0·9)	12	—	
	14	17·32	20 (15)	19	0·7 (0·3)	(1·0)	0·6	17 (19)	0·6 (²²⁰ / ₃₇₅ = 0·6)	17	—
	15	8·66	20, 11		0·3 (0·1)	0·2	14 (18)	0·2 (⁶⁵ / ₃₇₅ = 0·17)	6	f	

d) Ergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte aller k bzw. der zwischen 10 und 30 Minuten gefundenen, eingeklammerten, nach steigenden Hydrierungstemperaturen, so erhält man:

Hydr.-t°	100	120	140	160	180
10 ⁵ k _m	20 (21)	37 (38)	104 (114)	160 (173)	391 (401)

Die k_m verhalten sich also wie 1 : 2 : 5 : 8 : 20 oder einschließlich des allerdings stark herausfallenden Wertes der Tabelle 10 wie 1 : 3 : 5 : 8 : 20. Diese Verhältniszahlen sind wegen der schon erwähnten Unsicherheit der Hydrierungstemperaturen um $\pm 5^\circ$ und der schlechten Reproduzierbarkeit der „Konstanten“ sehr unsicher. In erster Annäherung wird man aber sagen können, daß diese bei einer Temperaturerhöhung um 20° verdoppelt werden.

B. Einfluß des Trägers auf die Wirksamkeit des Nickelkatalysators.

Es wurden Aluminiumoxyd, Talk, Lindenkohle und Tierkohle als Trägersubstanz verwendet. Die Darstellung der damit erhaltenen Katalysatoren unterschied sich von der des Nickelkieselgurkatalysators nur dadurch, daß statt Kieselgur die gleiche Menge der angeführten Substanzen verwendet wurde.

Für den Nickel-Zeroxydkatalysator wurde das Zeroxyd durch Glühen von Zerooxalat gewonnen.

Das für alle Versuche verwendete Nickelhydroxyd entstammte der gleichen Fällung.

Es wurden durchwegs je 0.5 g des 20% Nickel enthaltenden Katalysators auf je 17.32 g der obigen Ölsäure verwendet; die Hydrierungstemperatur betrug 180°.

a) Versuchsreihen.

Träger	Tab. Nr.	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
Al ₂ O ₃	16	366, 224	12, 4	286 (316)	6.5 ($\frac{390}{60} = 6.5$)	12	f
	17	334 (339) 214	11, 4	287 (311)	7.7 ($\frac{375}{60} = 6.3$)	6	f
Talk	18	120 (153) 115	4 (6) 2	139 (150)	3.9 ($\frac{215}{60} = 3.6$)	9	f
	19	136 (137) 105	4.5, 1.5	125 (136)	3.2 ($\frac{315}{100} = 3.2$)	10	f
Linden- kohle	20	90 (101) 29	1.4 (1.6) 0.6	63 (95)	1.6 ($\frac{365}{425} = 0.9$)	14	f
	21	60 (94) 78	2.0, 3.5, 1.0	83 (83)	2.4 ($\frac{195}{80} = 2.3$)	9	—
Tier- kohle	22	60 (61) 41	2.0, 0.5	52 (61)	1.3 ($\frac{150}{115} = 1.3$)	12	f
	23	60 (68) 36	2.0, 2.5, 0.7	50 (63)	1.3 ($\frac{135}{115} = 1.2$)	10	f
Ce ₂ O ₃	24	106 (114) 60	3.5, 4.0, 0.5	86 (106)	1.9 ($\frac{135}{70} = 1.9$)	7	f
	25	120 (122) 60	4.0, 0.5	94 (106)	2.3 ($\frac{125}{65} = 1.9$)	9	f

b) Ergebnisse.

Ordnet man die Trägersubstanzen nach steigender Wirksamkeit, so erhält man:

Träger	Tierkohle	Linden- kohle	Talk	Ce ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Kieselgur
$k_m \cdot 10^5$	51 (62)	73 (89)	90 (106)	132 (143)	287 (314)	391 (401)

KOHBERGER hatte, wie erwähnt, mit 0.5 g 20%igem Nickelkieselgurkatalysator und 17.4 g Ölsäure $k_m \cdot 10^5 = 635$, mit ebensoviel Nickelaluminiumoxydkatalysator 345 beobachtet. Der Befund KOHBERGERS, daß Kieselgur als Trägersubstanz bei der Hydrierung von Ölsäure wirksamer ist als Aluminiumoxyd, konnte also bestätigt werden. Allerdings wird der Unterschied hier kleiner gefunden, doch übersteigen die Abweichungen noch nicht die möglichen. Wie Frl. HARDT gezeigt hat, erhält man mit einem auf Kieselsäure niedergeschlagenen Nickelkatalysator zwei- bis dreimal kleinere k -Werte als mit Nickelkieselgur. Letzteres ist somit von den untersuchten Trägern bei dieser Hydrierung der wirksamste, Tierkohle der unwirksamste; doch übersteigt der Unterschied der letzteren gegenüber Lindenkohle und vielleicht auch Talk noch nicht die Grenzen der beim gleichen Träger möglichen Abweichungen. Auch sind bei Tier- und Lindenkohle verschiedener Provenienz sicher große Unterschiede vorhanden.

C. Einfluß des Metalls im Metallkieselgurkatalysator.

Es wurden wieder durchwegs je 0.5 g des 20% Metall^s enthaltenden Metallkieselgurkatalysators auf je 17.32 g obiger Ölsäure verwendet. Die Hydrierungstemperatur betrug gleichfalls $180^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

a) Darstellung.

1. Wirksame Stoffe.

Reinstes *Kobaltnitrat* ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aqu}$) wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge bei Anwesenheit von Brom gefällt. Das erhaltene Kobaltihydroxyd wurde mit kochendem Wasser einige Male gewaschen und bei 130°C getrocknet. 1.86 g Hydroxyd, entsprechend 1 g Kobalt, wurden nun mit 4 g Kieselgur verrieben und reduziert.

Reinstes *Kupferchlorid* ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ aqu}$) wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge gefällt und geglüht. 1.25 g CuO , entsprechend 1 g Kupfer, wurden mit 4 g Kieselgur verrieben und reduziert.

Ferner wurden Versuche mit einem Eisenkieselgur-Katalysator angestellt, zu dessen Darstellung vom Eisenchlorid ausgegangen worden war.

2. Unter den Versuchsbedingungen unwirksame Stoffe.

Es wurde einerseits Zinkchlorid mit Kalilauge gefällt, das Hydroxyd gewaschen, getrocknet und mit der berechneten Menge Kieselgur verrieben im Wasserstoffstrom erhitzt, anderseits wurden auch *Zinkstaub* und *Zinkdrehspäne* im Wasserstoffstrom erhitzt.

Eine wässrige Lösung von *Bleiazetat* wurde mit der berechneten Menge Kieselgur eingedampft und wie oben behandelt.

Auch im Wasserstoffstrom erhitzte *Bleidrehspäne* bewirkten keine Addition.

Durch Fällung von *Silbernitrat* mit Kalilauge erhaltenes Silberoxyd wurde gewaschen, getrocknet und wie oben mit Kieselgur verrieben reduziert. Versuche damit sowie mit aus *Silberchlorid* gewonnenem Silber verliefen ebenfalls ergebnislos.

Ferner wurde eine wässrige Lösung von *Uranyl nitrat* mit der berechneten Menge Kieselgur eingedampft, verrieben und das

^s Bzw. der unter den Versuchsbedingungen erhaltenen Metallverbindungen. Vgl. über die Wirksamkeit verschiedener Metalle bei der Hydrierung von Äthylen OTTO SCHMIDT, Z. physikal. Chem. 118, 1925, S. 193.

Gemenge ebenso wie mit Kieselgur verriebenes *Antimontrioxyd* im Wasserstoffstrom erhitzt.

Gleichfalls unwirksam erwiesen sich im Wasserstoffstrom erhitztes *Magnesiumpulver*, ebenso behandelte *Kalziumspäne* und *Quecksilber*.

b) Versuchsreihen.

Metall	Tab. Nr.	$k \cdot 10^5$	G	$k_m \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
Co	{ 26	424, 189	14, 2	268 (365)	5·2 ($\frac{705}{150} = 4·7$)	19	f
	{ 27	396 (406)	13, 3	378 (399)	8·8 ($\frac{530}{60} = 8·8$)	12	f
	{ 28	456, 406	15, 5	419 (437)	10·5 ($\frac{475}{50} = 9·5$)	8	f
Cu	{ 29	7·5, 3·0	0·25, 0·08	4·3 (7·5)	0·11 ($\frac{30}{300} = 0·10$)	7	f
	{ 30	5·0, 2·5	0·11, 0·03	3·9 (5)	0·08 ($\frac{20}{240} = 0·08$)	6	f
Fe	{ 31	21, 4·4	0·7, 0·09	10 (18)	0·25 ($\frac{85}{240} = 0·15$)	6	f
	{ 32	30, 5·7	1·0, 0·1	13 (19)	0·32 ($\frac{38}{200} = 0·19$)	10	f

c) Ergebnisse.

Die Beobachtung KOHBERGERS, daß bei der Reduktion von Olivenöl und Ölsäure mit Kieselgur als Träger Kobalt innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ebenso wirksam ist wie Nickel, konnte hier bei der Ölsäure bestätigt werden. KOHBERGER fand bei 760 mm Druck mit Nickel bzw. Kobalt bei Olivenöl $k \cdot 10^5 = 635$ bzw. 519, bei Merckscher Ölsäure 626 bzw. 605, hier wird bei Ölsäure 391 (401) bzw. 355 (400) gefunden. In weitem Abstände folgt Eisen mit 12 (19). Noch schwächer wirkt unter der Versuchsbedingungen Kupfer mit $k \cdot 10^5 = 4$ (6).

D. Katalytische Hydrierung verschiedener Substanzen.

a) Versuchsanordnung und Substanzen.

Es wurde bei $180^\circ \pm 5^\circ$ (bei Anilin und Cymol bei $160^\circ \pm 5^\circ$) mit je 0·5 g (bei Rizinolsäure 5 g) 20%igem Nickelkieselgurkatalysator, dessen Wirksamkeit mit Ölsäure überprüft worden war, hydriert.

10 cm³ Dekalin nahmen unter obigen Bedingungen innerhalb 300 Minuten keinen Wasserstoff auf.

Das Naphthalin wurde sublimiert; es schmolz bei 80°. Um das Wegsublimieren zu verhindern, wurde mit einer Hydrierungsbirne mit Hahn gearbeitet, die nach der Beschickung mit einem

Gemenge von 3 g Naphthalin und 0.5 g Katalysator evakuiert, dann mit Wasserstoff gefüllt und abermals evakuiert wurde. Nach Einstellung des Wasserstoffdruckes in der Birne bei 18° auf 760 mm Quecksilber wurde diese geschlossen, auf 180° C angeheizt und geschüttelt. Nach einer abgelesenen Zeit wurde auf 18° C abgekühlt. Die Druckdifferenz ergibt nach Öffnung der Birne den absorbierten Wasserstoff; a ist für die Aufnahme von 10 Wasserstoffatomen pro Mol Naphthalin berechnet.

Bei der Hydrierung von *Anthrazen* wurde wie beim Naphthalin verfahren; a ist für die Aufnahme von 14 Wasserstoffatomen pro Mol berechnet.

In analoger Weise wurden *Cymol* (Merck, Siedepunkt 173° bis 177° und *Anilin* (Siedepunkt 184°) hydriert; a ist für die Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen pro Mol berechnet.

Ebenso wurde mit *Nitrobenzol* (Siedepunkt 209° C) verfahren; a bezieht sich auf die Aufnahme von 12 Wasserstoffatomen, bei der Hydrierung von *Rizinsäure* und *Ölsäureäthylester* dagegen auf die von je 2 Wasserstoffatomen pro Mol.

Bei der Hydrierung von *Benzylalkohol* nahm das Volumen bei gleichem Druck beständig um etwa 5 cm³ pro Stunde zu. Das nach 120 Stunden erhaltene Produkt ging bei 75 und 200° über. Dies wird durch die Angabe von SABATIER erklärt, wonach bei der Reduktion von Benzylalkohol mit Wasserstoff in Anwesenheit von Nickelkatalysatoren Toluol und Methylzykanon entstehen, also die Hydroxylgruppe jedenfalls reduziert wird.

b) Versuchsreihen.

1. Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Substanz	Tab. Nr.	s	a	$k \cdot 10^5$	G	$km \cdot 10^5$	G_m	Z	Gang
Ölsäure-Äthylester	{ 37 38 }	9.13	703	{ 304, 514, 281, 308, 288,	4.7, 8.1, 4.0, 5.0, 4.3, 2.0	400 (363) 296 (289)	5.0 ($\frac{455}{88} = 5.2$) 3.6 ($\frac{340}{100} = 3.4$)	12 6	st —
Naphthalin	{ 39 40 }	{ 3.00 2.00 }	2800 1867	29, 30, 14 11, 20, 12	1.8, 0.2 0.5, 1.2, 0.2	23 (29) 15	0.9 ($\frac{285}{330} = 0.9$) 0.5 ($\frac{78}{150} = 0.5$)	11 5	f f
Cymol	{ 41 42 }	8.81	4713	{ 5.0, 2.0 5.0, 1.9	0.5, 0.2 0.5, 0.2	3.1 (4.5) 2.9 (4.0)	0.3 ($\frac{35}{160} = 0.35$) 0.3 ($\frac{75}{370} = 0.2$)	10 11	f f
Anthrazen	{ 43 44 }	3	2819	{ 117, 42 78, 81, 80	7.5, 0.4 5.0, 4.0	65 (92) 80 (79)	3.0 ($\frac{990}{450} = 2.2$) 4.8 ($\frac{430}{90} = 4.3$)	30 9	f —
Anilin	{ 45 46 }	10.2	7863	{ 5.0, 5.5, 3.9, 5.0, 5.9, 3.3,	1.0, 0.5 0.8, 1.5, 0.4	4.8 (5.3) 4.7 (5.0)	0.8 ($\frac{85}{120} = 0.7$) 0.7 ($\frac{307}{530} = 0.6$)	8 17	f f
Nitrobenzol	{ 47 48 }	23	26810	{ 0.8, 1.3, 0.6, 0.8, 1.0	0.5, 1.7, 0.2 0.5, 0.7	1.0 (0.72) 0.91 (0.80)	0.7 ($\frac{555}{1500} = 0.4$) 0.6 ($\frac{93}{150} = 0.6$)	25 11	— st

2. Vollständige Tabelle 49.

Rizinolsäure $s = 49.54$, $a = 3972$.

$a-x$	t	$10^5 \cdot k_t$	G
3622	3860	1.04	0.1
3322	4170	1.86	0.9
3232	5240	1.70	0.1
3127	6810	1.52	0.1
3007	7620	1.59	0.1
3002	7625	1.59	1.0
2997	7635	1.60	0.5
2972	7725	1.63	0.3
2952	7770	1.66	0.4
2862	8050	1.76	0.3
2342	8130	2.82	6.5
2147	8145	3.28	13.0
2057	9030	3.16	0.1
1877	9960	3.27	0.2
1662	11400	3.32	0.2
1512	12720	3.29	0.1
1252	13980	3.59	0.2
1007	15180	3.93	0.2

Nach 8050 Minuten wurden weitere 5 g Katalysator zugesetzt, wodurch, wie man sieht, ein merkliches Ansteigen der Hydrierungsgeschwindigkeit hervorgerufen wird. Doch sinken die G rasch wieder auf den früheren Wert und darunter.

Mittel aus der 1. bis 10. Bestimmung $10^5 \cdot k_m' = 1.60$ $G'_m = 0.38$ ($^{1110}/_{8050} = 0.14$)
 „ „ „ 11. „ 18. „ $10^5 \cdot k_m'' = 3.33$ $G''_m = 2.6$ ($^{1855}/_{7130} = 0.26$)
 Gesamtmittel. $k_m \cdot 10^5 = 2.37$ $G_m = 1.35$ ($^{2965}/_{15180} = 0.20$)

c) Ergebnisse.

Beim Ölsäureäthylester und beim Nitrobenzol fehlt der absteigende Gang der monomolekularen Konstanten, den alle anderen hier und von Frl. HARDT untersuchten Substanzen aufweisen, ja bei je einer von den beiden Versuchsreihen steigen die k -Werte.

Auch von vier von KOHBERGER mit Ölsäureäthylester unter gleichen Bedingungen, also auch bei einem Druck (p) von 760 mm Quecksilber, ausgeführten Versuchsreihen hat nur eine abfallende k -Werte. Dagegen steigen diese bei seinen vier mit $p = 1160$ mm und fallen bei seinen drei mit $p = 360$ mm angestellten Versuchsreihen.

Als Mittelwert wurde von KOHBERGER bei $p = 760$ mm $k \cdot 10^5 = 713$ gefunden, also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmend mit seinem unter den gleichen Be-

dingungen bei Ölsäure beobachteten (626). Auch hier wird für Ölsäureäthylester mit $k \cdot 10^5 = 348$ ein innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit dem für Ölsäure beobachteten (391) übereinstimmender Wert gefunden. Über die Abweichung des letzteren von den von KOHBERGER und den von Frl. HARDT gefundenen Werten wurde bereits gesprochen.

Da in den Versuchsreihen Nr. 37—49 verschiedene Substanzmengen hydriert wurden, sind die G_m untereinander nicht vergleichbar. Es werden daher nachstehend die G_m auf je ein Gramm $\left(\frac{G_m}{s}\right)$ bzw. je ein Mol $\left(\frac{M \cdot G_m}{s}\right)$ umgerechnet. Die Verschiedenheit der relativen Mengen des Katalysators spielt dagegen, wie in der Arbeit mit Frl. HARDT gezeigt werden konnte, innerhalb der hier vorkommenden Grenzen keine große Rolle. Eine Zusammenstellung der so erhaltenen $\frac{G_m}{s}$ und $\frac{M \cdot G_m}{s}$ mit den Mittelwerten der k_m ergibt:

Substanz	Ölsäure- Äthyl- Ester	Naphthalin	Cymol	Anthrazen	Anilin	Nitro- benzol	Ric. Öls.
G_m/s	0·55	0·275	(0·034)	2·6	(0·074)	0·028	0·027
$M G_m/s$	170	34	(4·6)	463	(6·8)	3·5	8·2
$k_m \cdot 10^5$	348	19	(3·0)	73	(4·8)	1·0	2·4

Die Werte für Cymol und Anilin sind eingeklammert, da sie sich nicht wie die übrigen auf eine Hydrierungstemperatur von 180°, sondern auf eine solche von 160° beziehen. Bei 180° wären die k_m etwa zwei bis dreimal so groß.

Es zeigt somit von den hier untersuchten Substanzen unter den Versuchsbedingungen pro Mol das Anthrazen die größte, das Nitrobenzol die kleinste Additionsgeschwindigkeit. Dagegen sind, da beim Anthrazen mit der Additionsmöglichkeit von 14, beim Ölsäureäthylester nur mit der von 2 Wasserstoffatomen gerechnet wurde, die monomolekularen Konstanten des letzteren viel größer als die des ersteren.

E. Zusammenfassung.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten für die Hydrierung von Ölsäure mit 20%igem Nickel-Kieselgurkatalysator werden zwischen 100° und 180° für je 20° Temperaturerhöhung ungefähr verdoppelt.

Als Trägersubstanzen für Nickel wirken bei der Hydrierung von Ölsäure bei 180° Tier- und Lindenkohle sowie Talk schwächer als Ceroxyd, letzteres schwächer als Aluminiumoxyd und dieses

— übereinstimmend mit dem Befunde KOHBERGERS — schwächer als Kieselgur. Auf letzterem als Träger wirken — gleichfalls übereinstimmend mit den Beobachtungen KOHBERGERS — Nickel und Kobalt ungefähr gleich stark, viel schwächer dagegen Eisen und noch schwächer als dieses Kupfer. Dagegen konnte mit Zink, Blei, Silber, Antimon und Urandioxyd auf Kieselgur sowie mit Magnesium, Kalzium und Quecksilber unter den Versuchsbedingungen bei 180° keine Wasserstoffaddition durch Ölsäure beobachtet werden.

Es werden die Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ölsäureäthylester, Rizinolsäure, Naphthalin, Anthrazen und Nitrobenzol bei 180°, von Cymol und Anilin bei 160° bestimmt. Davon zeigt Nitrobenzol die kleinste, Ölsäureäthylester die größte monomolekulare Konstante. Letztere ist — übereinstimmend mit dem Befunde KOHBERGERS — praktisch ebenso groß wie die der Ölsäure. In cm^3 pro Minute addierten Wasserstoffs pro Mol gerechnet, zeigt Anthrazen die größte, Nitrobenzol die kleinste Additions-
geschwindigkeit.