

Seine Zersetzungsprodukte sind Wasserstoff und Diphenyl. Im Versuch 554 wurden etwa 12 g rohes Diphenyl erhalten. Der Versuch 547 bei 580° mißlang, da der Apparat nicht dicht hielt, oder vielleicht auch infolge der Diffusion des Wasserstoffs durch die Gefäßwände.

Beim Erhitzen von Benzol mit Wasserstoff im Hochdruckapparat bei 255° in Gegenwart von reduziertem Nickel (Versuch 559) bildet sich reines Hexahydrobenzol; bei dieser Temperatur kann folglich die Reaktion zur Darstellung von Hexahydrobenzol ohne Gefahr einer Zersetzung des letzteren vorzüglich benutzt werden. Über 300° zersetzt sich Hexahydrobenzol in Gegenwart von Nickel zum Teil in Benzol, hauptsächlich aber in Kohle und Methan. Wie aber der Versuch 549 zeigt, stellt sich hier ein Gleichgewicht ein, denn während drei Stunden bleibt der Druck unverändert; die Reaktionsprodukte bestehen hauptsächlich aus Kohle und Hexahydrobenzol. Gegenwärtig bin ich mit der Untersuchung der Zersetzung des Hexahydrobenzols bei verschiedenen Temperaturen und Drucken beschäftigt.

St. Petersburg, den 28. Januar/10. Februar 1907. Chemisches Laboratorium der Artillerieakademie.

176. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Reduktionskatalyse in Gegenwart von Metalloxyden.

[XI. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. März 1907.)

Als ich die katalytische Zersetzung der Alkohole in Aldehyde oder Ketone und Wasserstoff¹⁾ entdeckte, konstatierte ich zugleich auch experimentell die Tatsache, daß Metalle, welche in freiem Zustande keine Aldehydzersetzung der Alkohole hervorrufen, in Form von Oxyden diese katalytische Wirkung auf Alkohole ausüben, und daß man auf diese Weise mit guter Ausbeute Aldehyde und Ketone darstellen kann. Von Zinn und Kupfer zum Beispiel werden Alkohole nicht in Aldehyde und Wasserstoff zersetzt; wenn man aber Alkoholdämpfe über Kupferoxyd oder Zinnsäureanhydrid leitet, findet, wie die Analysen zeigen, eine Reduktion der Metalle statt, welche sich in fein verteiltem Zustande ausscheiden, als Katalysatoren wirken und die Aldehydzersetzung der Alkohole hervorrufen.

Gegenwärtig habe ich diese Untersuchungen über die katalytische Wirkung der Metalloxyde auf organische Verbindungen von neuem aufgenommen in der Absicht, ein Versuchsmaterial zu sammeln,

¹⁾ Diese Berichte 34, 3579 [1901]; 35, 1047 [1902].

welches zur näheren Aufklärung der katalytischen Prozesse bei der Zersetzung und der Reduktion organischer Verbindungen dienen könnte. In dieser Abhandlung will ich mich auf die Beschreibung der Versuche mit den Oxyden des Nickels — Nickeloxyd und Nickeloxydul — beschränken, wobei die Hydrogenisation verschiedener organischer Verbindungen in dem von mir schon früher beschriebenen Hochdruckapparat untersucht wurde.

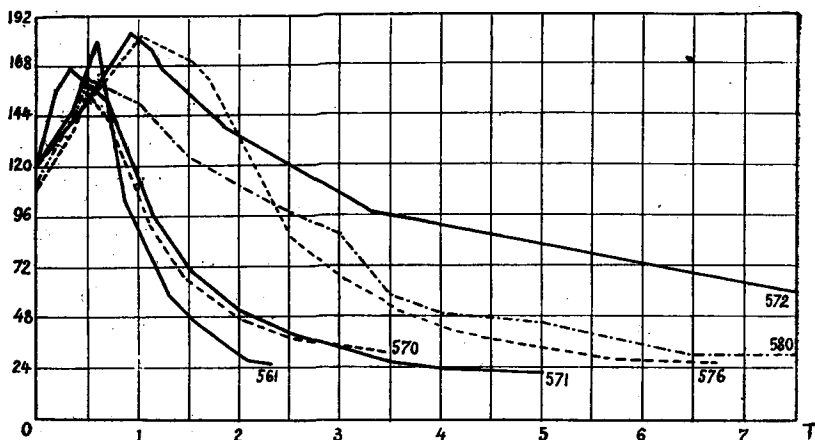
In allen Versuchen wurden in den Apparat zunächst 25 g der betreffenden organischen Verbindung und darauf 2 g käufliches Nickeloxyd oder Nickeloxydul eingeführt; die letzteren wurden in das Rohr des Apparates immer nach der zu untersuchenden Verbindung eingeschüttet, denn dieser Umstand ist, wie die Versuche zeigten, von wesentlichem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Alsdann wurde trockner Wasserstoff bis zu einem Druck von 100—120 Atmosphären eingepumpt und der Apparat auf 200° oder 250°, meistens in einem elektrischen Ofen, erhitzt. In der Tabelle I sind die Hydro-

Tabelle I.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	P d. eingeführt. Wasserst. (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden und Minuten	Temperatur °	Gasanalyse in Prozenten		kg/Min. $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max}$
								H ₂	CH ₄	
561	Benzol, 25 g	Ni ₂ O ₃	120	180	11	2 Std. 15 Min.	250	Wasserstoff		4.0
562	»	»	120	184	11	3 » 15 »	252	»		4.6
564	»	Ni ₂ O ₃ , 1-mal gebraucht	120	169	11	2 » 15 »	250	»		4.0
565	»	NiO	120	195	20	3 » — »	250	»		3.0
568	»	Ni ₂ O ₃	120	186	11	2 » 15 »	260	»		7.0
574	»	»	120	182	12	2 » 15 »	255	»		6.6
578	»	»	120	180	26	4 » — »	290	45.5	54.5	5.8
571	»	Ni ₂ O ₃ , 2-mal gebraucht	120	167	11	4 » 30 »	252	Wasserstoff		2.2
576	»	Ni ₂ O ₃	120	179	18	6 » — »	200	»		1.9
582	»	NiO	120	179	15	12 » — »	200	»		0.4
572	»	Ni ₂ O ₃ unter Benzol	120	182	25	10 » 20 »	250	»		1.4
567	»	Ni reduziert unter Benzol	115	157	19	9 » — »	254	»		1.8
570	»	Ni reduziert über Benzol	107	156	10	3 » 30 »	255	»		2.8
573	»	Ni reduziert über Benzol	118	166	19	3 » — »	250	»		2.6
575	»	Ni reduziert unter Benzol, aber durch- geschüttelt	105	158	10	4 » — »	250	»		2.0

genisationsversuche des Benzols in Gegenwart von Nickeloxyd, Nickeloxydul und bei 270° unter gewöhnlichem Druck reduziertem Nickel zusammengestellt und der Verlauf der Reaktion im beigefügten Diagramm graphisch dargestellt.

Diagramm Nr. 1.



Wie aus der Tabelle und dem Diagramm zu sehen ist, findet in Gegenwart von Nickeloxyd bei 250° eine Hydrogenisation des Benzols mit einer sehr bedeutenden Geschwindigkeit statt. Die Größe $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$, welche als Maß der maximalen Geschwindigkeit der Reaktion dienen kann, erreicht 6—7 kg/Min., eine Zahl, welche mehrere Male größer ist, als beim reduzierten Nickel. In den Versuchen 561, 562, 568 und 574, welche eine so große Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, wurde das Nickeloxyd in das Rohr des Apparates erst nach dem Eingießen des Benzols eingeführt. Die Kurve 561 auf dem Diagramm zeigt graphisch den ganzen Verlauf des Reduktionsprozesses. Wenn man den Teil der Kurve, welcher der zum Erhitzen des Apparates auf 250° erforderlichen Zeit entspricht, ausschließt, sieht man, daß die Hydrogenisation sich im Verlauf von 1½ Stunden vollzieht, wobei mit theoretischer Ausbeute ein Hexahydrobenzol erhalten wird, das auch nicht Spuren von Benzol (Probe mit einem Nitrierungsgemisch) enthält. Diese Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von katalytisch wirkendem Nickeloxyd übertrifft einige Male die Hydrogenisationsgeschwindigkeit nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens, bei welchem das gebildete Hexamethylen notwendiger Weise eine gewisse Beimengung von Benzol enthalten muß, was eine weitere Reinigung des Produktes erfordert und selbstverständlich mit Verlusten verbunden ist.

Gegen Ende der Hydrogenisation kann man mit Vorteil die Temperatur ein wenig, etwa um 15—20°, erniedrigen, um bei dem infolge der Reaktion verminderten Wasserstoffdruck im Apparat die Zersetzung des schon gebildeten Hexahydrobenzols zu vermeiden. Bei 250° verläuft die Hydrogenisation unter hohem Wasserstoffdruck ohne Zersetzung, bei einer höheren Temperatur aber, von 290° (Versuch 578), beginnt, ungeachtet eines Überschusses an Wasserstoff und eines hohen Druckes, eine Zersetzung des Hexahydrobenzols in Methan, Benzol und Kohle, denn alle diese drei Körper wurden in den Reaktionsprodukten gefunden. Wenn die Temperatur auf etwa nur 200° gehalten wird, findet eine bedeutende Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit statt, und die Größe $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ wird für Nickeloxyd ungefähr dreimal kleiner (Versuch und Kurve 576). Bei Nickeloxyd (käufliches, durch Ausfällen mit Alkali dargestelltes und nicht sehr stark geglühtes Nickeloxyd) vollzieht sich die Hydrogenisation mit größerer Geschwindigkeit als bei reduziertem Nickel, aber mit geringer als beim Nickeloxyd (Versuch 565).

Einmal zur Hydrogenisation gebrauchtes Nickeloxyd kann, nachdem es mit Äther gewaschen und getrocknet worden ist, noch einmal als Katalysator benutzt werden und wirkt beinahe ebenso, wie ein frisches Präparat (Versuch 564). Nach einem zweimaligen Gebrauch aber wird die katalytische Wirkung des Nickeloxyds bedeutend schwächer (Versuch und Kurve 571) und die Reaktionsgeschwindigkeit nähert sich derjenigen des reduzierten Nickels. Versuche mit Nickel, welches bei 270° unter gewöhnlichem Druck reduziert war, ergaben für $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ den Wert von gegen 2.7 kg/Min., wenn das Nickel auf das Benzol geschüttet wurde (Versuche 570 und 573 und Kurve 570).

Wenn man aber in das Rohr des Apparats zuerst Nickel (Versuch und Kurve 572), Nickeloxyd (Versuch und Kurve 572) oder reduziertes Nickel (Versuch 567) einführt, und darauf Benzol eingießt, wird die Geschwindigkeit der Hydrogenisation bedeutend kleiner, und die Größe $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$ fällt beinahe bis zum Werte 1.6 kg/Min. Wenn man reduziertes Nickel vor dem Benzol in die Röhre einführt, den Röhreninhalt aber nach dem Eingießen des Benzols und Einpumpen des Wasserstoffs durchschüttelt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum größer (Versuch 575) und nähert sich der Geschwindigkeit in dem Falle, wenn Nickel in das Rohr nach Eingießen des Benzols eingeführt wurde.

Der Einfluß, den die Reihenfolge der Einführung des Nickeloxys und des Benzols auf die Geschwindigkeit der Hydrogenisation

ausübt, kann nur dadurch erklärt werden, daß in dem einen Falle die vom Benzol benetzten Wandungen des Rohres von dem pulverigen Nickeloxyd bestreut werden, welches mit einer verhältnismäßig großen Oberfläche mit den Benzoldämpfen in Berührung kommt und dieselben energischer hydrogenisiert, als in dem entgegengesetzten Falle, wenn die ganze Menge Nickeloxyd sich am Boden des Rohres unter einer großen Schicht Benzol befindet.

Um zu sehen, auf welche Weise sich die Hydrogenisationsgeschwindigkeit des Benzols bei wechselnden Mengen des Katalysators ändert, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle II zusammengestellt sind.

Tabelle II.

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	P d. eingeführt. Wasserst. (Atm.)	P _{max} (Atm.)	P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden und Minuten	Temperatur °	Zusammen- setzung der Gase	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max}$ kg/Min.
581	Benzol, 25 g	Fe	110	184	110	13 Stdn.	255	Wasserstoff	—
579	» »	0.5 g Ni ₂ O ₃	115	180	19	6 »	250	»	1.2
580	» »	0.1 » »	112	165	12	6 » 30 Min.	242	»	0.7
584	» »	0.01 » »	108	181	104	25 »	250	»	keine Reaktion
587	» »	0.02 » »	105	184	61	100 »	250	»	»

Wie man aus der Tabelle sehen kann, findet mit abnehmender Menge des Katalysators eine bedeutende Abnahme der Geschwindigkeit statt; bei einer 20-mal kleineren Menge des Katalysators (0.1 g Nickeloxyd, Versuch und Kurve 580) dauert die Reaktion 3-mal länger; bei einer 100-mal kleineren Menge des Katalysators (0.02 g Nickeloxyd, Versuch 587) ist die Dauer der Reaktion 40—45-mal größer, und dabei geht die Hydrogenisation nicht bis zu Ende. Die Reaktion hat augenscheinlich einen Grenzwert erreicht, denn die Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte, daß es nur 40 % hydrogenisiertes Benzol enthielt. Wenn man die Menge des Katalysators 200-mal kleiner nimmt (0.01 g Nickeloxyd, Versuch 584), findet beinahe keine Reaktion statt. Versuch 581 diente zur Prüfung des Apparates, ob er genügend rein ist und kein Nickeloxyd enthält.

Die beschriebenen Versuche der Hydrogenisation des Benzols in Gegenwart von Nickeloxyd zeigen unzweifelhaft, daß das Nickeloxyd als Katalysator dem reduzierten Nickel vorzuziehen ist, denn die Reaktion geht rascher vor sich, und bei einer Temperatur von nicht über

250° bleiben auch nicht Spuren von Benzol unverändert, was beinahe in allen Fällen bei Benutzung von reduziertem Nickel beobachtet wird. Letzteres kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die verhältnismäßig große Menge des reduzierten Nickels bei dieser Temperatur das gebildete Hexamethylen zum Teil in Methan und Benzol zersetzt, während das Nickeloxyd diese Zersetzung hervorzurufen nicht imstande ist; wenn man aber auch zulassen wollte, daß ein Teil des Nickeloxys bei dem im Apparat herrschenden hohen Druck zu metallischem Nickel reduziert wird, kann derartig reduziertes Nickel, wie die Versuche zeigen, nicht in großer Menge auftreten, und infolgedessen wird es nicht imstande sein, während der verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer eine Zersetzung des Hexahydrobenzols zu verursachen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, habe ich das Nickeloxyd als Katalysator zur Hydrogenisation einer ganzen Reihe organischer Verbindungen benutzt, von denen viele unter gewöhnlichem Druck sich gar nicht hydrogenisieren lassen. In der Tabelle sind die Versuchsergebnisse über die Hydrogenisation derjenigen organischen Verbindungen zusammengestellt, deren Untersuchung vollkommen abgeschlossen ist.

Tabelle III.

Nr. der Versuche	Katalysator	Substanz	P des eingeführten Wasserstoffs (Atm.)		P nach Erkalten (Atm.)	Zeit in Stunden	Temperatur in °	Produkt
			P _{max}	P				
569	Ni ₂ O ₃	Aceton, 40 g	107	181	28	6	250	Reiner Isopropylalkohol
563	»	Phenol, 25 g	120	189	18	14	245	Hexahydrophenol
588	»	Diphenyl, 20 g	120	191	36	12	260	Reinstes Dicyclohexyl
589	»	Naphthalin, 15 g	121	181	80	24	260	Tetrahydronaphthalin (?)
601	»	Hydriert. Naphthalin, 22 g	110	178	62	12	230	Reinstes Dekahydronaphthalin
590	»	Dibenzyl, 15 g	120	192	68	9	260	Reinstes Dicyclohexyläthan
597	»	β-Naphthol, 20 g	125	191	40	72	225	β-Dekahydronaphthol
596	»	α-Naphthol, 20 g	117	172	34	72	230	α-Dekahydronaphthol
609	»	β-Naphthol, 20 g	120	191	50	56	230	β-Dekahydronaphthol
612	»	α-Naphthol, 20 g	115	168	51	72	225	α-Dekahydronaphthol
592	»	Benzophenon, 15 g	105	188	81	28	260	Diphenylmethan

In Gegenwart von Nickeloxyd als Katalysator geht die Hydrogenisation des Acetons zu Isopropylalkohol (Versuch 569) mit größerer Geschwindigkeit vor sich, als in Gegenwart von reduziertem Nickel, und ebenso wird Phenol zu Cyclohexanol (Versuch 563) hydrogenisiert.

Dicyclohexyl, $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$. Bei der Hydrogenisation von Diphenyl in Gegenwart von Nickeloxyd (Versuch 588) wird Dicyclohexyl gebildet, welches bei $240-241^\circ$ vollständig überdestilliert und beim Abkühlen mit Schnee zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei der Bearbeitung mit einem Nitrierungsgemisch zeigt dasselbe keine Spuren eines aromatischen Kohlenwasserstoffs. Der aus den Versuchszahlen berechnete Verbrauch an Wasserstoff spricht ebenfalls zugunsten einer völligen Hydrogenisation des Diphenyls. Die Verbrennung gab der Formel des Dicyclohexyls entsprechende Zahlen.

0.1884 g Sbst.: 0.5949 g CO_2 , 0.2280 g H_2O .

$C_{12}H_{22}$. Ber. C 86.74, H 13.25.

Gef. » 86.19, » 13.45.

Dieses Verfahren erweist sich zur Darstellung von reinem Dicyclohexyl sehr geeignet.

Dekahydronaphthalin $C_{10}H_{18}$. Die Hydrogenisation des Naphthalins (Versuch 589) gibt einen flüssigen Kohlenwasserstoff, der bei $208-212^\circ$ siedet und nach der Analyse die Zusammensetzung des Tetrahydronaphthalins hat.

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.90, H 9.09.

Gef. » 91.20, » 9.30.

Dieser Kohlenwasserstoff enthält noch unzweifelhaft einen aromatischen Kern, denn mit dem Nitrierungsgemisch gibt er noch eine stürmische Reaktion. Ungeachtet der langen Erhitzungsdauer bleibt die Reaktion auf dieser Hydrogenisationsstufe stehen, und um ein höher hydriertes Produkt zu erhalten, muß man den bei $208-212^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoff nochmals mit Nickeloxyd auf 230° (Versuch 601) erhitzen. Das nunmehr erhaltene Produkt ist eine bei $189-191^\circ$ siedende Flüssigkeit, auf die konzentrierte Schwefelsäure und das Nitrierungsgemisch gar nicht einwirken; ebenso wenig ist eine Oxydation beim Stehen an der Luft bemerkbar. Die Analyse gab folgende Resultate:

0.1946 g Sbst.: 0.6204 g CO_2 und 0.2364 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.90, H 13.20.

Gef. » 87.35, » 13.44.

Der erhaltene, bei $189-191^\circ$ siedende Kohlenwasserstoff stellt also das Produkt der vollständigen Hydrogenisation des Naphthalins, das Dekahydronaphthalin $C_{10}H_{18}$, vor.

Dicyclohexyläthan $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$. In Gegenwart von Nickeloxyd läßt sich sehr bequem aus Dibenzyl und Wasserstoff das Dicyclohexyläthan (Versuch 690) darstellen. Aus der verbrauchten Wasserstoffmenge konnte man schon auf die Bildung eines Produktes der vollständigen Hydrogenisation des Dibenzyls schließen. Das Dicyclohexyläthan ist eine Flüssigkeit, welche bei $274-275.5^\circ$

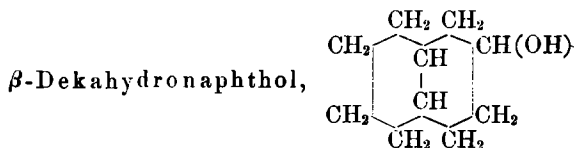
siedet, bei der Abkühlung mit Schnee nicht erstarrt, einen angenehmen Geruch hat, Kaliumpermanganat nicht entfärbt und mit dem Nitrierungsgemisch nicht reagiert. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1588 g Sbst.: 0.4999 g CO₂ und 0.1898 g H₂O.

C₁₄H₂₆. Ber. C 86.59, H 13.40.

Gef. » 85.89, » 13.27.

Was die Ausbeute des Dicyclohexyläthans betrifft, ist dieselbe ganz befriedigend, denn 15 g Dibenzyl gaben 12 g des neuen Kohlenwasserstoffs, wobei derselbe zur Vermeidung von Verlusten aus dem Apparat mittels Äther extrahiert wurde.



Bei der Hydrogenisation des β-Naphthols in Gegenwart von Nickeloxyd (Versuche 597 und 609) erhält man eine zwischen 210° und 250° siedende Flüssigkeit, aus welcher sich leicht die Hauptfraktion mit dem Sdp. 242—244° ausscheiden läßt. Dieselbe stellt eine sehr dicke Flüssigkeit mit einem an Pfefferminz erinnernden Geruch vor und erstarrt zum Teil beim langen Stehen zu einer krystallinischen Masse vom Schmp. 99—100°. Der Analyse wurden die bei 242—244° siedende Flüssigkeit, wie auch die krystallinische Masse unterworfen.

Flüssigkeit. 0.2000 g Sbst.: 0.5719 g CO₂, 0.2110 H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.80, H 11.70.

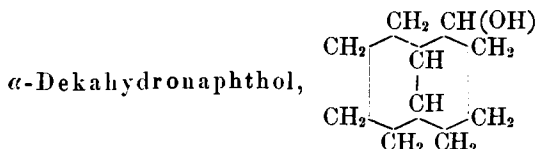
Gef. » 77.99, » 11.72.

Krystalle. 0.1908 g Sbst.: 0.5417 g CO₂, 0.2019 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.80, H 11.70.

Gef. » 77.42, » 11.76.

Die Substanz entwickelt Wasserstoff beim Erhitzen mit metallischem Kalium und reagiert mit Phosphorpentachlorid; die Resultate der Analyse und diese Reaktionen sprechen dafür, daß in dem Produkt das β-Dekahydronaphthol, C₁₀H₁₇.OH, vorliegt.



Die Hydrogenisation des α-Naphthols in Gegenwart von Nickeloxyd (Versuche 596 und 612) gibt ebenfalls das entsprechende α-Deka-

hydronaphthol, aber mit einer nur geringen Ausbeute. Der größere Teil des α -Naphthols wird dabei zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff unter Ausscheidung von Wasser reduziert. Infolgedessen muß man die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur verlaufen lassen. Das α -Dekahydronaphthol wird zunächst als eine bei 245—250° siedende, dicke Flüssigkeit erhalten, welche nach einiger Zeit zu Krystallen vom Schmp. 57—59° erstarrt.

0.1976 g Sbst.: 0.5645 g CO₂, 0.2125 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.80, H 11.70.

Gef. » 77.91, » 11.95.

Das zweite, in bedeutender Menge auftretende und bei 200°—220° siedende Produkt ist noch nicht untersucht worden.

Diphenylmethan, C₆H₅.CH₂.C₆H₅, erhält man bei der Hydrogenisation von Benzophenon in Gegenwart von Nickeloxyd (Versuch 592). Wie meine früheren Untersuchungen gezeigt haben¹⁾, werden bei hohem Druck die in den Seitenketten befindlichen Alkohol-, Aldehyd- und Ketongruppen hauptsächlich zu Kohlenwasserstoffketten reduziert. Dasselbe ist auch bei dem Benzophenon der Fall.

Gegenwärtig ist es mir gelungen, mittels Nickeloxyd aus Anthracen ein Hydroanthracen von der Zusammensetzung C₁₄H₂₄ zu erhalten, und Anilin, Phenylhydrazin, Pyridin und Chinolin zu hydrogenisieren, worüber ich in meiner nächsten Abhandlung ausführlicher berichten werde.

Zur Aufklärung der Frage, auf welche Weise das Nickeloxyd bei der Hydrogenisation unter hohen Drucken in einem geschlossenen Raum seine Wirkung ausübt, mußte dasselbe nach vollendeter Reaktion untersucht werden. Zunächst konnte man vermuten, daß bei einem Überschuß an Wasserstoff und unter hohem Druck das Nickeloxyd vollständig zu metallischem Nickel reduziert wird, welches nunmehr seine Wirkung als Katalysator ausübt. Die Analyse aber der aus dem Apparat entnommenen Proben von Nickeloxyd und Nickeloxydul zeigten, daß, wenn eine Reduktion auch stattgefunden hatte, die Oxyde des Nickels in einem nur sehr geringen Maße reduziert waren, wobei auch die Reduktionsstufe noch nicht genau ermittelt werden konnte. Das Nickel wurde entweder elektrolytisch oder gewichtsanalytisch als Nickeloxydul bestimmt.

Käufliches Nickeloxyd enthielt gegen 0.8% Feuchtigkeit und 70.18% Nickel; berechnet für Ni₂O₃: 71% Nickel.

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 75 [1906]; Chem. Zentralbl. **1906**, [2], 86.

Einmal zur Hydrogenisation von Benzol bei 250° gebrauchtes Nickeloxyd ergab 76.75% Nickel und 76.82% Nickel. Dieses Nickeloxyd enthielt außerdem 0.38% Kohle.

Dreimal zur Reaktion in einem eisernen Rohr gebrauchtes Nickeloxyd enthielt 82.37% Nickel und 7.45% Eisen.

Zur Hydrogenisation von α - und β -Naphthol gebrauchtes Nickeloxyd enthielt 80.12% Nickel.

Nickeloxydul enthielt nach der Hydrogenisation von Benzol 86.48% Nickel.

Nickeloxyd, welches zur Hydrogenisation von Benzol bei 175° gebraucht war, enthielt 74.66% Nickel.

Alle diese Analysen zeigen ganz deutlich, daß das Nickeloxyd nur ganz unbedeutend reduziert wird, und da die Hydrogenisation dabei mit weit größerer Geschwindigkeit vor sich geht als mit reduziertem Nickel — wie bei gewöhnlichem, so auch bei hohem Drucke — ist es zurzeit höchst schwierig, die Frage zu beantworten, welchen Verbindungen die katalytisch-hydrogenisierende Wirkung zuzuschreiben ist, — unmittelbar dem reduzierten Nickel, das mit Wasserstoff unbeständige Verbindungen bildet, oder irgend welchen unbeständigen Oxyden des Nickels; diese Oxyde könnten sich in Gegenwart von Wasserstoff und minimalen Mengen Wasser abwechselnd reduzieren und oxydieren unter Entwicklung von Wasserstoff, welcher in statu nascendi die organischen Verbindungen hydrogenisieren würde. Diese beiden Hypothesen hatte ich schon im Jahre 1901 in meiner ersten Mitteilung über die katalytische Zersetzung des Äthylalkohols ausgesprochen, wobei ich der zweiten Hypothese den Vorzug gab. Seitdem habe ich eine systematische Reihe von Versuchen über die Reduktion von Nickeloxiden bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ausgeführt, über deren Resultate ich in nächster Zeit nach Bearbeitung des erhaltenen Versuchsmaterials berichten werde.

St. Petersburg, $\frac{2}{15}$ Februar 1907. Chemisches Laboratorium der Artillerieakademie.