

247. W. Normann: Zur katalytischen Wasserstoff-Anlagerung: Einfluß des Sauerstoffs auf den Katalysator.

(Eingegangen am 6. Mai 1922.)

Nach der Annahme Willstätters¹⁾ spielt bei der Wasserstoff-Anlagerung mit Hilfe von Platin wie von Nickel der Sauerstoff eine wesentliche Rolle, und es ist im Anschluß an diese Untersuchung und mit Bezug auf das bekannte Ölhärtungs-Verfahren schon der Satz geprägt worden: keine Ölhärtung ohne Sauerstoff²⁾. Diesem Satze, wie den Untersuchungsergebnissen Willstätters scheinen aber mehrere, z. T. schon ältere Beobachtungen zu widersprechen, bei denen mit Nickel-Katalysatoren gearbeitet worden ist, die der Natur ihrer Entstehung nach von vornherein absolut sauerstoff-frei waren, mithin, wenn Willstätters Beobachtung bzw. Schlußfolgerung zutrifft, hätten unwirksam sein müssen.

Es kommt hier in erster Linie der Versuch Frerichs³⁾ in Betracht, welcher einen Katalysator herstellte durch Schleifen eines Nickelspatens auf einem Tonteller unter Öl. Mit dem so gewonnenen, sicher sauerstoff-freien Nickelpulver konnte Ölhärtung erzielt werden. Dieser Versuch ist von Elder aufgegriffen und zu einem technischen Verfahren ausgebaut worden⁴⁾. Ferner war eine österreichische Patentanmeldung⁵⁾ ausgelegt zur Ölhärtung mit Nickelchlorid zusammen mit Quecksilberchlorid, welches Gemisch bei geeigneter Temperatur unter Öl in freies Metall übergehen sollte. Auch bei diesem Katalysator ist die Anwesenheit von Sauerstoff grundsätzlich ausgeschlossen. Desgleichen stellten Kahlenberg und Ritter⁶⁾ einen Katalysator durch Reduktion von Nickelchlorid her, mit dem sie die Hydrogenierung des Baumwollensaatöls gut durchführen konnten. Nach Plausons Angabe⁷⁾ läßt sich in seiner bekannten Kolloidmühle Ölhärtung erzielen ohne besonderen Zusatz eines Katalysators, wenn die Kolloidmühle aus Nickel hergestellt oder innen mit Nickel überzogen ist. In diesem Falle wird die große Oberfläche des üblichen, feinpulvrigen Katalysators durch eine außerordentlich intensive Erneuerung der Berührungspunkte von Gas und Öl mit dem Metall ersetzt. Hier könnte vielleicht der Einwand erhoben werden, daß das Nickel möglicherweise mit einer dünnen Oxydhaut überzogen sei, doch muß man annehmen, daß eine solche sich rasch wegarbeiten würde.

In ausführlicher Untersuchung hat sich Kelber⁸⁾ bemüht, die Notwendigkeit des Sauerstoffs experimentell zu widerlegen. Allein allen diesen Feststellungen, so überzeugend sie scheinen, haftet für den vorliegenden Nachweis noch die Einwandsmöglich-

1) B. 54, 113 [1921]. 2) Fahrion, Umschau 1921, 33.

3) Ar. 1915, 518. 4) C. 1921, IV 57; Am. Patent 1331903 [1920] u. a.

5) Österr. Patent-Anmeldung 5911 (ausgelegt 1. Dez. 1913).

6) C. 1921, IV 57. 7) Ch. Z. 1920, 567. 8) B. 54, 1701 [1921].

keit an, daß im benutzten Wasserstoff noch Sauerstoff gewesen sein könne; denn es ist in keinem Falle angegeben, daß der Wasserstoff auf Sauerstoff-Freiheit geprüft war¹⁾, was sich als unumgänglich notwendig erwiesen hat. In dieser Hinsicht ist also noch eine Ergänzung der vorerwähnten Versuche und Beobachtungen wünschenswert. Ich habe infolgedessen einige der Versuche wiederholt unter Anwendung zuverlässig sauerstoff-freien Wasserstoffs.

Leitet man reinen Wasserstoff durch eine farblose Lösung von Pyrogallol in Alkali, so bleibt die Lösung farblos; ist der Wasserstoff sauerstoff-haltig, so wird sie rasch braun. Den Versuch führt man zweckmäßig folgendermaßen aus:

Ein kleines Fläschchen von etwa 30 ccm Inhalt ist verschlossen mit einem 3-fach durchbohrten, gut schließenden Stopfen. Durch den Stopfen führt die Gaszu- und -ableitung, sowie ein Tropftrichter. In das Fläschchen gibt man eine Messerspitze voll reinstes Pyrogallol, verdrängt nach dem Verschließen die Luft durch Wasserstoff und läßt durch den Tropftrichter Alkalilauge zufließen. Noch bequemer ist die mir von einem holländischen Kollegen²⁾ empfohlene Anwendung einer Indigokarnin-Lösung, welche durch einen Tropfen Alkalihydrosulfit (Blankit des Handels) eben entfärbt ist. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Wasserstoff färbt sich diese Lösung blau. Sie kann dann durch Zugabe eines weiteren Tropfens Hydrosulfit-Lösung wieder entfärbt und für einen neuen Versuch benützt werden. Wegen leicht eintretender Abgabe von Schwefeldioxyd aus dem Hydrosulfit ist es zweckmäßig, das Gas noch durch Alkalilauge zu leiten.

Mit Hilfe dieser empfindlichen Reaktion stellte ich fest, daß der elektrolytische Wasserstoff, der zu den oben aufgeführten Versuchen wohl durchweg benutzt worden sein dürfte, so, wie er in den bekannten Stahlflaschen im Handel ist, oft frei von Sauerstoff ist, ebenso oft aber auch merkliche Mengen davon enthält, selbst wenn er als »garantiert rein« geliefert ist. Durch Durchleiten solchen Wasserstoffs durch eine Flocke erwärmten Palladiumasbest war das Gas stets leicht völlig sauerstoff-frei zu bekommen. Auch bei stundenlangem, ja tagelangem Durchleiten solchen Wasserstoffs durch das Probefläschchen trat keine Färbung des Inhalts ein.

Bei den nachstehenden Versuchen handelt es sich nicht um einen Vergleich der Wirkungen verschiedener Katalysatoren oder Arbeitsbedingungen, sondern es soll zur Bestätigung der vorgenannten Beobachtungen lediglich qualitativ festgestellt werden,

¹⁾ außer in der nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erschienenen, dasselbe Thema behandelnden Veröffentlichung von Skita über Platin-Katalysatoren, B. 55, 139 ff. [1922].

²⁾ Privatmitteilung von D. van der Want, Dordrecht, nach Beckurts »Methoden usw.«, S. 750.

daß die Wasserstoff-Anlagerung auch mit sauerstoff-freiem Wasserstoff eintritt. Die Arbeitsbedingungen sind dementsprechend nur mit Rücksicht auf den Ausschluß von Sauerstoff und ohne Berücksichtigung eines quantitativen Vergleichs der Wirkungen gewählt worden. Als Ausgangsstoff für die Katalysatoren wurden sauerstoff-freie Verbindungen gewählt, so daß auch infolge etwaiger unvollständiger Reduktion kein Sauerstoff im Katalysator verbleiben konnte. Von solchen Verbindungen standen mir das Chlorid und das Cyanid des Nickels zur Verfügung. Als Öl wurde ein raffiniertes und mit Dampf ausgeblasenes Baumwollensaatöl benutzt.

Zur Ausführung der Versuche wurde folgende Einrichtung angewandt, bei welcher der Katalysator im Apparat selbst hergestellt wurde und nicht aus dem Apparat entfernt zu werden brauchte: Ein kräftiges Zylinderehen von etwa 75 ccm Inhalt ist am Boden mit einem Gas-einleitungsrohr versehen und mit einem 3-fach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch den Stopfen führen ein Thermometer, ein Tropftrichter und das Gasableitungsrohr. Dieses Gasableitungsrohr ist etwa 7 mm weit und über dem Stopfen in einer Länge von etwa 20 cm wagrecht gehogen. Vom offenen Ende führt ein Schlauch mit einem Stückchen Glasrohr in ein mit Wasser beschicktes Kölbchen, hier einen Wasserverschluß bildend, um jegliche Zurückwirbelung von Luft unmöglich zu machen. Der untere Teil des Härtingszylinders, sowie das Gasableitungsrohr sind mit elektrischen Heizdrähten umwickelt. In das Gasableitungsrohr wird der zu reduzierende Katalysator gebracht, die Luft wird durch sauerstoff-freien Wasserstoff verdrängt und danach das Rohr auf die gewünschte Temperatur geheizt, die vorher durch einen blinden Versuch eingestellt ist. Ist der Katalysator reduziert, so wird die Heizung unterbrochen, durch den Tropftrichter etwa 10–20 ccm Öl in den Apparat gefüllt — immer ohne Unterbrechung des Gasstromes — und durch Neigen und Klopfen der Katalysator aus dem Rohr in den Härtingszylinder fallen gelassen. Nunmehr wird der elektrische Strom mit den Heizdrähten des Zylinders verbunden, so daß die Härtung beginnen kann.

Nickelcyanid (Kahlbaum): Reduziert bei etwa 300⁰ mehrere Stunden lang. Härtung bei ca. 200–220⁰ gegen 3 Stdn. lang. Es wurde ein talghartes Fett erzielt.

Nickelchlorid auf Kieselgur: Beste australische Kieselgur, mit Königswasser ausgekocht, ausgewaschen und geglüht, wurde mit klarer Nickelchlorid-Lösung getränkt, die noch feuchte Masse in das Reduzierrohr gebracht und bei etwa 300 reduziert. Gehärtet mehrere Stunden bei 200–220⁰ (vorübergehend kurze Zeit versehentlich 270⁰). Fett fest, hoch-talghart. Angewandt 0.3% Nickel und 1.5% Kieselgur.

Geschliffenes Nickelpulver, hergestellt nach Friedrichs¹⁾: Angewandt 11.3 g Öl, 0.1 g Nickel. Härtungsdauer 2–3 Stdn.,

¹⁾ Ar. 1915, 518.

Temperatur 200—220°. Erzielt wurde ein Fett vom Schmp. 38°. Für die obwaltenden, technisch ungünstigen Arbeitsbedingungen ist dieser Erfolg als überraschend gut zu bezeichnen.

Von Edelmetallen stand mir nur eine geringfügige Menge Palladiumchlorür zur Verfügung. Ich tränkte etwa 1 g reinste Kieselgur mit 0.1 g Palladiumchlorür, gelöst in Wasser, reduzierte und härtete damit 13 g Öl in derselben Weise wie mit dem Nickelchlorid. Nach etwa 2 Stdn. war das Öl talghart geworden.

Diese Versuche bestätigen die Erwartung, daß die Wasserstoff-Anlagerung an Öle mit Nickel wie mit Edelmetall als Katalysator auch bei völligem Ausschluß von Sauerstoff vor sich geht. Die von Willstätter gemachten Beobachtungen erfordern wohl eine andere Erklärung. Das Ergebnis der vorstehenden Versuche deckt sich auch mit der Laboratoriumserfahrung des Ölhärtungspraktikers, daß selbst Sauerstoffgehalte von nur wenigen Zehntel Prozenten im Wasserstoff sich störend bemerkbar machen.

Der Versuch mit dem geschliffenen, also sicher regulischen Nickel widerlegt auch die mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß das katalytisch wirksame Nickel eine besondere Modifikation dieses Metalls darstelle.

Die von Willstätter erwähnte¹⁾ Beobachtung Brochets, daß reines und restlos reduziertes Nickel inaktiv sei, trifft insoweit zu, als es jedenfalls schwierig ist, aus dem chemisch reinen Nickel ohne Träger durch vollständige Reduktion einen guten Katalysator herzustellen. Es ist aber dabei leicht zu beobachten, daß das bei der Reduktion entstehende Metall trotz der verhältnismäßig niedrigen Temperatur zusammensintert, im rotierenden Reduzierapparat sogar zu zähen Kugeln zusammenballt und dadurch die notwendige große Oberflächenentwicklung verliert. Ist aber ein Träger zugegen, etwa Kieselgur, so liegt kein Bedenken vor, das Nickeloxyd zu Ende zu reduzieren. Die Kieselgur verhindert das Zusammensintern, so daß der Katalysator wirksam bleibt²⁾. Dementsprechend sind chemisch unreine, sogenannte technische Nickelpräparate für trägerfreien Katalysator vielfach geeigneter als die reinen. Die Verunreinigungen scheinen die Rolle der Kieselgur zu übernehmen und als eine Art Sperrmittel dem Zusammensintern des Metalls entgegenzuwirken. Eine ähnliche Rolle dürften die sogenannten »Aktivatoren«, wie z. B. Tonerde, spielen; ebenso die nichtreduzierten Anteile bei nicht zu Ende reduziertem reinem Oxyd.

¹⁾ B. 54, 132 [1921].

²⁾ Ch. Z. 1916, 757.

Bezüglich des Hinweises Willstätters (S. 132) auf Brochet sei bemerkt, daß dieser sich irrt, wenn er, wie es den Anschein hat, glaubt, als erster die Hydrogenierung in flüssigem Zustand und ohne Druck durchgeführt zu haben. Es sei hier nur auf das D. R. P. 141029 vom Jahre 1902 hingewiesen, welches für diese Art der Hydrogenierung bahnbrechend geworden ist.

248. Ad Grün und Th. Wirth: θ, ι -Decylensäure, eine bisher unbekannte Säure aus der Butter.

Aus d. chem. Laborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Aufig a. E.]¹⁾
(Eingegangen am 12. Mai 1922.)

Es ist eine merkwürdige, aber bisher kaum beachtete Tatsache, daß in den Fetten zwar sowohl gesättigte, als auch ungesättigte Säuren von höherem Molekulargewicht aufgefunden wurden, dagegen von Fettsäuren niedrigen Molekulargewichts bloß gesättigte, aber keine ungesättigten Verbindungen. So groß die Zahl der ungesättigten Säuren von der C_{16} - bis zur C_{22} -Reihe ist und so weit verbreitet dieselben sind, so hat man doch in keinem Fett eine Olefinsäure mit weniger als 16 Kohlenstoffatomen sicher nachweisen können. Vereinzelt Angaben, daß Säuren $C_{11}H_{20}O_2$ im amerikanischen Lorbeeröl und im Cochenillefett, Säuren $C_{12}H_{22}O_2$, $C_{14}H_{28}O_2$ und $C_{15}H_{28}O_2$ im Hefefett und in einigen Ölen enthalten seien, bedürfen der Nachprüfung; jedenfalls wurde aber bisher keine ungesättigte Säure mit einer noch geringeren Anzahl Kohlenstoffatome, als diese fraglichen Säuren aufweisen, gefunden. Der einzige vermeintliche Ausnahmefall, das angebliche Vorkommen der Tiglinsäure im Crotonöl hat sich als ein Irrtum erwiesen; diese Säure ist kein Bestandteil des Crotonöls, sondern des Crotonharzes.

Wir hatten nun die vorgefaßte Meinung, daß wenigstens Fette der einen oder der anderen Gruppe niedrige ungesättigte Säuren enthalten müßten, und daß diese Säuren trotz ihrer voraussichtlich nur geringen Menge (sonst wären sie ja nicht so lange der Beobachtung entgangen) eine gewisse Rolle spielen könnten. Sind

¹⁾ Die Untersuchung wurde im Jahre 1913 begonnen und mit längeren Unterbrechungen bis 1916 weitergeführt. Seitdem wurden die Ergebnisse nur noch analytisch überprüft und ergänzt. Für die Ausführung zahlreicher Analysen möchte ich Hrn. Fritz Schwarz, der diese Arbeit nach dem Ausscheiden meines früheren Mitarbeiters, Hrn. Dr. Wirth, übernommen hat, auch an dieser Stelle bestens danken. Grün.