

Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetyl-zucker. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

Die Verseifung (s. o.) von 0.2 g führt zum gleichen Anhydro-methylglykosid zurück. Ausbeute 0.1 g, d. i. ca. 70% d. Th. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt (157—158°) und Drehung in Wasser ($[\alpha]_D^{20} = -118^\circ$) erwiesen.

Auf analoge Weise wird aus dem Anhydro-methylglucosid in Pyridin mit Benzoylchlorid eine Dibenzoyl-Verbindung gewonnen. Die Ausbeute aus 0.2 g durch Fällen der Pyridinlösung mit etwas Wasser, Verreiben des allmählich halbfesten Öles mit wenig Alkohol und Umkrystallisieren des so fest gewordenen Produktes aus 10 ccm Alkohol beträgt 0.28 g, d. i. 64% d. Th. Die Substanz besteht aus langen Nadeln vom Schmp. 133°.

12.030 mg Sbst.: 6.880 mg AgJ (Zeisel).

$C_{21}H_{20}O_7$ (384.16). Ber. OCH_3 8.07. Gef. OCH_3 7.56.

$[\alpha]_D^{20} = -1.67^\circ \times 1.5415 / 0.0435 \times 0.5 \times 1.471 = -80.5^\circ$ (in Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = -1.32^\circ \times 1.5085 / 0.0348 \times 0.5 \times 1.471 = -77.7^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz ist durchweg etwas schwerer löslich als das Diacetyl-Derivat.

Anmerkung bei der Korrektur: Wir sind Hrn. Hickinbottom zu Dank verpflichtet für eine Probe des 3,5,6-Triacetyl- β -methyl-glucosids¹⁾); der Misch-Schmelzpunkt mit dem 2,3,6-Triacetyl- β -methyl-glucosid ergab eine erhebliche Depression: Sintern von ca. 80° an, Schmelzen bei 85—90°, und damit einen weiteren sicheren Beweis für die Verschiedenheit der beiden Substanzen.

328. Hans Tropsch und Robert Kassler: Über einige katalytische Eigenschaften des Rheniums.

[Aus d. Kohlenforschungs-Institut in Prag.]

(Eingegangen am 2. August 1930.)

Das Rhenium, das in dieselbe Gruppe des periodischen Systems wie das Mangan gehört, gleicht in manchen Eigenschaften, insbesondere was die Reduzierbarkeit seines niedrigsten Oxyds durch Wasserstoff anbelangt, dem Molybdän und auch dem Osmium. Es war daher anzunehmen, daß es wie diese Elemente befähigt ist, Reduktions- und Hydrierungsprozesse zu katalysieren. Wir haben es auf diese Eigenschaft durch einige typische katalytische Reaktionen geprüft.

Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan.

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, sind alle Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems befähigt, die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan zu katalysieren. Auch das Molybdän besitzt diese Eigenschaft und andeutungsweise das Silber. Mangan ist dagegen, in Form seines niedrigsten Oxyds angewandt, unwirksam. Später²⁾ wurde gefunden, daß ein Zusatz von Kupfer zu den Metallen der 8. Gruppe, insbesondere zum Kobalt und Eisen, deren katalytische Aktivität sehr erhöht, so daß sie schon bei niedrigen Temperaturen die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd katalysieren. Auch beim Molybdän ließ sich durch Kupferzusatz eine Steigerung seiner

1) F. Fischer, Tropsch u. Dilthey, *Brennstoff-Chemie* 6, 265 [1925].

2) F. Fischer u. Tropsch, *Brennstoff-Chemie* 7, 97 [1929].

Aktivität erzielen, jedoch nicht beim Wolfram und beim Mangan, die auch bei Zusatz von Kupfer keine Methan-Bildung herbeiführen³⁾.

Das Rhenium wurde allein und mit Zusatz von Kupfer geprüft. Als Träger diente eine im wesentlichen aus Quarzsand bestehende poröse Masse⁴⁾, von der 7 g mit einer Lösung von 0.5 g käuflichem Kaliumperhenat imprägniert wurden. Nach dem Reduzieren im Wasserstoff-Strom bei 600° wurde der Katalysator mit Wasser alkali-frei gewaschen. Der kupferhaltige Katalysator wurde in analoger Weise unter gleichzeitigem Zusatz von Kupfernitrat hergestellt; er enthielt Rhenium und Kupfer im atomaren Verhältnis 1:1. Da die Reduktion mit Wasserstoff im Vergleich zum kupferfreien Katalysator schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen eintrat, wurde diese bei 400° vorgenommen. Die Katalysatoren wurden in einer Schichtlänge von 7 cm in Jenaer Glasröhren von 14 mm lichter Weite mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen geprüft. Die Gasströmungsgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 1 l/Stde. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 angeführt.

Tafel 1.

Katalysator	Ausgangs-Gas CO:H ₂	Vers.-Temp.	Vol.-Kontr. %	Zusammensetzg. d. Reaktions-Gases in Vol.-%						
				CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
Re	1:4.8	350°	11	—	0.1	13.6	77.4	4.8	0.8	3.3
Re	1:4.8	400°	36	2.1	0.2	4.3	70.0	18.7	0.3	4.4
Re + Cu	1:4.8	350°	32	7.3	—	4.3	69.7	14.3	—	4.4
Re + Cu	1:3.0	400°	46	11.3	—	1.3	51.1	31.8	0.2	4.3

Der kupfer-freie Katalysator verlor rasch seine Aktivität, die jedoch durch Regenerieren des Kontaktes mit Wasserstoff bei 400° wieder hergestellt werden konnte. Der kupfer-haltige Rhenium-Katalysator war dagegen auch nach 20 Stdn. noch vollständig aktiv. Bei der katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan besitzt das Rhenium etwa die gleiche Wirksamkeit wie das Osmium, das nach Fischer, Tropsch und Dilthey⁵⁾ von allen wirksamen Metallen an 6. Stelle steht.

Kohlenoxyd-Zerfall.

Reines Kohlenoxyd wurde bei 470° über den oben beschriebenen Rhenium-Kupfer-Katalysator geleitet. Es wurde eine Volumkontraktion von 50% beobachtet, so daß ein quantitativer Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohlenstoff eingetreten sein mußte. Das Reaktionsgas enthielt große Mengen Kohlensäure. Nach kurzer Zeit hörte jedoch die Reaktion vollständig auf. Der Katalysator, der äußerlich keine Veränderung zeigte, gab beim Behandeln mit Sauerstoff 41 ccm Kohlensäure. Ein Teil des Rheniums verflüchtigte sich dabei als Oxyd. Die Reaktion geht somit nur bis zur Bildung eines Rheniumcarbids, ein weiterer Kohlenoxyd-Zerfall wie beim Eisen oder Nickel konnte nicht beobachtet werden. Bei einem anderen Versuch wurde festgestellt, daß der carburierte Katalysator nach vorsichtiger Behandlung mit Luft wiederum zur Carbid-Bildung befähigt ist.

³⁾ Unveröffentlichte Versuche.

⁴⁾ Von der Schumacherschen Fabrik in Stuttgart.

⁵⁾ l. c.

Hydrierung von Äthylen.

Über den kupfer-freien Rhenium-Katalysator wurde ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.84 l/Stde. geleitet. Bei 230° trat eine Volumkontraktion von 14.2% ein, die bei 300° auf 21.4% anstieg und bald wieder auf 14.2% herabsank. Bei letzterer Temperatur und einer durchschnittlichen Volumkontraktion von 16% veränderte sich das Gas folgendermaßen:

Tafel 2.

	Volumprozent				
	C ₂ H ₄	O ₂	H ₂	C ₂ H ₆	N ₂
Ausgangs-Gas ...	42.7	1.2	51.2	—	4.9
Reaktions-Gas ..	30.8	0.8	41.7	19.3	7.4

Das Rhenium ist somit befähigt, die Hydrierung der Äthylen-Doppelbindung zu katalysieren.

329. B. Goßner und Th. Bäuerlein:
Über wasserhaltige schwefelsaure Salze dreier Metalle.

(Eingegangen am 29. Juli 1930.)

Das Mineral Voltait vertritt eine besondere Art von kompliziert zusammengesetzten Sulfaten. Es enthält neben Wasser gleichzeitig drei, in der Wertigkeit verschiedene Metalle, nämlich Eisen in der Ferri- und in der Ferro-Form und Kalium. Die zugrunde liegende molekulare Einheit muß außergewöhnlich groß sein. Wir haben versucht, ein Bild von ihr zu gewinnen, und die Zusammensetzung in der Form $2(\text{SO}_4)_3\text{KH}_5$, $3(\text{Fe,Al})\text{O}_3\text{H}_3$, $4\text{SO}_4\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ dargestellt¹⁾. Mit diesem formelmäßigem Bild des stofflichen Bestandes ist keine Aussage bezüglich der chemischen Konstitution beabsichtigt; es ist nur gewählt, weil es eine einfachste Möglichkeit gibt, die Zusammensetzung auszudrücken. Als wesentlicher Bestandteil der Formel sei das Verhältnis $\text{SO}_3:\text{FeO}:\text{K}_2\text{O} = 10:4:1$ hervorgehoben, während anderseits $\text{SO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10:1\frac{1}{2}$ ist.

R. Scharizer²⁾ hat früher die Zusammensetzung in anderer Weise dargestellt. Sie wird auf die Formel $(\text{SO}_4)_6 \overset{\text{III}}{\text{Fe}}_2 \overset{\text{II}}{\text{R}}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ (mit $\text{R} = \text{Fe, K}_2$) gebracht. Es sei das Verhältnis $\text{SO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6:1$, bzw. $10:1\frac{2}{3}$ besonders genannt.

Wir haben jetzt nahezu ein Dutzend analog zusammengesetzter Sulfate dargestellt, worin FeO durch MnO, CoO, MgO, ZnO und selbst durch CdO und dann K₂O durch (NH₄)₂O, Rb₂O, Tl₂O ersetzt ist. Die Komponente Fe₂O₃ bleibt unverändert. Von dieser ist ein kleiner Teil, im Höchstfalle etwa ein Drittel, durch Al₂O₃ ersetzt. Bisher ist es nur in einem einzelnen Falle gelungen, eine Verbindung ohne Gehalt an Tonerde herzustellen. Dagegen erhält man die Al₂O₃-haltigen Sulfate auf recht einfache Weise in guten

¹⁾ B. Goßner u. M. Arm, Ztschr. Krystallogr. **72**, 208 [1929].

²⁾ Ztschr. Krystallogr. **54**, 130 [1915].