

Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen I

Von

ANTON KAILAN und HENRIETTE CHARLOTTE HARDT

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1931)

I. Einleitung¹.

Die katalytische Anlagerung von Wasserstoff an Äthylen-doppelbindungen, Hydrierung im engeren Sinne genannt, wurde schon vielfach als experimentelle Grundlage für die noch immer nicht einwandfreien Aufklärungsversuche des Mechanismus der Katalyse im heterogenen System² verwendet. Leider konnten auch aus den folgenden Versuchsergebnissen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalysierten Hydrierungen keine sicheren Schlüsse gezogen werden, da die möglichen Fehler so groß sind, daß die Abweichungen der einzelnen Versuchsgattungen voneinander meist noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Im Anschluß an die gleichfalls im hiesigen Institut ausgeführten, aber noch nicht veröffentlichten Arbeiten von JOSEF KOHBERGER, OTTO STÜBER und SALOMON BARAK sollten durch die vorliegenden in einer im wesentlichen gleichen Versuchsanordnung ausgeführten Messungen die Hydrierungsgeschwindigkeiten der Zimtsäure und einiger ihrer Ester ermittelt werden. Weiters wurden Versuche angestellt über die Beeinflussung der Hydrierungsgeschwindigkeit durch die Temperatur, bei der der Katalysator reduziert worden

¹ Der Experimentelle Teil und die Literaturzusammenstellung wurden von Frl. HARDT allein ausgeführt.

² Vgl. die Arbeiten von: P. SABATIER, W. N. IPATIEW, U. LIETZ, Chem. Centr. 1924 (II), S. 1554; J. prakt. Chem. 108, S. 56—60; E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITSCH, Chem. Centr. 1920, (II), S. 649; Proc. Royal Soc. London, Serie A, 96, 1919, S. 137—146; LEBEDEV, Chem. Centr. 1926 (I), S. 1131, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 56, S. 265 bis 324, und die zusammenfassenden Vorträge auf der Bunsentagung in Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 535—567, von M. BODENSTEIN, H. R. KRUYT, H. S. TAYLOR, M. VOLMER, M. POLANYI, A. SMEKAL, außerdem die umfangreiche Literaturangabe von W. FRANKENBURGER und F. DURR zur Abhandlung „Über Katalyse“ in Ullmann, Encycl. techn. Chem. VI, S. 436.

war, und durch das Verhältnis zwischen der Menge des letzteren und der Menge der zu hydrierenden Substanz. Schließlich werden noch einzelne Versuche, die auf gelegentlichen Beobachtungen fußen, wegen ihres charakteristischen Verlaufes mitgeteilt.

II. Versuchsanordnung.

Als Katalysator gelangte vorwiegend metallisches, auf Kieselgur niedergeschlagenes Nickel zur Anwendung. Als Bezugssubstanz für die Hydrierungen wurde frisch destillierte Ölsäure („purissimum Merck“) verwendet.

Die ursprünglich der von R. THOMAS³ benutzten möglichst genau nachgebildete Versuchsanordnung hat im Laufe der Zeit mannigfache Umänderungen und Verbesserungen erfahren.

Wie aus Fig. 1 (bzw. 3) einer schematischen Darstellung hervorgeht, besteht sie aus folgenden Teilen:

1. Der Schüttelbirne (dem Reaktionsgefäß), die sich in einem auf einer Schüttelmaschine montierten elektrischen Ofen befindet.
2. Dem zur Hälfte mit Paraffin gefüllten Meßgefäß für den Wasserstoff.
3. Dem Manometer.
4. Einem Chlorkalziumrohre zum Trocknen des Wasserstoffes.

Diese Bestandteile der Apparatur sind durch Hähne und einen Vakuumschlauch untereinander, über das Manometer mit einer Wasserstrahlpumpe und über die Meßburette mit dem Wasserstoffbehälter verbunden. Die Apparatur wird vorher vollkommen evakuiert und hierauf mit Wasserstoff gefüllt. Zur Prüfung auf Dichtigkeit wurde je einige Tage auf 10 mm evakuiert und dann wieder ein Überdruck von einer halben Atmosphäre hergestellt. Bei der durch Absperrung der Hähne ermöglichten streckenweisen Überprüfung ergab sich, daß der Teil mit dem Chlorkalziumrohr nicht ganz dicht gemacht werden konnte, doch betrug die Druckänderung innerhalb eines Tages nur wenige Millimeter. Außerdem wurde von Zeit zu Zeit ein Blindversuch mit einer Reaktionsbirne ohne Versuchssubstanz gemacht. Diese Birne war mit Wasserstoff gefüllt und wurde durch zwei Stunden, unter normalen Bedingungen erhitzt, geschüttelt. Der Diffusionsverlust betrug dabei 5 mm, was bei den Totalhydrierungen, die sich auf mehrere Stunden erstreckten, berücksichtigt wurde. (War die Apparatur längere Zeit unbenutzt, so wurde die Füllung und Evakuierung öfters wiederholt.) Wird gefüllt oder evakuiert, so sind alle Hähne mit Ausnahme von I geöffnet. Zur Durchführung einer Messung wird nun in die Reaktionsbirne die gewünschte Katalysator- und Hydrierungssubstanzmenge eingewogen,

³ Journ. Soc. Chem. Ind. London, 39 T, 1920, S. 10.

der Hals des Gefäßes außen mit Glycerin betropft und in den Vakuumschlauch geschoben. Hierauf wird evakuiert. Sobald die Manometerflasche, die zur genaueren Ermittlung geringer Drucke zwischen Manometer und Wasserstrahlpumpe geschaltet wurde, 10 mm zeigt, wird Hahn *V* geschlossen und das Schüttelgefäß in den auf 180—200° C erhitzten, auf der Schüttelmaschine montierten elektrischen Ofen eingeführt. Wenn das in diesen eingelassene Thermometer wieder 180—200° C zeigt, wird Hahn *V*

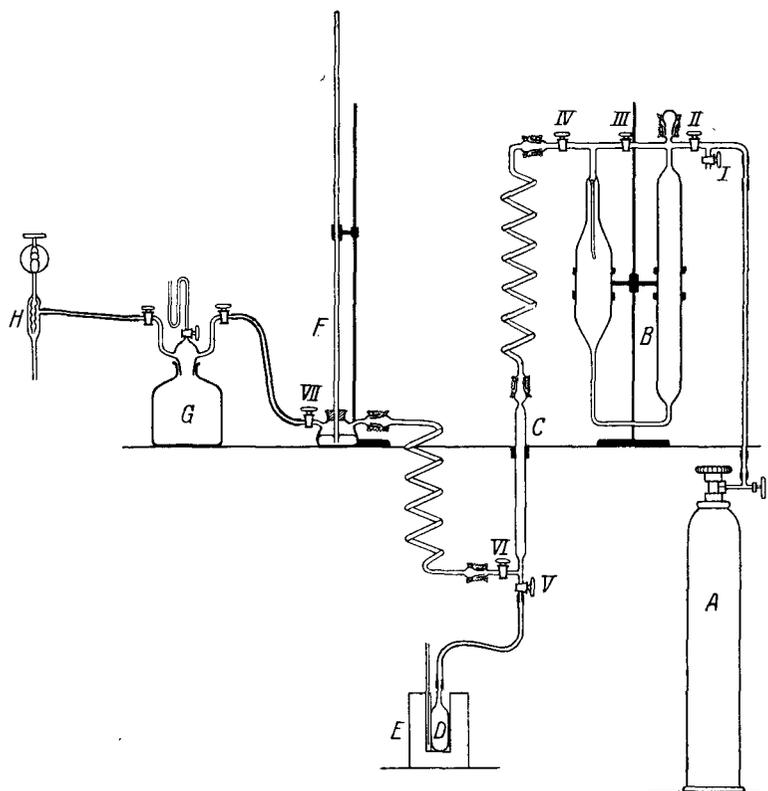


Fig. 1. Hydrierungsapparat.

A = Wasserstoffbehälter, *B* = Meßbürette, *C* = Chlorkalziumrohr, *D* = Reaktionsgefäß (montiert auf der Schüttelmaschine), *E* = Widerstandsofen, *F* = Manometer, *G* = Manometerflasche, *H* = Wasserstrahlpumpe.

geöffnet und bei geschlossenen Hähnen *I* und *VII* die Apparatur samt dem Reaktionsgefäße mit Wasserstoff gefüllt, auf den erwünschten Druck, 760 mm Hg, eingestellt, Hähne *II* und *III* werden geschlossen und die Schüttelmaschine in Bewegung gesetzt (zirka 190—210 Touren pro Minute). Dieser Zeitpunkt wird als Beginn der Hydrierung angesehen, und von da an werden alle fünf Minuten Ablesungen gemacht. Die Temperatur des zu absorbierenden Wasserstoffes konnte durch ein im erweiterten Schenkel

des Meßgefäßes eingeschmolzenes Thermometer stets kontrolliert werden. Anfangs wurde die Birne während der Zeit, die zum Temperatúrausgleich im Ofen bestimmt ist, immer einige Minuten geschüttelt, um eine Mischung des Katalysators mit der Substanz zu erreichen; später wurde aber davon abgesehen, weil durch das Evakuieren schon eine innige Mischung des Katalysators mit der Hydrierungssubstanz erreicht wird und einem Sedimentieren von Katalysatorpartikeln durch ein kurzes Schütteln nicht vorgebeugt werden kann. Verbraucht nun die Versuchssubstanz Wasserstoff, so wird nach Sperrung des Hahnes *III* das als Sperrflüssigkeit dienende Paraffin von dem rechten Schenkel der Meßbürette in den linken nachgesaugt. Durch dieses Aufziehen von Paraffin wird der Druck auch im rechten Schenkel vermindert und es wird daher in kurzen Abständen Wasserstoff aus der Bombe durch den Hahn *II* nachgelassen, so daß die Druckangabe am Manometer nur innerhalb 10 *mm* schwankt. Wenn nun die Wasserstoffabsorption so weit vorgeschritten ist, daß die Sperrflüssigkeit aus dem Meßbereich im rechten Schenkel abgesaugt ist, muß der Versuch unterbrochen werden, um einen Ausgleich herzustellen. Es wird deshalb Hahn *V* geschlossen und Hahn *III* geöffnet. Das Paraffin stellt sich wieder in den beiden Schenkeln in gleicher Höhe ein und Wasserstoff von gleichem, aber zirka 25 *mm* höherem Drucke füllt die ganze Apparatur. Wegen des Unterschiedes der spezifischen Gewichte des Paraffins und des Wasserstoffes mußte nämlich zum Halten der Paraffinsäule im rechten Schenkel ein größerer Druck herrschen. Durch Öffnen des Hahnes *III* wird der Überdruck auf die ganze Apparatur verteilt mit Ausnahme des Reaktionsgefäßes, das durch Hahn *V* abgeschlossen ist. Da zur Weiterhydrierung aber ein Überdruck unstatthaft ist, wird durch Öffnen des Hahnes *I* wieder auf 760 *mm* Hg eingestellt. Diese Sperrflüssigkeits- und Druckausgleichung dauert zirka 5 Minuten. Während dieser Zeit bleibt das Reaktionsgefäß im elektrischen Ofen und wird, wenn Gefahr besteht, daß die Temperatur wegen der wechselnden Beanspruchung des Stromnetzes im Hause etwa stark ansteigt, auch während dieser Unterbrechungsperiode geschüttelt. Diese Unterbrechung während der Hydrierung ist eine Fehlerquelle, denn durch Abschließung des Hahnes *V* wird auch die Wasserstoffzufuhr unterbrochen, so daß der Druck abnimmt, da der im Reaktionsgefäß und im Zuführungsschlauch vorhandene Wasserstoff teilweise absorbiert wird; außerdem wird das unmittelbar nachher absorbierte Gas unter einem niedrigeren Druck aufgenommen⁴. Es wurde aber dennoch dieser Weg vorgezogen und Hahn *V* abgesperrt, weil bei der Ausgleichung der Sperrflüssigkeit und des Wasserstoffdruckes sich dieser im ganzen System geändert hätte und der während der Zeit, die zu dieser Handhabung notwendig ist, absorbierte Wasserstoff nicht hätte gemessen werden können, bei Abstellung der Schüttelmaschine aber nur eine oberflächliche Hydrierung stattgefunden hätte. Eine solche Vergrößerung des Meßgefäßes, daß der darin enthaltene Wasserstoff für die gesamte eingewogene Menge des Versuchskörpers genügt hätte, war undurchführbar.

⁴ IPATIEW hat in seinen zahlreichen Arbeiten nicht mit konstantem Druck gearbeitet. Über Hydrierungen unter konstantem Druck sind in der Literatur keine speziellen Angaben zu finden.

III. Die Darstellung des Katalysators und seine Eigenschaften.

Die Wirksamkeit des Katalysators ist in hohem Grade von der Art seiner Darstellung abhängig⁵. Deshalb wurde vielfach auf Erfahrungen aus den vorhergegangenen Arbeiten zurückgegriffen. Die Darstellung war nach verschiedenen anderweitigen Versuchen meist folgende: Eine auf dem Wasserbad erwärmte wässrige Lösung von Nickelnitrat ($\text{Ni}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wurde mit einer siedenden ver-

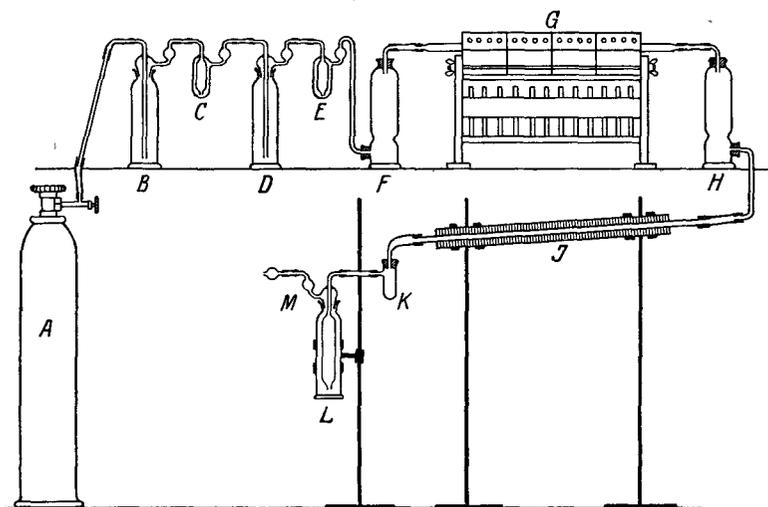


Fig. 2. Reduktionsapparatur.

A = Wasserstoffbehälter, *B* = Waschflasche mit KMnO_4 -Lösung, *C* und *E* = Leere Gefäße, *D* = Waschflasche mit AgNO_3 -Lösung, *F* und *H* = Trockentürme mit Chlorkalzium, *G* = Hartglasrohr mit Cu -Spänen im Verbrennungsofen, *J* = Hartglasrohr mit Reduktionsgut im elektrischen Heizmantel, *K* = Sammelgefäß für das abgetrennte Wasser, *L* = Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, *M* = Chlorkalziumrohr.

dünnten Natriumhydroxydlösung ausgefällt und der Niederschlag mit heißem destilliertem Wasser so lange dekantiert, bis die Probe auf NO_3 ' negativ ausfiel und das Waschwasser gegen Lackmuspapier

⁵ Besonders betont bei C. KELBER, Ber. D. ch. G., 1916, 49, S. 55; Chem. Centr. 1916 (I), S. 1816; U. LIETZ, Chem. Centr. 1924 (II), S. 1554, J. prakt. Chem. 108, S. 52—60, P. SABATIER, „Die Katalyse in der organischen Chemie“. A. MITTASCH, Z. physikal. Chem. 40, 1902 (I), S. 36; J. A. ALMQUIST und E. D. CRITTFENDEN, Ind. Engin. Chem. 18, 1926, S. 1307.

neutral war. Darauf wurden unter sorgfältigem Rühren auf einen Gewichtsteil Nickelmetall vier Gewichtsteile Kieselsgur zugesetzt. Der

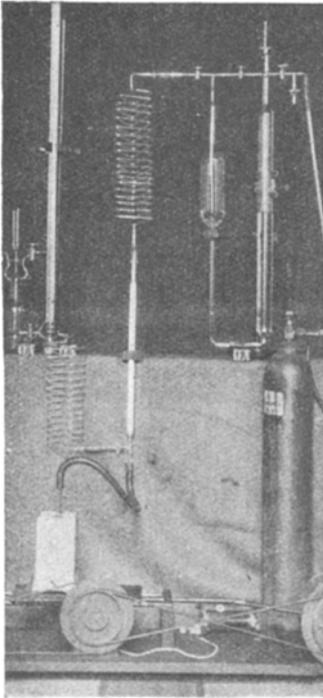


Fig. 3.

gut gewaschene Niederschlag wurde (meist 10—15 Stunden) bei 120°—130° C getrocknet⁶, dann in einer Achatschale fein verrieben, nochmals zur Erzielung einer besseren Mischung in heißem destilliertem Wasser aufgeschwemmt und wieder abfiltriert und getrocknet. Nach abermaligem Verreiben in der Achatschale wurde zur Kontrolle gewogen.

Die Reduktion erfolgte in einem Verbrennungsrohre, das in einem elektrischen Widerstandsofen eingeschlossen war. Fig. 2 (bzw. 4). Aus einer Bombe wurde Elektrolytwasserstoff durch mit Kaliumpermanganat- und Silbernitratlösungen beschickte, zur Verhütung des Übersteigens der Waschflüssigkeiten bei etwaigem Gegendruck durch leere Gefäße voneinander getrennte Waschflaschen geleitet, darauf durch einen Trockenturm mit Chlorkalzium, durch ein in einem kleinen Verbrennungsofen ein-

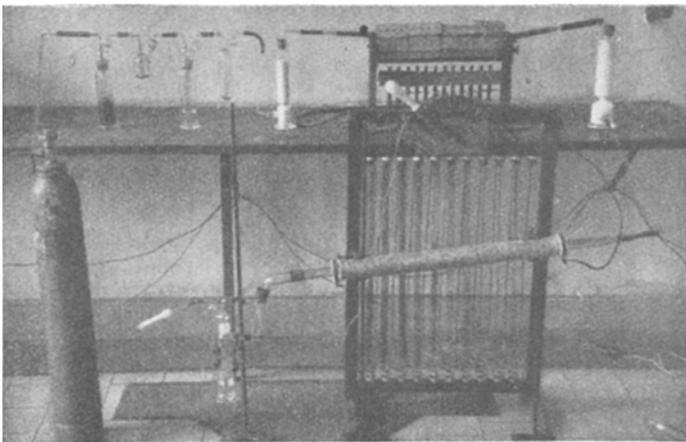


Fig. 4.

⁶ Die Trocknung erfolgte im Trockenschrank, nicht im hohen Vakuum, wie U. LIETZ, Chem. Centr. 1924 (II), S. 1554, angibt.

gelegtes Hartglasrohr über zur Rotglut erhitzte Kupferspäne und durch einen mit Kaliumhydroxydstückchen beschickten Trockenturm in das Reduktionsrohr. Das Gemenge Nickeloxyd und Trägersubstanz (Kieselgur) wurde so in das Verbrennungsrohr eingeführt, daß es in einer lockeren Schicht zwischen zwei Glaswollepfropfen ca. 10 mm von den beiden Enden des elektrischen Heizmantels lag. An das Reduktionsrohr schlossen sich ein Auffanggefäß für das bei der Reduktion gebildete Wasser, eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Chlorkalziumrohr. Unter ständigem Durchleiten eines mäßigen Wasserstoffstroms wurde die Temperatur allmählich bis zur gewünschten Höhe gesteigert und dann über Nacht (meist 15—16 Stunden so belassen. Das Erkalten des Reduktionsgutes erfolgte im Wasserstoffstrom. Einige Male wurde nach dem Erkalten Kohlensäure aus einem Kippapparat durchgeleitet, doch war der Katalysator dann immer unwirksam, da, wie Untersuchungen ergaben, in der verwendeten Kohlensäure Spuren von Schwefelwasserstoff waren. Die Versuche wurden mit reiner⁷ Kohlensäure nicht wiederholt, weil der Katalysator, im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, im Schlifflglas⁸ in einem mit Chlorkalzium (nicht mit Schwefelsäure) gefüllten Exsikkator verwahrt, monatelang seine Wirksamkeit behält.

Das Wichtigste bei der Darstellung des Katalysators ist, eine möglichst gleichmäßige, feine Oberfläche herzustellen, was durch sorgfältiges Verreiben in der Achatschale nur annähernd erreicht werden kann. Die mikroskopischen Untersuchungen des Katalysators zeigen durchwegs große Unterschiede der Korngrößen. Es ist jedoch dieses Darstellungsverfahren schwer zu verbessern, denn kolloidales, im elektrischen Flammenbogen erzeugtes Nickel, ist als Katalysator unwirksam⁹. Es wurden aber auch oftmals Katalysatoren von sehr geringer oder gar keiner Wirksamkeit erhalten, obwohl die Darstellungsweise genau eingehalten worden ist.

Die mangelhafte Wirksamkeit eines Katalysators kann sich wie folgt zeigen:

1. Eine Portion des Katalysators versagt vollkommen oder

⁷ Nach P. SABATIER, U. LIETZ und BROCHET vergiftet reine Kohlensäure den Katalysator nicht.

⁸ C. KELBER verwahrt auch seine Katalysatoren in Glasstopfengläsern, ohne indifferente Gase zuzufüllen. Ber. D. ch. G. 49, 1916, S. 55; Chem. Centr. 1916 (I), S. 1916.

⁹ J. THOMAS, Chem. Centr. 1923 (II), S. 794.

entwickelt nur eine sehr geringe Aktivität, die nicht gesteigert werden kann. Es müssen sich dann in dieser Portion entweder keine oder nur sehr wenige „aktive Stellen“¹⁰ befunden haben oder es muß Vergiftung eingetreten sein, oder aber die Hydrierungssubstanz selbst beeinflußt den Katalysator nachteilig¹¹. (Beispiele solcher Art werden nicht veröffentlicht.)

2. Der Katalysator wirkt anfangs sehr schwach; nach Evakuierung der Apparatur und frischer Füllung mit Wasserstoff ist der Reaktionsverlauf aber ein normaler; vielleicht wirkt hier eine Überladung des Katalysators mit Wasserstoff¹² (Tabelle 96, 98--100.)

3. Alterungserscheinungen des Katalysators; nach etwa vier bis fünf Monaten läßt die Aktivität innerhalb kurzer Zeit fast bis zur vollkommenen Unwirksamkeit nach. Evakuierung und Frischfüllung bewirken nur eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die rasch absinkt. Wird ein solcher Katalysator wieder im Wasserstoff-

¹⁰ H. CONSTABLE, Proc. Royal Soc. London (A) 107, 1925, S. 270 bis 279, spricht von der Möglichkeit, daß besondere „Aktivität“ den Atomen zukomme, die bestimmten, aber selten vorkommenden Kristallgitter-Netzebenen der Oberfläche angehören. H. S. TAYLOR, Journ. amer. Chem. Soc. 27, 1925, S. 1235, schreibt die Aktivität solchen Atomen zu, die exponiert aus den Kristallgitterebenen der Oberfläche herausragen. O. SCHMIDT, Z. physikal. Chem. 118, 1925, S. 193, entwickelt eine im wesentlichen gleiche Anschauung. J. LANGMUIR, Journ. Amer. Soc. 40, 1918, S. 1361, Chem. Centr. 1917 (II), S. 2, sagt: „Schichten von Molekeln werden an der Oberfläche des Katalysators absorbiert, diese Schichten verhalten sich spezifisch und daraus resultieren die typisch chemischen Wirkungen am Katalysator.“ E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITSCH, Proc. Royal Soc. London (A) 108, 1925, S. 111, glauben, daß bei den für Hydrierungen verwendeten Nickelkontakten „freie Atome“ wirksam sind; es sollen dies vom Grundmaterial sich lösende Einzelatome sein, die sich katalytisch betätigen.

¹¹ Nach UBBELOHDE und H. SCHÖNFELD (Chem. Centr. 1931 (I), S. 2694) und UBBELOHDE (Z. ang. Chem. 44, 1931, S. 184) ist die Verlangsamung der Katalyse bei der Härtung von in der Natur vorkommenden fetten Ölen (also von Gemengen) auf eine im Öl selbst mit fortschreitender Wasserstoffanlagerung eintretende Änderung zurückzuführen und tritt bei einer für jedes Öl charakteristischen, von der Katalysatormenge abhängigen Jodzahl, ein. Sie wird durch die Annahme erklärt, daß bei Beginn der Hydrierung leichter zugängliche Lückenbindungen vom Wasserstoff angegriffen werden. Die Erklärung versagt natürlich bei chemisch reiner Ölsäure, wo die Verlangsamung gleichfalls beobachtet wurde.

¹² G. KAB, Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 224; H. WÖBLING, Die Hydrierung mit besonderer Berücksichtigung der Brennstoffe und ihrer Destillationsprodukte (aus Kohle, Koks und Teer, Bd. 8 von J. Gwosdz, 1926, S. 93).

strom erhitzt, also gleich behandelt wie bei der Reduktion, so kann seine Aktivität nicht mehr auf ihren früheren Wert gesteigert werden, wohl aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlaufe der Reaktion annähernd konstant. (Tabelle 92—95.) Die Alterungserscheinung des Katalysators dürfte auf einer strukturellen Veränderung des Nickels beruhen, die dann wohl röntgenographisch nachweisbar sein müßte.

Weiters aber kann die Unregelmäßigkeit der Reaktion auch zum Teil in den Transportverhältnissen der reagierenden Substanzen zum Katalysator liegen. Die Diffusion des Wasserstoffgases durch die Flüssigkeit mag ebenso Hemmungen¹³ erleiden, wie die Absorption und Desorption am Katalysator und somit wird die Konzentration der reagierenden Bestandteile an den Grenzflächen bzw. an oder in der Oberfläche des Katalysators eine wechselnde sein.

Wenngleich es sich hier um eine Reaktion im heterogenen System handelt, wurde doch — bei möglichst konstant gehaltener Schüttelgeschwindigkeit — versucht, zum besseren Vergleiche der Messungsergebnisse, monomolekulare Konstanten zu berechnen, die allerdings mit wenigen Ausnahmen stetig und namentlich zu Versuchsbeginn rasch abnehmen.

Der nach obiger Angabe bereitete Katalysator ist ein Mehrstoffkatalysator, d. h. seine oxydische Trägersubstanz vermag die Hydrierungsgeschwindigkeit zu beeinflussen, u. zw. in weit höherem Maße als einem bloß additiven Verhältnisse entsprechen würde. Die Messungen mit Nickelkatalysator ohne Trägersubstanz ergeben sehr schlechte Hydrierungserfolge. (Tab. 101 u. 102.) Die vorliegenden Versuche scheinen eher dafür zu sprechen, daß die Steigerung der Aktivität durch die Anwendung einer Trägersubstanz nach R. WILLSTÄTTER¹⁴, W. FRANKENBURGER¹⁵, F. HABER¹⁶ und H. S. TAYLOR¹⁷ auf rein physikalische Momente zurückzuführen ist, als daß nach WÖBLING¹⁸ die günstige Wirkung der sauerstoffhaltigen Katalysatorträger vom chemischen Standpunkt durch die Annahme, daß die

¹³ Die Schüttelgeschwindigkeit schwankte zwischen 190—210 Doppelschlägen pro Minute; außerdem waren die Mischungsverhältnisse bei größerer Katalysatormenge unzulänglich.

¹⁴ Lebensvorgänge und techn. Methoden 17, 1929.

¹⁵ ULLMANN, Encycl. d. techn. Chem. 2. Aufl. (I), S. 384.

¹⁶ Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 534.

¹⁷ H. S. TAYLOR, Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 542.

¹⁸ WÖBLING, Die Hydrierung, S. 93, aus „Kohle, Koks und Teer“ von J. GWOSDZ, Halle 1926.

Hemmungserscheinung bei der Hydrierung durch die selbsttätige Unschädlichmachung des überflüssigen Wasserstoffes durch Verbindung mit Sauerstoff aufgehoben werde, zu erklären ist. Denn dann wäre mit steigender Katalysatormenge auch ein erhöhter Wasserstoffverbrauch und somit eine Vergrößerung der „Konstanten“ zu erwarten gewesen, wovon aber von 0.1 g Katalysator aufwärts nichts beobachtet wurde.

IV. Die Versuche mit Ölsäure.

Zur Kontrolle der Aktivität der einzelnen Katalysatoren und auch zur Ausführung einiger Versuchsreihen zur Untersuchung der Eigenschaften des Nickel-Kieselgur-Katalysators an sich wurde Ölsäure, Marke „Merk purissimum, garantiert frei von Linolsäure“, verwendet. Sie wurde vor dem Gebrauch im Wasserstoffstrom rektifiziert. (Sdp. 218—223° bei 10 mm Druck.) Stark gelb gewordene Ölsäure konnte so wieder als hellgrün-gelbliche Flüssigkeit gewonnen werden. Zur Vermeidung der Verunreinigung durch angebrannte Gummistopfen wurde aus einem Claisenkolben mit eingeschliffener Kapillare destilliert, in dessen einen verengten Hals das Thermometer mit einem Vakuumschlauch, der eine Korkscheibe als Abschluß trug, eingesetzt war.

V. Die Versuche mit Zimtsäure.

Bei den Zimtsäuremessungen ergaben sich Schwierigkeiten. Da diese Säure leicht sublimiert, mußte das Meßgefäß sehr vorsichtig evakuiert werden. Wegen des Erstarrens der Säure außerhalb des Reaktionsofens durfte die Reaktionsbirne nicht sofort in den Hals ausgezogen werden, sondern sie verengte sich nur allmählich bis zu der in den Vakuumschlauch eingeführten Olive. Diese Gestalt des Reaktionsgefäßes war die zweckmäßigste, denn solche mit Kugel- oder Birnenaufsätzen zersplitterten bei der hohen Tourenzahl. Trotz vorsichtiger Behandlung setzte sich aber während der durchschnittlichen Versuchsdauer von 2 Stunden immer ein Ring von fester Zimtsäure (und Hydrozimtsäure) in dem aus dem Ofen herausragenden Teile des Reaktionsgefäßes ab und ging somit für die Hydrierung verloren. Die Schwankungen in diesen Versuchsreihen sind sehr groß, wie aus den Tabellen 1—8 zu ersehen ist, trotzdem, wie aus hier nicht mitgeteilten Versuchen mit Ölsäure hervorgeht, stets mit Katalysatoren von gleicher Aktivität gearbeitet wurde.

Die Zimtsäure wurde als „reinst“ von der Heilmittelstelle bezogen; ihr Schmelzpunkt betrug 134°. Anfangs wurde sie aus Wasser

umkristallisiert, davon wurde aber später abgesehen. Die Mittelwerte der Tabellen 1—8 betragen:

Tabelle	G_m ¹⁹	$k_m \cdot 10^5$ ¹⁹
1	13·25	354 (479)
2	11·09	335 (484)
3	12·72	332 (431)
4	5·71	161 (254)
5	20·01	553 (652)
6	11·78	238 (308)
7	13·89	300 (325)
8	7·20	192 (314)
Mittel	11·95	308 (406)

VI. Die Versuche mit Estern der Zimtsäure.

Der Methyl-, Äthyl- und Benzylester wurden von Kahlbaum bezogen, der *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und Phenylester aber selbst hergestellt, u. zw. die beiden ersteren durch mehrstündiges Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff ²⁰ in das erhitzte Säure-Alkohol-Gemisch. Der Phenylester wurde nach einer Vorschrift von R. ANSCHÜTZ ²¹ aus Zimtsäurechlorid ²² und Phenol gewonnen. Die Schmelz- und Siedepunkte sowie die Jodzahlen sind in den einzelnen Tabellen angegeben.

Wie aus den Tabellen 9—34 und der weiter unten gegebenen Zusammenstellung der Hauptmittel aus den Einzelmittelwerten zu ersehen ist, wäre die Hydrierungsgeschwindigkeit des Äthylesters die kleinste und die des Benzylesters die größte und ebenso wie die des *n*-Propyl- und des Phenylesters auch größer als die der Zimtsäure selbst. Doch können die errechneten Mittelwerte kein Bild ²³ von dem Verlauf der Addition geben. Die Durchschnittszahlen der einzelnen Esterhydrierungen stimmen auch untereinander so schlecht, daß ein Vergleich

¹⁹ G_m , Hydr.- t_m^0 und k_m sind die arithmetischen Mittel der pro Minute addierten Kubikzentimeter, der Hydrierungstemperaturen und der monomolekularen Konstanten, vergl. S. 337; die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die nach 10 bis einschließlich 30 Minuten erhaltenen Werte.

²⁰ E. FISCHER und A. SPEIER, Ber. D. ch. G. 28, 1905, S. 3252, und die allgemeine Angabe für Zimtsäureester, R. ANSCHÜTZ und L. KINNICUTT, Ber. D. ch. G. 11, 1887, S. 1220.

²¹ R. ANSCHÜTZ, Ber. D. ch. G. 18, 1885, S. 1945.

²² C. LIEBERMANN, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 3372.

²³ Ähnliches bei W. N. IPATIEW, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 2961, der die maximale Druckzuwachsbeschleunigung als Charakteristikum für den Verlauf der Zersetzungskatalyse angibt.

kaum durchführbar ist, so daß sich ein etwaiger Einfluß der Konstitution der einzelnen Ester auf die Additions-geschwindigkeit wegen dieser starken Schwankungen der Messungsergebnisse nicht mit Sicherheit nachweisen läßt. Der Dampfdruck der Hydrierungssubstanzen wurde nirgends berücksichtigt und ist auch meist nicht bekannt.

Die Mittelwerte aus den einzelnen Esterhydrierungen sind:

Zimtsäuremethylester:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
9	4.43	158 (269)
10	11.00	354 (582)
11	4.04	173 (323)
12	3.31	126 (236)
13	2.52	96 (173)
Mittel	5.06	181 (317)

Zimtsäureäthylester:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
14	4.10	158 (275)
15	5.50	181 (288)
16	2.24	78 (132)
17	2.56	120 (218)
Mittel	3.60	134 (228)

Zimtsäure- <i>n</i> -propylester:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
18	9.00	370 (596)
19	17.15	881 (1213)
20	8.12	302 (483)
21	10.54	416 (615)
22	9.34	308 (437)
Mittel	10.83	455 (669)

Zimtsäure- <i>n</i> -butylester:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
23	5.66	198 (287)
24	5.25	175 (232)
25	5.33	125 (132)
26	2.08	56 (78)
Mittel	4.58	138 (182)

Zimtsäurebenzylester:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
27	6.39	433 (708)
28	13.68	740 (884)
29	10.89	631 (902)
30	8.32	490 (808)
Mittel	9.82	573 (825)

Zimtsäurephenylester:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
31	9.15	444 (628)
32	7.62	316 (362)
33	7.29	365 (579)
34	11.05	416 (453)
Mittel	8.77	385 (505)

Ester	Methyl-	Äthyl-	<i>n</i> -Propyl-	<i>n</i> -Butyl-	Phenyl-	Benzyl-	(Säure)
$k_m \cdot 10^5$	{ 181	134	455	138	385	573	308
	{ (317)	(228)	(669)	(182)	(505)	(825)	(406)

Ob bei diesen Hydrierungen der Benzolkern der beiden zyklischen Alkohole angegriffen wurde und ob der Benzolkern der Zimtsäure selbst unberührt blieb, wurde nicht untersucht. Jedenfalls steht fest, daß Ester insofern bessere Werte²⁴ geben als der Einfluß der Karboxylgruppe ausgeschaltet wird, die für ihre eigene Reduktion Wasserstoff verbraucht²⁵, wie die Totalhydrierungen der Ölsäure und die nachfolgenden Versuche mit „Stearinsäure“ zeigen.

²⁴ TH. POSNER und J. SIECHERT, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 3078.

²⁵ Siehe Totalhydrierungen Tab. 103—105 und Stearinsäurehydrierungen Tab. 106 und 107.

VII. Einfluß der Reduktionstemperatur des Katalysators.

Durch Versuche mit Ölsäure sollte der Einfluß der Reduktionstemperatur (t_r) des Katalysators auf seine Aktivität ermittelt werden. Infolge der großen Geschwindigkeitsschwankungen konnte aber bloß erkannt werden, daß Nickeloxyd unter den Versuchsbedingungen überhaupt keine Aktivität entwickelt und ein bei 250° C reduzierter Katalysator (Tab. 50—62) eine sehr geringe Wirksamkeit zeigt:

t_r 250° C:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
59	1·28	61 (99)
60	2 74	120 (171)
61	3·25	145 (198)
62	2·79	93 (95)
Mittel	2·51	105 (141)

Wie die Zusammenstellung der nach steigenden Reduktionstemperaturen geordneten Mittelwerte der Konstanten erkennen läßt, nehmen die letzteren mit den ersteren noch bis 550°²⁶ zu, aber von 320° und vollends von 460° an so langsam, daß die Zunahme weit geringer ist als die Schwankungen der Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen.

Der Einfluß der Dauer²⁷ der Reduktion auf die Wirksamkeit ist nicht untersucht worden:

t_r 550° C:			t_r 500° C:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$	Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
35	8·51	465 (653)	41	8 65	440 (574)
36	8·78	454 (590)	42	9·04	407 (457)
37	9·45	556 (770)	43	9·32	423 (506)
38	9·26	500 (659)	44	9·81	499 (645)
39	9·06	456 (579)	45	9·50	501 (651)
40	9·06	436 (577)	46	10·41	534 (642)
Mittel	9 02	478 (638)	Mittel	9·45	467 (579)

t_r 460° C:			t_r 320° C:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$	Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
47	9·45	453 (584)	53	6·81	333 (464)
48	7·78	363 (465)	54	5·77	308 (467)
49	7·47	353 (474)	55	4·95	351 (602)

²⁶ Auch Herr BARAK fand die größte Hydrierungsgeschwindigkeit bei 550°.

²⁷ U. LIETZ, Chem. Centr. 1924 (II), S. 1554.

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$	Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
50	9·15	442 (545)	56	4·41	228 (353)
51	10·18	565 (732)	57	4·83	270 (414)
52	9·31	472 (601)	58	6·20	342 (508)
Mittel 8·89 441 (567)			Mittel 5·49 305 (468)		

Die Mittel aus den Mittelwerten sind, geordnet nach steigender t_r .

t_r	250°	320°	460°	500°	550°
$k_m \cdot 10^5$ {	105	305	441	467	478
	(141)	(468)	(567)	(579)	(638)

VIII. Der Einfluß der Menge des Katalysators.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt auch von der Größe der Berührungsfläche ab, diese aber von der Menge des Katalysators. Doch ergab sich nur, wenn letztere weniger als 0·1 g auf 20 g Ölsäure betrug, ein rasches Absinken der Geschwindigkeit der Wasserstoffaddition, während diese durch Steigerung der Katalysatormenge von 0·1 g auf 2 g, wie aus den Tabellen 63—91, 123 und 124 ersichtlich ist, keine die Fehlergrenze überschreitende Erhöhung erfuhr. Dieses Ergebnis steht mit den meisten Angaben in der Literatur in Widerspruch²⁸.

0·025 g Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
63	0·55	21 (24)
64	0·51	20 (22)
Mittel 0·53		21 (23)

0·05 g Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
65	3·12	120 (151)
66	1·41	64 (90)
Mittel 2·26		92 (120)

0·1 g Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
67	5·14	241 (329)
68	5·05	269 (428)
69	4·97	239 (320)
70	3·49	129 (158)
Mittel 4·66		219 (309)

0·2 g Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
71	7·00	310 (391)
72	6·65	295 (384)
73	5·02	235 (322)
74	5·79	220 (258)
Mittel 6·11		265 (339)

0·5 g Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
75	6·25	333 (497)
76	7·42	330 (426)
77	5·05	294 (465)
78	8·37	454 (609)
Mittel 6·77		352 (499)

1·0 g Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
79	4·90	261 (397)
80	3·42	207 (349)
81	3·63	162 (232)
82	2·95	161 (258)
Mittel 3·72		197 (309)

²⁸ Vgl. E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITSCH, Chem. Centr. 1921 (I), S. 650, U. LIETZ, Chem. Centr. 1924 (II), S. 1554, und W. N. IPATIEW, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 1281, Lemoine, Compt. rend. 155, 1912, S. 15.

1·5 g Katalysator:			2·0 g Katalysator:		
Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$	Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
83	3·50	144 (198)	86	6·18	300 (307)
84	4·83	208 (267)	87	4·85	214 (279)
85	6·20	260 (327)	88	2·62	116 (164)
Mittel	4·84	204 (261)	89	2·98	139 (198)
			90	3·37	127 (155)
			91	4·50	163 (190)
			123	6·29	272 (346)
			124	6·29	254 (310)
			Mittel	4·64	198 (244)

Ordnet man die Mittel der einzelnen Mittelwerte nach steigenden Katalysatormengen (c), so erhält man:

c	0·025	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0
$k_m \cdot 10^5$	{ 21	92	219	265	352	197	204	198
	{ (23)	(120)	(309)	(339)	(499)	(309)	(261)	(244)

Es tritt also tatsächlich nur Zunahme der k_m bis $c = 0·1$ ein, während von da an die $k_m \cdot 10^5$ um den Mittelwert 239 (327) schwanken, wobei bei $c = 0·5$ ein wohl nur scheinbares Maximum liegt.

IX. Verschiedene Beobachtungen.

Bei den Versuchen Tab. 92—95 wurde der gleiche Katalysator wie bei Tab. 63—91 verwendet, der aber in der Zwischenzeit von ungefähr 5 Monaten seine Wirksamkeit verloren hatte und zwecks Regenerierung durch 15 Stunden im Wasserstoffstrom bei 550° C erhitzt worden war. Wie schon erwähnt, erlangte er aber dadurch nicht wieder seine volle Wirksamkeit und die k -Werte zeigten geringere Schwankungen und im Gegensatz zu dem sonst fallenden teilweise sogar einen ansteigenden Gang.

Die Mittelwerte aus den Versuchen mit wiedererhitztem Katalysator sind wie folgt:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
92	3·08	88
93	4·04	92 (64)
94	5·87	158 (132)
95	3·33	100 (110)
Mittel	4·08	109 (102)

Beim Versuch der Tab. 96 war die ursprünglich kleine Hydriergeschwindigkeit nach Evakuierung und Frischfüllung sehr groß geworden, wofür oben ein Erklärungsversuch gegeben worden ist.

Tab. 97—100 enthalten die Hydrierungen mit Olivenöl; auch hier konnte bei einigen Versuchen ursprünglich nur eine geringere

Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden, die durch Evakuierung und Frischfüllung mit Wasserstoff gesteigert wurde. Sonst stimmen die Versuche mit diesem uneinheitlichen Körper verhältnismäßig gut überein:

Olivenöl:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
97	3·64	175 (252)
98	2·12	146
99	3·25	153 (209)
100	3·75	159
Mittel	3·19	158

Die Versuche der Tab. 101 u. 102 wurden mit einem Nickelkatalysator ausgeführt, der auf gleiche Weise wie alle bisher verwendeten, aber ohne Kieselerde hergestellt worden war. Die zur Hydrierung angewandte Menge von 0·4 g entspricht dem in 2 g Nickelkieselerde enthaltenen Nickel. Die Hydrierungsgeschwindigkeiten waren sehr klein.

Nickelkatalysator ohne Träger:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
101	0·63	18
102	0·73	23
Mittel	0·68	21

Die Tab. 103—105 bringen Totalhydrierungen der Ölsäure. Es wurde bis zum praktisch vollkommenen Stillstand der Wasserstoffaddition hydriert, wobei sich zeigte, daß pro Molekel mehr als zwei Wasserstoffatome addiert wurden. Die Mittelwerte aus Tab. 103 u. 104 wurden nur bis zur ersten Unterbrechung des Versuches, der Mittelwert aus Tab. 105 aber aus allen drei Hydrierungsstadien berechnet:

Totalhydrierungen:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
103	1·30	108 (460)
104	2·00	75 (212)
105	4·70	332 (388)
Mittel	2·66	172 (353)

Nach Abzug des Wasserstoffverlustes infolge Diffusion, findet man, daß bei Tab. 103 um 190, bei Tab. 104 um 11 cm^3 mehr als berechnet addiert wurden, was abgesehen von einem etwaigen, aber, wie erwähnt, unwahrscheinlichen Wasserstoffverbrauch durch die sauerstoffhaltige Trägersubstanz wohl durch Reduktion der Carboxylgruppe zu erklären ist, wie sich aus den Versuchen mit „Stearinsäure“ in den Tab. 106 und 107 ergibt:

Stearinsäure:

Tabelle	G_m
106	0·93
107	1·03
	Mittel 0·98

Die Jodzahl der „Stearinsäure“ (Fp. 56°) war 2·47; 0·8560 *g* verbrauchten 27·53 *cm*³ 0·1155 *n.* Barytlauge. Das Präparat bestand somit — wenn sonst nichts vorhanden war — aus 43·46 % Stearin-, 53·79 % Palmitin- und 2·75 % Ölsäure.

Im Laufe von 2 Stunden wurden von 20 *g* „Stearinsäure“ bei Nr. 106 124 *cm*³, bei Nr. 107 120 *cm*³ addiert, entsprechend etwa $\frac{1}{11}$ Grammatom Wasserstoff pro Grammolekel nach Abzug der für die Doppelbindung der vorhandenen Ölsäure verbrauchten 46 *cm*³.

Tab. 105 bringt eine Totalhydrierung, die nicht in einem Zuge wie die beiden ersten durchgeführt worden ist, sondern nach Ablauf von 2 Stunden war unterbrochen und nach einer Pause von einigen Tagen nach Zusatz von frischem Katalysator²⁹ weiter hydriert worden. Die Gesamthydrierungszeit betrug bloß 6 Stunden (zum Unterschied von 27 Stunden und 21 Stunden 35 Minuten bei ununterbrochener Hydrierung). Nach der Abschmelzung des im Laufe der Zeit angesetzten Ringes im Halse der Reaktionsbirne wurde nur mehr sehr wenig addiert und daher der Versuch abgebrochen. Der Überschuß über den für die Addition von zwei Wasserstoffatomen pro Mol berechneten Wert war nur sehr gering.

Bei den Versuchen der Tab. 108 u. 109 wurde Ölsäure mit einem Katalysator hydriert, der auf Kieselsäure niedergeschlagen, sonst aber ganz gleich wie alle anderen Katalysatoren hergestellt worden war. Die Hydrierungsgeschwindigkeit betrug nur ungefähr $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der mit Nickelkieselgurkatalysatoren erhaltenen.

Katalysator auf Kieselsäureträger:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
108	2·53	95 (114)
109	2·74	125 (142)
	Mittel 2·63	110 (128)

Bei den Versuchen der Tab. 110—112 wurde ein mit Natriumkarbonat statt mit Natronlauge gefällter, aber sonst wie gewöhnlich

²⁹ Nach W. S. SZADIKOW (Russ. Shurnal prikladnoi Chimii, 3, 1930, S. 573—584, Chem. Centr. 1930 [II], S. 3349) bewirkt allmähliche Zugabe des Nickelkatalysators eine größere Hydrierungsgeschwindigkeit, als wenn die gleiche Menge auf einmal zugegeben wurde. Dies konnte auch bei dem Versuche der Tab. 66, nicht aber bei dem der Tab. 63 beobachtet werden.

hergestellter Katalysator benützt. Es konnte nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ der normalen Geschwindigkeit erreicht werden.

Mit Natriumkarbonat gefällter Katalysator:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
110	3·58	69 (77)
111	2·20	44 (24)
112	2·62	67 (56)
Mittel	2·80	60 (52)

Der Versuch der Tab. 110 zeigt von 90 Minuten an eine viel größere Additions geschwindigkeit, wodurch der Mittelwert stark vergrößert wird. Das plötzliche Ansteigen der Wirksamkeit und ihr Andauern ist darin begründet, daß die Probe infolge eines Defektes an der Schüttelmaschine acht Tage im mit Wasserstoff gefüllten Reaktionsgefäß belassen worden war. Erst vor Fortsetzung der Hydrierung wurde evakuiert und frisch gefüllt. Ähnliche Fälle einer Vergrößerung der Hydrierungsgeschwindigkeit nach längerem Stehen einer Probe unter Wasserstoff konnten öfters beobachtet werden.

Die Tab. 113—122 bringen Versuche mit einem Gemenge von Katalysatoren verschiedener Reduktionstemperaturen. Ihre Mittelwerte betragen:

Tabelle	G_m	$k_m \cdot 10^5$
113	2·26	91 (126)
114	2·66	126 (188)
115	3·47	162 (226)
116	3·29	144 (209)
117	3·58	150 (201)
118	3·45	165 (240)
119	2·81	135 (206)
120	3·08	128 (181)
121	3·58	143 (203)
122	6·70	383 (593)
Mittel	3·48	163 (273)

Diese Katalysatoren waren vor der Verwendung in einem großen Pulverglase durch 6 Stunden auf einer Schüttelmaschine innigst gemischt worden. Wie man sieht, sind, außer bei Nr. 122, die Hydrierungsgeschwindigkeiten sehr nieder, wenig voneinander abweichend und gleichfalls unabhängig von dem Verhältnis zwischen der Menge des Katalysators und der zu hydrierenden Substanz.

Die Messungen mit Zimtsäureallylester verunglückten, weil sie, wie bald erkannt wurde, mit einem Katalysator durchgeführt worden waren, der seine Wirksamkeit rasch verloren hatte. Der Zimtsäureallylester wurde aus zimtsaurem Silber und Allylbromid hergestellt. Er ging als schwachgelbliche Flüssigkeit von intensivem Geruch bei 150—152° und 12 mm Druck über.

X. Die Versuchsreihen.

In den nachfolgenden Tabellen wurden, bis auf wenige Ausnahmen, die innerhalb des willkürlich mit 2 Stunden angesetzten Meßintervalls absorbierten cm^3 Wasserstoff angeführt. Dies erwies sich als zweckmäßiger als die Angabe der Zeiten, in denen die gleiche Anzahl cm^3 Wasserstoff addiert worden war.

In den Tabellen bedeuten: s und c das Gewicht der zu hydrierenden Substanz bzw. des Katalysators in Grammen, d dessen Alter in Tagen, t_r die Temperatur, bei der er reduziert worden war, „Zeit“ die Zeit in Minuten seit Beginn des Schüttelns, „Hydr.- t° “ die jeweilige Temperatur im elektrischen Ofen auf der Schüttelmaschine, also die Hydrierungstemperatur, a die cm^3 Wasserstoff, die theoretisch von der Doppelbindung (also ohne Rücksicht auf den Verbrauch durch die Karboxylgruppe oder vor Beginn des Schüttelns) addiert werden können, x die zur angegebenen Zeit, G die pro Minute addierten cm^3 Wasserstoff, k die monomolekulare Konstante für die Rechnung mit BRIGGSCHEN Logarithmen, Jz die Jodzahl.

Außerdem wurden am Ende jeder Tabelle die arithmetischen Mittel aus allen (eingeklammert aus den nach 10 bis einschließlich 30 Minuten gefundenen) Werten für die Hydr.- t° , G und k unter Hydr.- t_m° , G_m , k_m angegeben. Die Mittelwerte der restlichen Bestimmungen (k_r) können dort, wo durch 2 Stunden nach je 5 Minuten — wie dies bei den meisten Versuchsreihen zutrifft — Messungen gemacht worden sind, nach der Formel $k_r = \frac{24k_m - 5(k_m)}{19}$ oder angenähert nach $k_r \approx \frac{5k_m - (k_m)}{4}$ berechnet werden.

In den auszugsweise mitgeteilten Tabellen wurden unter Hydr.- t° , G und k die sich auf die Messung nach 5 bzw. nach 120 Minuten beziehenden Werte angegeben und außerdem noch die höchsten bzw. niedersten Werte, wenn sie mit diesen nicht zusammenfielen.

1. Zimtsäure (Fp. 134°).

$$s = 20, c = 2, t_r = 550^\circ, Jz = 170 \cdot 1, a = 3209.$$

a) Vollständige Tabellen.

Tabelle 1.

$$d = 35.$$

Zeit	Hydr.- t°	$a-x$	G	k
5	191	2991	43·6	0·00611
10	188	2831	32	0·00544
15	186	2705	25·2	0·00495
20	182	2550	31	0·00499

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
25	181	2487	12·2	0·00443
30	181	2410	15·4	0·00415
35	180	2337	14·6	0·00393
40	179	2269	13·4	0·00376
45	179	2196	14·6	0·00366
50	178	2138	11·6	0·00353
55	178	2085	10·6	0·00340
60	177	2037	9·8	4·00329
65	176	1992	8·9	0·00319
70	176	1947	8·9	0·00310
75	179	1908	7·9	0·00301
80	179	1874	6·8	0·00292
85	180	1840	6·8	0·00285
90	181	1806	6·8	0·00277
95	183	1767	7·9	0·00277
100	183	1738	5·8	0·00266
105	183	1709	5·8	0·00261
110	180	1675	6·8	0·00257
115	180	1646	5·8	0·00252
120	180	1617	5·8	0·00248

$$k_m = 0\cdot00354 \text{ (} 0\cdot00479 \text{)}$$

$$G_m = 13\cdot25 \text{ (} 23\cdot2 \text{)}$$

$$\text{Hydr.}-t_m^0 = 181 \text{ (} 182 \text{)}$$

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
2	38	196, 182, 183	58, 2·5	793, 194	186 (194)	11·1	336 (484)
3	39	197, 188, 191	48·6, 3, 4·8	684, 234	192 (192)	12·7	332 (431)
4	41	181, 197, 181	21·4, 0·2, 0·4	294, 307, 88	183 (180)	5·7	161 (254)
6	40	188, 192, 181	29·4, 8·8	407, 207, 210	181 (182)	11·8	238 (308)
7	40	199, 179, 180	29·4, 6·8, 8·8	407, 265, 271	187 (193)	13·9	300 (325)
8	13	190, 202, 196	22, 42	303, 456, 114	196 (199)	7·2	192 (314)

2. Zimtsäureester.

A. Methylester.

(Fp. 36°, Kp. 263°, 10 mm).

$$J_z = 155\cdot4, \quad a = 2952.$$

a) Vollständige Tabellen.

Tabelle 9.

$$c = 2, \quad d = 6, \quad t_r = 550^\circ.$$

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	192	2803	29·8	0·00450
10	198	2713	18	0·00367
15	204	2653	12	0·00309
20	198	2628	5	0·00254
25	194	2603	5	0·00219
30	192	2578	5	0·00197
35	189	2558	4	0·00178

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
40	184	2538	4	0·00162
45	184	2518	4	0·00154
50	180	2508	2	0·00142
55	183	2493	3	0·00134
60	180	2483	2	0·00125
65	180	2473	2	0·00118
70	179	2463	2	0·00112
75	183	2458	1	0·00106
80	184	2455	0·6	0·00100
85	187	2450	1	0·00095
90	187	2445	1	0·00091
95	188	2440	1	0·00087
100	189	2435	1	0·00084
105	189	2432	0·6	0·00080
110	189	2428	0·8	0·00077
115	189	2425	0·6	0·00074
120	189	2420	1	0·00072
$k_m = 0·00158$ (0·00269)		$G_m = 4·43$		Hydr.- $t_m^0 = 188$ (197)

Tabelle 10.

 $c = 2, d = 6, t_r = 550^{\circ}$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	186	2682	54	0·00833
10	192	2497	37	0·00727
15	196	2357	58	0·00652
20	194	2267	18	0·00573
25	193	2202	13	0·00509
30	193	2162	8	0·00451
35	191	2112	10	0·00416
40	191	2077	7	0·00382
45	191	2052	5	0·00351
50	191	2032	4	0·00324
55	191	2007	5	0·00305
60	190	1977	6	0·00290
65	190	1952	5	0·00276
70	190	1932	4	0·00263
75	190	1912	4	0·00252
80	190	1887	5	0·00243
85	190	1872	3	0·00233
90	190	1857	3	0·00224
95	190	1842	3	0·00216
100	190	1832	2	0·00207
105	190	1817	3	0·00201
110	190	1807	2	0·00194
115	190	1792	3	0·00189
120	190	1777	3	0·00184
$k_m = 0·00354$ (0·00582)		$G_m = 11·00$		Hydr.- $t_m^0 = 191$ (194)

Tabelle 11.
 $c = 0.5$, $t_r = \text{gem.}$

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	184	2732	44	0.00673
10	185	2638	18.4	0.00489
15	185	2599	7.8	0.00369
20	183	2574	4.9	0.00298
25	183	2559	2.9	0.00248
30	186	2554	1	0.00210
35	184	2549	1	0.00182
40	182	2539	2	0.00164
45	182	2529	2	0.00149
50	182	2525	0.8	0.00136
55	181	2521	0.8	0.00125
60	179	2514	1.4	0.00116
65	179	2509	1	0.00109
70	176	2505	0.8	0.00102
75	175	2499	1.2	0.00096
80	175	2494	1	0.00092
85	174	2492	0.4	0.00087
90	175	2489	0.6	0.00082
95	175	2484	1	0.00079
100	174	2479	1	0.00076
105	173	2474	1	0.00073
110	173	2473	0.2	0.00070
115	173	2469	0.8	0.00068
120	173	2464	1	0.00065

$k_m = 0.00173$ (0.00323) $G_m = 4.04$ Hydr.- $t_m^0 = 179$ (185)

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

 $c = 0.5$, $t_r = \text{gem.}$

Tab.	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
12	192, 194, 181	24.6, 0.4, 0.6	370, 52	184 (187)	3.3	126 (236)
13	192, 177	24.6, 0.4	370, 39	183 (187)	2.5	98 (173)

B. Äthylester (Kp. 270°, 748 mm).

 $s = 20$, $Jz = 143.0$, $a = 2716$.

a) Vollständige Tabellen.

Tabelle 14.

 $c = 2$, $d = 4$, $t_r = 550^0$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	183	2571	29	0.00477
10	183	2486	19	0.00384
15	182	2436	10	0.00315
20	182	2411	5	0.00259
25	180	2391	4	0.00221

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
30	180	2371	4	0·00197
35	180	2356	3	0·00176
40	179	2346	2	0·00159
45	179	2331	3	0·00147
50	178	2321	2	0·00136
55	178	2306	3	0·00129
60	178	2297	1·8	0·00121
65	176	2290	1·4	0·00114
70	178	2281	1·8	0·00108
75	182	2276	1	0·00102
80	182	2273	0·6	0·00097
85	182	2271	0·4	0·00091
90	182	2268	0·6	0·00087
95	178	2262	1·2	0·00086
100	178	2254	1·6	0·00081
105	176	2245	1·8	0·00079
110	176	2241	0·8	0·00076
115	176	2237	0·8	0·00073
120	176	2233	0·8	0·00071

$k_m = 0·00158$ (0·00275) $G_m = 4·10$ Hydr.- $t_m^0 = 179$ (181).

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	c	d	t_r	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
15	2	6	550	183, 186, 179	21, 1, 1·14	342, 97	181 (184)	5·5	181 (288)
16	0·5	gem. red.		185, 186,	13, 0·4, 0·6	207, 38	185 (185)	2·2	78 (132)
17	0·5	gem. red.		192, 186, 187	31, 0·2	517, 44	189 (191)	2·6	120 (218)

C. Normal-Propylester (Kp. 278—281°, 742 mm).

$$s = 20, c = 2, Jz \ 1324, a = 2516, t_r = 550^\circ.$$

a) Vollständige Tabellen.

Tabelle 18.

$$d = 33.$$

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	195	2267	49·8	0·00905
10	195	2107	32	0·00750
15	196	2007	20	0·00654
20	192	1917	18	0·00591
25	191	1862	11	0·00523
30	190	1827	7	0·00463
35	190	1792	7	0·00421
40	189	1757	7	0·00390
45	189	1727	6	0·00364
50	189	1702	5	0·00333
55	189	1677	5	0 00320

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
60	189	1657	4	0·00302
65	189	1637	4	0·00287
70	189	1617	4	0·00274
75	189	1597	4	0·00263
80	188	1577	4	0·00254
85	187	1557	4	0·00246
90	187	1537	4	0·00238
95	188	1507	6	0·00234
100	190	1492	3	0·00227
105	190	1477	3	0·00219
110	190	1462	3	0·00214
115	191	1447	3	0·00209
120	191	1437	2	0·00203

$$k_m = 0\cdot00370 \quad (0\cdot00596)$$

$$G_m = 9\cdot00$$

$$\text{Hydr. } t_m^0 = 190 \quad (193).$$

Tabelle 96.

$$t_r = 478^0, \quad d = 30.$$

Zeit	$a-x$	G	k
5	2472	8·8	0·00153
10	2452	4	0 00112
15	2251	40·2	0·00322
20	2084	33·6	0·00409
25	2010	15·8	0·00424
28	1902	20·6	0·00434
33	1843	11·8	0·00410
38	1794	9·8	0·00387
43	1750	8·8	0·00367
38	1711	7·8	0·00349
53	1672	7·8	0·00327
58	1633	7·8	0 00324
63	1599	6·8	0·00313
68	1569	6	0 00302
73	1544	5	0·00291
78	1524	4	0·00279
83	1499	5	0·00271
88	1479	4	0·00263
93	1457	4·4	0·00255
98	1434	4·6	0·00249
103	1409	5	0·00245
108	1384	5	0·00240
113	1364	4	0·00235
118	1344	4	0·00231
123	1319	5	0·00228
128	1299	4	0·00224

$$k_m = 0\cdot00294$$

$$G_m = 9\cdot49$$

$$\text{Hydr. } t_m^0 = 180.$$

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	<i>d</i>	Hydr.- <i>t</i> ⁰	<i>G</i>	<i>k</i> · 10 ⁵	Hydr.- <i>t</i> _m ⁰	<i>G</i> _m	<i>k</i> _m · 10 ⁵
19	33	192, 195, 191	81, 4, 5	1524, 608	192 (194)	17	881 (1213)
20	35	197, 199, 197	45, 3, 6	822, 179	197 (198)	8·1	302 (483)
21	35	201, 202, 177, 187	55, 3	1005, 253	189 (190)	10·5	416 (615)
22	35	191, 185	40, 4, 8	712, 214	187 (190)	9·3	308 (437)

D. Normalbutylester (Kp. 167—169°, 10 mm).

$$s = 20, Jz = 123\cdot3, a = 2343, t_r = 550^\circ.$$

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 23.

$$c = 2, d = 12.$$

Zeit	Hydr.- <i>t</i> ⁰	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>G</i>	<i>k</i>
5	196	2214	25·8	0·00492
10	194	2149	13	0·00375
15	194	2104	9	0·00312
20	193	2064	8	0·00275
25	193	2034	6	0·00246
30	193	2004	6	0·00226
35	193	1979	5	0·00210
40	193	1959	4	0·00194
45	192	1934	5	0·00185
50	190	1909	5	0·00178
55	192	1869	8	0·00179
60	192	1849	4	0·00171
65	192	1834	3	0·00164
70	192	1814	4	0·00159
75	192	1794	4	0·00155
80	190	1779	3	0·00150
85	190	1759	4	0·00147
90	188	1744	3	0·00143
95	186	1729	3	0·00139
100	186	1719	2	0·00135
105	187	1704	3	0·00132
110	187	1691	2·6	0·00129
115	187	1679	2·4	0·00126
120	187	1664	3	0·00124

$$k_m = 0\cdot00198 \text{ (0}\cdot00287\text{)} \quad G_m = 5\cdot66 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 191 \text{ (193).}$$

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	<i>c</i>	<i>d</i>	Hydr.- <i>t</i> ⁰	<i>G</i>	<i>k</i> · 10 ⁵	Hydr.- <i>t</i> _m ⁰	<i>G</i> _m	<i>k</i> _m · 10 ⁵
24	2	14	182, 174, 185	14, 1	261, 113	179 (180)	5·3	175 (232)
25	2	12	196, 200, 188	8, 3	149, 116	191 (196)	5·3	125 (132)
26	0·5	145	203, 178, 180	7, 0·4	131, 41	192 (201)	2·1	56 (78)

E. Benzylester (Kp. = 209—212°, 10 mm).

 $s = 20$, $c = 2$, $Jz = 105.8$, $a = 2008$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 29.

 $a = 20$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	183	1821	37.8	0.01155
10	184	1663	31.6	0.00972
15	185	1515	29.6	0.00931
20	186	1357	31.6	0.00927
25	186	1258	19.8	0.00874
30	188	1194	12.8	0.00804
35	188	1130	12.8	0.00760
40	189	1085	9	0.00707
45	195	1026	11.8	0.00683
50	195	986	8	0.00648
55	197	961	5	0.00601
60	197	936	5	0.00578
65	198	911	5	0.00552
70	198	891	4	0.00526
75	198	866	5	0.00507
80	198	846	4	0.00488
85	199	826	4	0.00472
90	199	806	4	0.00457
95	199	786	4	0.00445
100	197	771	3	0.00431
105	197	751	4	0.00421
110	197	731	4	0.00413
115	197	716	3	0.00404
120	197	701	3	0.00394
$k_m = 0.00635$ (0.00902)		$G_m = 10.73$	Hydr.- $t_m^0 = 194$ (186)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
27	19	189, 192, 190	38, 1	789, 920, 187,	191 (192)	6.4	433 (708)
28	19	189, 186	38, 5, 6	1159, 626	185 (191)	13.7	740 (884)
30	21	193, 200	38, 2	1159, 262	199 (199)	8.3	490 (808)

F. Phenylester (Fp. = 72.5, Kp. = 126, 12 mm).

 $Jz = 112$, $a = 2134$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 31.

 $s = 20$, $c = 2$, $d = 144$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	207	1927	41.4	0.00886
10	205	1809	23.6	0.00718

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
15	202	1710	19·8	0·00648
20	197	1592	23·6	0·00636
25	195	1518	14·8	0·00592
30	193	1449	13·8	0·00548
35	193	1385	12·8	0·00536
40	191	1336	9·8	0·00509
45	191	1301	7	0·00478
50	190	1266	7	0·00454
55	190	1241	5	0·00428
60	190	1221	4	0·00404
65	190	1201	4	0·00386
70	190	1181	4	0·00369
75	190	1161	4	0·00353
80	202	1126	7	0·00347
85	197	1111	3	0·00334
90	195	1101	2	0·00319
95	192	1091	2	0·00307
100	191	1076	3	0·00299
105	189	1066	2	0·00287
110	189	1056	2	0·00278
115	187	1046	2	0·00269
120	187	1036	2	0·00262

$k_m = 0·00444$ (0·00628) $G_m = 9·15$ Hydr.- $t_m^0 = 193$ (198)

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	s	c	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
32	20	2	144	197, 187	30·6, 1,	646, 204	186 (194)	7·6	316 (372)
33	20	0·5	144	202, 183	45, 2,	963, 191	194 (192)	7·3	365 (579)
34	15	1·5	144	195, 184	30, 3, 4,	624, 352	187 (191)	11·1	416 (453)

3. Ölsäure (Kp. 216—220°, 10 mm).

$s = 20$, $a = 1694$.

α) Einfluß der Reduktionstemperatur.

$c = 2$

A. $t_r = 550^\circ$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 35.

$d = 6$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	199	1538	31·2	0·00893
10	197	1421	23·4	0·00794
15	197	1348	14·6	0·00662
20	192	1250	19·9	0·00660
25	190	1201	9·8	0·00598

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
30	189	1157	8·8	0·00552
35	189	1118	7·8	0·00516
40	186	1084	6·8	0·00485
45	186	1055	5·8	0·00458
50	186	1026	5·8	0·00436
55	193	1001	5	0·00415
60	193	981	4	0·00395
65	191	947	6·8	0·00389
70	191	922	5	0·00377
75	190	897	5	0·00368
80	189	853	8·8	0·00372
85	188	829	4·9	0·00365
90	188	805	4·9	0·00359
95	186	780	5	0·00355
100	186	755	5	0·00351
105	186	730	5	0·00348
110	185	710	4	0·00343
115	185	690	4	0·00339
120	185	675	3	0·00333
$k_m = 0·00465$ (0·00653)		$G_m = 8·51$	Hydr.- $t_m^0 = 189$ (193)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
36	6	190, 182	33, 4	901, 357	189 (188)	8·8	454 (590)
37	8	189, 178	34, 4	907, 408	182 (186)	9·5	556 (770)
38	10	187, 178, 180	32, 4	856, 387	181 (183)	9·3	500 (659)
39	10	185, 177	29, 4	766, 373	180 (183)	9·1	456 (579)
40	10	188, 180	30·6, 5	822, 372	183 (187)	9·1	436 (577)

B. $t_r = 500^\circ$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 41.

 $d = 8$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	182	1550	28·8	0·00773
10	180	1445	21	0·00690
15	180	1375	14	0·00604
20	180	1315	12	0·00550
25	179	1255	12	0·00521
30	177	1195	12	0·00505
35	177	1150	9	0·00481
40	177	1125	5	0·00444
45	176	1085	8	0·00430
50	176	1050	7	0·00415
55	176	1015	7	0·00404

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
60	175	980	7	0·00396
65	175	950	6	0·00387
70	175	920	6	0·00379
75	175	890	6	0·00373
80	175	860	6	0·00368
85	175	830	6	0·00365
90	175	795	7	0·00365
95	180	770	5	0·00361
100	180	745	5	0·00357
105	180	720	5	0·00354
110	178	695	5	0·00352
115	178	675	4	0·00348
120	178	655	4	0·00344
$k_m = 0·00440$ (0·00574)		$G_m = 8·65$	$\text{Hydr.-}t_m^0 = 177$ (179)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
42	8	189, 172, 176,	22, 5,	578, 373,	179 (185)	9·0	407 (457)
43	8	191, 178, 199, 194,	28, 5, 7,	544, 552, 360, 385,	194 (191)	9·3	423 (506)
44	9	193, 185,	29, 6,	772, 420,	187 (191)	9·8	499 (645)
45	9	189, 191, 181,	34, 5,	907, 405,	186 (191)	9·5	501 (651)
46	11	183, 184, 179,	30, 5,	805, 473,	182 (183)	10·4	534 (642)

C. $t_r = 460^\circ$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 47.

 $d = 11$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	188	1550	28·8	0·00772
10	188	1455	19	0·00660
15	188	1360	19	0·00636
20	188	1310	10	0·00558
25	188	1295	13	0·00535
30	187	1175	14	0·00530
35	185	1135	8	0·00497
40	182	1090	9	0·00479
45	182	1050	8	0·00462
50	179	1010	8	0·00442
55	179	975	7	0·00436
60	179	935	8	0·00430
65	179	895	8	0·00426
70	179	865	6	0·00417
75	180	835	6	0·00410
80	181	800	7	0·00407
85	182	770	6	0·00403
90	187	740	6	0·00402
95	185	710	6	0·00398

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
100	183	680	6	0·00396
105	181	655	5	0·00393
110	178	620	7	0 00397
115	178	590	6	0·00398
120	177	560	6	0·00400
$k_m = 0·00453$ (0·00584)		$G_m = 9·45$	Hydr.- $t_m^0 = 182$ (188)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
48	11	188, 175, 181	23, 4	605, 293, 295	182 (185)	7·8	363 (465)
49	18	186, 187, 178	26, 4, 5	688, 273	180 (187)	7·5	353 (474)
50	18	187, 189, 181	25, 4	660, 385	183 (188)	9·3	342 (545)
51	19	189, 181	40, 5, 6	1080, 453, 456	183 (188)	10·2	565 (732)
52	20	182, 177, 179	25, 26, 5	660, 702, 390	179 (181)	9·3	472 (601)

D. $t_r = 320^0$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 53.

 $d = 18$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	185	1565	25·8	0·00688
10	184	1471	18·8	0·00613
15	184	1431	8	0·00489
20	183	1386	9	0·00436
25	181	1336	10	0·00412
30	182	1311	5	0·00371
35	182	1276	7	0·00352
40	182	1246	6	0·00334
45	182	1221	5	0·00318
50	181	1181	8	0·00313
55	178	1156	5	0·00302
60	180	1131	5	0·00292
65	180	1101	6	0·00287
70	179	1086	3	0·00276
75	179	1066	4	0·00268
80	179	1046	4	0·00262
85	179	1016	6	0·00261
90	179	996	4	0·00256
95	179	981	3	0·00250
100	179	951	6	0·00251
105	180	931	4	0·00248
110	180	916	3	0·00243
115	180	896	4	0·00241
120	179	876	4	0·00239
$k_m = 0·00333$ (0·00464)		$G_m = 6·81$	Hydr.- $t_m^0 = 182$ (183)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	<i>d</i>	Hydr.- <i>t</i> ^o	<i>G</i>	<i>k</i> ·10 ⁵	Hydr.- <i>t</i> _{<i>m</i>} ^o	<i>G</i> _{<i>m</i>}	<i>k</i> _{<i>m</i>} ·10 ⁵
54	18	190, 178	25, 2	660, 190	182 (187)	5·8	308 (467)
55	19	187, 176	35·6, 0·4, 0·8	964, 157	178 (183)	5·8	351 (602)
56	19	191, 179, 183	20, 1, 2	539, 136	183 (188)	4·4	228 (353)
57	19	190, 175	26, 1, 2	682, 152	180 (185)	4·8	270 (414)
58	19	182, 174, 181	25, 1,	655, 214	179 (179)	6·2	342 (508)

E. *t*_{*r*} = 250°.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 60.

d = 31.

Zeit	Hydr.- <i>t</i> ^o	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>G</i>	<i>k</i>
5	193	1650	8·8	0·00229
10	191	1615	7	0·00234
15	189	1595	4	0·00174
20	189	1575	4	0·00158
25	187	1555	4	0·00149
30	187	1535	4	0·00143
35	185	1520	3	0·00134
40	185	1500	4	0·00132
45	185	1490	2	0·00124
50	184	1480	2	0·00117
55	184	1470	2	0·00112
60	184	1460	2	0·00108
65	183	1450	2	0·00104
70	183	1440	2	0·00101
75	183	1430	2	0·00098
80	183	1425	1	0·00094
85	183	1420	1	0·00090
90	183	1410	2	0·00089
95	183	1400	2	0·00087
100	183	1390	2	0·00086
105	182	1385	1	0·00083
110	182	1380	1	0·00081
115	181	1370	2	0·00080
120	180	1365	1	0 00078

*k*_{*m*} = 0·00120 (0·00171) *G*_{*m*} = 2·74 Hydr.-*t*_{*m*}^o = 184 (188)

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	<i>d</i>	Hydr.- <i>t</i> ^o	<i>G</i>	<i>k</i> ·10 ⁵	Hydr.- <i>t</i> _{<i>m</i>} ^o	<i>G</i> _{<i>m</i>}	<i>k</i> _{<i>m</i>} ·10 ⁵
59	6	198, 193	5, 0·3	129, 35	194 (188)	1·3	61 (99)
61	39	200, 180, 188	11, 1	287, 93	189 (189)	3·3	145 (198)
62	39	200, 189, 190	3, 5, 1	77, 107, 80	191 (196)	2·8	93 (95)

β) Einfluß der Katalysatormenge.

A. $c = 0.25$, $t_r = 550^\circ$.

Tabelle 63.

 $d = 117$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	185	1681	1	0.00026
10	184	1684	1	0.00026
15	184	1679	1	0.00026
20	184	1677	0.4	0.00022
25	183	1675	0.4	0.00020
30	182	1674	0.2	0.00017
35	180	1673	0.2	0.00016
40	179	1672	0.2	0.00014
$k_m = 0.00021$ (0.00024)		$G_m = 0.55$	Hydr.- $t_m^0 = 183$ (183)	

Die Wirksamkeit des Katalysators ist nach 40 Minuten vollkommen erloschen.

Es wurden **0.05 g** Katalysator dazugegeben und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
45	181	1652	4	0.00024
50	179	1637	3	0.00030
55	177	1617	4	0.00037
60	175	1607	2	0.00038
65	183	1592	3	0.00042
70	187	1577	3	0.00044
75	187	1582	3	0.00047
80	187	1547	3	0.00048
85	188	1532	3	0.00051
90	188	1512	3	0.00054
95	188	1497	3	0.00057
100	188	1482	3	0.00059
105	188	1467	3	0.00060
110	188	1452	3	0.00061
115	188	1437	3	0.00062
120	188	1427	2	0.00062
125	188	1412	3	0.00063
130	188	1397	3	0.00064
135	188	1382	3	0.00066
140	187	1367	3	0.00067
145	187	1357	2	0.00066
150	187	1342	3	0.00067
155	187	1322	4	0.00070
160	187	1302	4	0.00071
$k_m = 0.00055$		$G_m = 3.08$	Hydr.- $t_m^0 = 185$	

Es wurde **0.1 g** Katalysator dazugegeben und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.-t ⁰	a-x	G	k
165	197	1277	5	0·00074
170	197	1247	6	0·00078
175	195	1222	5	0·00081
180	194	1202	4	0·00083
185	194	1182	4	0·00085
190	193	1167	3	0·00086
195	192	1152	3	0·00087
200	192	1137	3	0·00087
205	192	1122	3	0·00087
210	192	1112	2	0·00088
215	192	1097	3	0·00088
220	193	1087	2	0·00087
225	193	1077	2	0·00087
230	193	1072	1	0·00086
235	193	1062	2	0·00086
240	193	1052	2	0·00086
245	193	1042	2	0·00086
250	193	1037	1	0·00085
255	193	1032	1	0·00084
260	193	1027	1	0·00084
265	192	1017	2	0·00084
270	191	1007	2	0·00084
275	190	1002	1	0·00083
280	190	997	1	0·00082

$$k_m = 0\cdot00085 \quad G_m = 2\cdot54 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 192$$

Mittelwerte aus allen drei Hydrierungsstadien:

$$k_m = 0\cdot00062 \quad G_m = 2\cdot48 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 188$$

Tabelle 64.

$$d = 118.$$

Zeit	Hydr.-t ⁰	a-x	G	k
5	196	1689	1	0·00026
10	192	1684	1	0·00026
15	190	1679	1	0·00026
20	182	1677	0·4	0·00022
25	188	1675	0·4	0·00020
30	190	1674	0·2	0·00017
35	192	1673	0·2	0·00016
40	194	1672	0·2	0·00014
45	194	1671	0·2	0·00013

$$k_m = 0\cdot00020 \quad (0\cdot00022) \quad G_m = 0\cdot51 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 192 \quad (188)$$

Die Wirksamkeit des Katalysators ist nach 45 Minuten erloschen.

B. $c = 0.05$.

Tabelle 65.

 $d = 111$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	192	1659	7	0.00181
10	192	1629	6	0.00170
15	190	1599	6	0.00169
20	190	1589	2	0.00139
25	189	1564	5	0.00139
30	188	1539	5	0.00139
35	188	1519	4	0.00135
40	188	1504	3	0.00129
45	188	1489	3	0.00125
50	188	1469	4	0.00124
55	188	1454	3	0.00121
60	187	1444	2	0.00116
65	187	1434	2	0.00111
70	187	1424	2	0.00108
75	187	1409	3	0.00107
80	187	1399	2	0.00104
85	187	1384	3	0.00103
90	187	1374	2	0.00101
95	187	1364	2	0.00099
100	187	1359	1	0.00096
105	187	1349	2	0.00094
110	187	1339	2	0.00093
115	185	1329	2	0.00092
120	187	1319	2	0.00091
$k_m = 0.00120$ (0.00151)		$G_m = 3.12$		Hydr.- $t_m^0 = 188$ (190)

Tabelle 66.

 $d = 116$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	196	1669	5	0.00129
10	194	1649	4	0.00117
15	193	1639	2	0.00096
20	192	1629	2	0.00085
25	191	1619	2	0.00079
30	190	1609	2	0.00075
35	190	1604	1	0.00068
40	190	1594	2	0.00066
45	189	1589	1	0.00062
50	188	1584	1	0.00058
55	187	1579	1	0.00056
60	190	1574	1	0.00053
65	194	1569	1	0.00051
70	195	1564	1	0.00050
75	193	1559	1	0.00048
80	190	1555	0.8	0.00047

Zeit	Hydr.-t°	a—x	G	k
85	190	1551	0·8	0·00045
90	189	1547	0·8	0·00044
95	188	1544	0·6	0·00042
100	187	1541	0·6	0·00041
105	186	1539	0·4	0 00040
$k_m = 0·00064$ (0·00090)		$G_m = 1·41$	Hydr.-t _m ⁰ = 190 (192)	

Die Wirksamkeit des Katalysators ist nach 105 Minuten erloschen. Es wurde 0·1 g Katalysator zugesetzt und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.-t°	a—x	G	k
110	196	1460	15·8	0·00059
115	195	1371	17·8	0·00080
120	194	1292	15·8	0·00088
125	193	1223	13·8	0·00105
130	192	1169	10·8	0·00124
135	191	1115	10·8	0·00135
140	190	1070	9	0·00143
145	189	1021	9·8	0·00152
150	188	981	8	0·00158
155	188	956	5	0·00160
160	188	921	7	0·00165
165	185	901	4	0·00166
170	185	871	6	0·00170
175	189	851	4	0·00171
180	191	831	4	0·90172
185	190	811	4	0·00173
190	199	791	4	0·00174
195	187	761	6	0·00178
200	187	746	3	0·00178
205	186	731	3	0·00178
210	184	711	4	0·00180
215	184	696	3	0·00177
220	184	676	4	0·00181
225	184	656	4	0·00183
$k_m = 0·00153$		$G_m = 7·35$	Hydr.-t _m ⁰ = 189.	

Mittelwert aus beiden Hydrierungsstadien:

$$k_m = 0·00109 \quad G_m = 4·05 \quad \text{Hydr.-t}_m^0 = 189.$$

C. $c = 0·1$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 67.

$d = 110$.

Zeit	Hydr.-t°	a—x	G	k
5	195	1605	17·8	0·00469
10	194	1549	10·8	0·00389
15	194	1500	9·8	0·00352

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
20	192	1460	8	0·00323
25	192	1425	7	0·00300
30	191	1395	6	0·00281
35	190	1360	7	0·00273
40	190	1340	4	0·00255
45	189	1315	5	0·00244
50	189	1290	5	0·00237
55	189	1275	3	0·00224
60	188	1250	5	0·00220
65	187	1235	3	0·00211
70	189	1200	7	0·00214
75	189	1190	2	0·00205
80	187	1180	2	0·00196
85	187	1170	2	0·00189
90	187	1155	3	0·00185
95	187	1140	3	0·00177
100	187	1125	3	0·00178
105	187	1110	3	0·00175
110	187	1095	3	0·00172
115	187	1085	2	0·00168
120	187	1075	2	0·00165

$$k_m = 0\cdot00241 \quad (0\cdot00329) \quad G_m = 5\cdot14 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 189 \quad (193).$$

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
68	112	203, 195, 197	22, 1, 4	588, 157	198 (199)	5·1	269 (428)
69	115	200, 189, 191	17, 2	442, 157	191 (198)	5·0	239 (320)
70	150	196, 184	12, 2	308, 100	186 (191)	3·5	129 (158)

D. $c = 0\cdot2$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 71.

 $d = 108$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	196	1595	19·8	0·00523
10	196	1526	13·8	0·00454
15	195	1467	11·8	0·00417
20	194	1417	10	0·00383
25	193	1377	8	0·00360
30	192	1342	7	0·00337
35	192	1307	7	0·00322
40	192	1277	6	0·00307
45	192	1252	5	0·00292
50	191	1193	11·8	0·00306
55	191	1168	5	0·00294

Zeit	Hydr.-t ⁰	a—x	G	k
60	191	1133	7	0·00291
65	190	1103	6	0·00282
70	190	1073	6	0·00277
75	190	1053	4	0·00266
80	190	1028	5	0·00271
85	190	1003	5	0·00268
90	190	978	5	0·00265
95	190	953	5	0·00263
100	190	933	4	0·00259
105	190	908	5	0·00258
110	190	888	4	0·00255
115	190	868	4	0·00253
120	190	853	3	0·00248

$k_m = 0·00310$ (0·00391) $G_m = 7·00$ Hydr.-t_m⁰ = 191 (194)

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.-t ^c	G	k · 10 ⁵	Hydr.-t _m ⁰	G _m	k _m · 10 ⁵
72	108	198, 184	21, 3, 6	555, 229	183 (193)	6·7	295 (384)
73	123	201, 191	18, 2, 3	545, 156	193 (197)	5·0	235 (322)
74	143	195, 205, 191	16, 3	420, 191	196 (199)	5·8	228 (258)

E. $c = 0·5$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 75.

 $d = 44$.

Zeit	Hydr.-t ⁰	a—x	G	k
5	198	1575	23·8	0·00631
10	194	1481	18·8	0·00584
15	192	1407	14·8	0·00538
20	192	1348	11·8	0·00496
25	192	1308	8	0·00449
30	196	1268	8	0·00419
35	193	1243	5	0·00384
40	191	1208	7	0·00367
45	189	1188	4	0·00342
50	187	1173	3	0·00319
55	186	1158	3	0·00300
60	184	1138	4	0·00288
65	183	1118	4	0·00278
70	184	1098	4	0·00269
75	184	1078	4	0·00262
80	185	1063	3	0·00253
85	186	1048	3	0·00245
90	185	1038	2	0·00236
95	183	1023	3	0·00231

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
100	181	1008	3	0·00225
105	181	993	3	0·00221
110	181	978	3	0·00217
115	182	958	4	0·00215
120	182	943	3	0·00217
$k_m = 0·00333$ (0 00497)		$G_m = 6·25$	Hydr.- $t_m^0 = 187$ (193)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
76	45	187, 174	20, 4	487, 270	182 (186)	7·4	330 (416)
77	55	191, 178, 188	22, 1	578, 161	185 (183)	5·1	294 (465)
78	55	202, 181, 185	26, 2	688, 323	187 (193)	8·3	454 (609)

F. $c = 1$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 79.

 $d = 58$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	192	1581	22·6	0·00600
10	189	1517	12·8	0·00479
15	188	1458	11·8	0·00434
20	187	1414	8·8	0·00392
25	186	1380	6·8	0·00356
30	185	1355	5	0·00323
35	184	1335	4	0·00295
40	184	1310	5	0·00279
45	184	1290	4	0·00263
50	184	1275	3	0·00247
55	184	1255	4	0·00237
60	183	1240	3	0·00226
65	202	1230	2	0·00214
70	197	1220	2	0·00204
75	195	1210	2	0·00194
80	193	1200	2	0·00187
85	189	1185	3	0·00183
90	188	1175	2	0·00177
95	187	1165	2	0·00171
100	187	1150	3	0·00168
105	186	1140	2	0·00164
110	185	1130	2	0·00160
115	185	1115	3	0·00158
120	185	1105	2	0 00155
$k_m = 0·00261$ (0·00397)		$G_m = 4·90$	Hydr.- $t_m^0 = 187$ (187)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	<i>d</i>	Hydr.- <i>t</i> ^o	<i>G</i>	<i>k</i> .10 ⁵	Hydr.- <i>t</i> _m ^o	<i>G</i> _m	<i>k</i> _m .10 ⁵
80	61	193, 184	23, 1	622, 103	185 (189)	3·4	207 (349)
81	61	199, 181	13, 1, 3	329, 107	186 (191)	3·6	162 (232)
82	92	197, 186, 187	19, 1	490, 85	190 (193)	3·0	161 (258)

G. *c* = 1·5.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 83.

a = 114.

Zeit	Hydr.- <i>t</i> ^o	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>G</i>	<i>k</i>
5	193	1634	12	0·00313
10	191	1594	8	0·00264
15	190	1579	3	0·00204
20	190	1554	5	0·00187
25	187	1534	4	0·00172
30	186	1514	4	0·00163
35	184	1499	3	0·00151
40	183	1484	3	0·00144
45	183	1469	3	0·00138
50	182	1454	3	0·00133
55	182	1434	4	0·00132
60	182	1419	3	0·00128
65	181	1409	2	0·00123
70	181	1399	2	0·00119
75	181	1384	3	0·00117
80	181	1369	3	0·00116
85	181	1354	3	0·00114
90	181	1344	2	0·00112
95	181	1334	2	0·00109
100	181	1324	2	0·00107
105	181	1309	3	0·00107
110	181	1294	3	0·00105
115	181	1284	2	0·00105
120	181	1274	2	0·00103

*k*_m = 0·00144 (0·00198) *G*_m = 3·50 Hydr.- *t*_m^o = 183 (189)

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	<i>d</i>	Hydr.- <i>t</i> ^o	<i>G</i>	<i>k</i> .10 ⁵	Hydr.- <i>t</i> _m ^o	<i>G</i> _m	<i>k</i> _m .10 ⁵
84	9	194, 198, 197	13, 2	340, 154	196 (197)	4·8	208 (267)
85	9	190, 197	19, 3	496, 209	196 (195)	6·2	260 (327)

H. $c = 2$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 86.

 $d = 43$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	194	1611	16·6	0·00436
10	192	1557	10·8	0·00366
15	188	1513	8·8	0·00329
20	186	1479	6·8	0·00295
25	184	1440	7·8	0·00281
30	183	1410	6	0·00266
35	182	1376	6·8	0·00258
40	181	1346	6	0·00250
45	180	1312	6·8	0·00247
50	180	1282	6	0·00242
55	180	1257	5	0·00236
60	180	1227	6	0·00234
65	188	1202	5	0·00229
70	186	1172	6	0·00229
75	184	1152	4	0·00223
80	183	1127	5	0·00221
85	182	1102	5	0·00220
90	182	1082	4	0·00216
95	182	1062	4	0·00214
100	181	1042	4	0·00211
105	181	1017	5	0·00211
110	180	997	4	0·00209
115	180	972	5	0·00210
120	179	952	4	0·00209
$k_m = 0·00252$ (0·00307)		$G_m = 6·18$	Hydr.- $t_m^c = 183$ (187)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
87	13	186, 175, 181	18, 2	469, 153	181 (178)	4·9	214 (279)
88	68	194, 187	12, 1	303, 75	189 (193)	2·6	116 (164)
89	70	194, 179	12, 1	308, 86	183 (190)	3·0	139 (198)
90	112	188, 184	10, 2	260, 99	185 (187)	3·4	127 (155)
91	112	187, 190, 185	11, 3, 4	287, 139	185 (186)	4·5	163 (190)
123	1	182, 189, 188	20, 4	528, 214	186 (184)	6·3	272 (346)
124	1	184, 182, 183	17, 4, 5	447, 221	183 (184)	6·4	254 (310)

 γ) Einfluß der Wiedererhitzung. $c = 0·2$, $t_r = 550^\circ$.

a) Vollständige Tabellen.

Tabelle 92.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	202	1690	0·8	0·00020
10	202	1686	0·8	0·00021

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
15	202	1682	0·8	0·00021
20	202	1678	0·8	0·00021
25	202	1674	0·8	0 00021
30	205	1599	15	0·00084
35	204	1589	2	0·00079
40	203	1574	3	0·00079
45	201	1554	4	0·00083
50	200	1544	2	0·00081
55	199	1529	3	0·00081
60	198	1514	3	0·00081
65	197	1499	3	0·00082
70	196	1484	3	0·00082
75	194	1469	3	0·00083
80	194	1459	2	0·00081
85	194	1444	3	0·00081
90	194	1429	3	0·00082
95	194	1414	3	0·00082
100	194	1399	3	0·00083
105	194	1379	4	0·00085
110	194	1359	4	0·00087
115	194	1339	4	0·00089
120	194	1324	3	0·00089

$k_m = 0\cdot00070$

$G_m = 3\cdot08$

$\text{Hydr.}\cdot t_m^0 = 198$

Bei diesem Versuche zeigte sich eine sehr schlechte Anfangsaktivität, daher wurde nach 25 Minuten evakuiert, wieder mit Wasserstoff gefüllt und die Hydrierung fortgesetzt, ihr weiterer Verlauf war ein ziemlich konstanter.

Tabelle 93.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	205	1684	2	0·00051
10	205	1674	2	0·00052
15	205	1664	2	0·00052
20	203	1644	4	0·00065
25	202	1624	4	0·00073
30	200	1604	4	0·00079
35	199	1589	3	0·00079
40	198	1569	4	0·00083
45	197	1554	3	0·00084
50	196	1534	4	0·00086
55	196	1509	5	0·00091
60	195	1484	5	0 00096
65	195	1459	5	0·00100
70	194	1434	5	0·00104
75	193	1414	4	0·00103
80	192	1399	3	0·00104
85	191	1379	4	0·00105
90	190	1354	5	0·00108
95	189	1324	6	0·00113

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
100	189	1299	5	0·00115
105	189	1274	5	0·00118
110	188	1254	4	0·00119
115	187	1234	4	0·00120
120	185	1209	5	0·00122
$k_m = 0·00092$ (0·00064)		$G_m = 4·04$	Hydr.- $t_m^0 = 195$ (203)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabellen.

Tab.	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
94	207, 200	3, 8, 7	77, 195	202 (205)	5·9	158 (132)
95	190, 181, 186	3, 6, 3	77, 130, 97	187 (190)	3·3	100 (110)

4. Olivenöl.

 $c = 2$, $a = 1545$, $J_z = 82$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 97.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	188	1501	8·8	0·00250
10	188	1452	9·8	0·00269
15	190	1408	8·8	0·00269
20	190	1378	6	0·00249
25	190	1343	7	0·00243
30	190	1318	5	0·00230
35	190	1303	3	0·00211
40	190	1288	3	0·00198
45	190	1273	3	0·00187
50	190	1263	2	0·00175
55	190	1248	3	0·00169
60	190	1238	2	0·00160
65	190	1228	2	0·00153
70	190	1218	2	0·00147
75	190	1208	2	0·00142
80	190	1198	2	0·00138
85	190	1193	1	0·00132
90	190	1183	2	0·00129
95	190	1173	2	0·00126
100	190	1153	4	0·00127
105	191	1148	1	0·00123
110	191	1138	2	0·00121
115	191	1123	3	0·00120
120	191	1108	6	0·00120
$k_m = 0·00175$ (0·00252)		$G_m = 3·64$	Hydr.- $t_m^0 = 190$ (190)	

Tabelle 98.

 $t_r = 550^0$, $d = 179$.

5	181	1540	1·0	0·00027
10	181	1537	0·6	0·00022
15	181	1535	0·4	0·00019

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
20	181	1531	0·8	0·00020
25	181	1527	0·8	0·00020
30	181	1525	0·4	0·00019
35	181	1522	0·6	0·00019
40	181	1519	0·6	0·00019
45	181	1516	0·6	0·00018
50	181	1514	0·4	0·00018
55	181	1512	0·4	0·00017
60	181	1510	0·4	0·00016
$k_m = 0·00020$ (0·00020)		$G_m = 0·58$	Hydr.- $t_m^0 = 181$	

Wegen zu geringer Aktivität wurde evakuiert, frisch gefüllt und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	193	1435	15	0·00640
10	191	1390	9	0·00459
15	191	1360	6	0·00370
20	189	1340	4	0·00309
25	187	1320	4	0·00270
30	186	1295	5	0·00255
35	185	1280	3	0·00233
40	184	1265	3	0·00217
45	182	1250	3	0·00204
50	182	1240	2	0·00191
55	182	1230	2	0·00182
60	181	1220	2	0·00171
65	181	1215	1	0·00160
70	181	1213	0·4	0·00150
75	182	1209	0·8	0·00142
80	183	1205	0·8	0·00135
85	183	1200	1	0·00129
90	183	1190	2	0·00126
95	183	1185	1	0·00121
100	183	1180	1	0·00117
105	183	1175	1	0·00112
110	183	1170	1	0·00110
115	183	1166	0·8	0·00106
120	182	1163	0·6	0·00103

Mittelwerte des zweiten Hydrierungsstadiums:

$$k_m = 0·00208 \quad G_m = 2·89 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 183$$

Mittelwerte aus beiden Hydrierungsstadien:

$$k_m = 0·00146 \quad G_m = 2·12 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 180$$

Tabelle 100.

$$t_r = 550^{\circ}, d = 187,$$

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	187	1520	5	0·00142
10	185	1505	3	0·00113
15	185	1490	3	0·00105

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
20	185	1460	6	0·00123
25*	185	1435	5	0·00128
30	203	1305	26	0·00244
35	202	1260	9	0·00253
40	201	1240	4	0·00239
45	200	1225	3	0·00224
50	199	1210	3	0·00212
55	199	1200	2	0·00199
60	198	1190	2	0·00189
65	197	1180	2	0·00180
70	197	1170	2	0·00172
75	197	1160	2	0·00166
80	197	1155	1	0·00158
85	197	1150	1	0·00151
90	197	1145	1	0·00145
95	197	1140	1	0·00139
100	198	1135	1	0·00134
105	198	1130	1	0·00129
110	197	1125	1	0·00125
115	196	1120	1	0·00121
120	195	1117	0·6	0·00117

$$k_m = 0\cdot00159 \quad G_m = 3\cdot75 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 195$$

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tab.	d	t_r	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
99	179	550	196, 189	11, 1, 2	314, 105	189 (192)	3·3	153 (209)

5. Katalysator ohne Träger.

20 g Ölsäure, 0·4 g Ni, $t_r = 550^\circ$, $d = 168$, $a = 1694$.

Tabelle 101.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	196	1690	0·8	0·00020
10	196	1686	0·8	0·00021
15	196	1682	0·8	0·00021
20	196	1679	0·6	0·00019
25	196	1676	0·6	0·00019
30	196	1673	0·6	0·00018
35	192	1670	0·6	0·00018
40	192	1667	0·6	0·00017
45	192	1664	0·6	0·00017
50	192	1661	0·6	0·00017
55	192	1659	0·4	0·00017

$$k_m = 0\cdot00018 \quad G_m = 0\cdot63 \quad \text{Hydr.-}t_m^0 = 194$$

* Es wurde unterbrochen wegen Kabelbruch im Institut, nach einigen Tagen evakuiert, frisch gefüllt und weiter hydriert.

Tabelle 102.

Zeit	Hydr. t^0	$a-x$	G	k
5	184	1689	1	0·00026
10	184	1684	1	0·00026
15	184	1680	0·8	0·00024
20	184	1676	0·8	0·00023
25	192	1674	0·4	0·00021
30	192	1672	0·4	0·00019
$k_m = 0·00023$		$G_m = 0·73$	$\text{Hydr.}-t_m^0 = 186$	

Der Katalysator sedimentierte infolge seiner Schwere bei beiden Versuchen sofort und konnte auch durch das Schütteln nur schlecht gemischt werden.

6. Vollständige Hydrierungen.

20 g Ölsäure, $t_r = 550^\circ$, $a = 1694$.

Tabelle 103.

$c = 2$, $d = 3$.

Zeit	Hydr. t^0	$a-x$	G	k
5	195	1564	26	0·00693
10	197	1479	17	0·00589
15	197	1424	11	0·00503
20	197	1374	10	0·00455
25	196	1349	5	0·00396
30	196	1324	5	0·00357
35	196	1289	7	0·00339
40	195	1269	4	0·00314
45	195	1254	3	0·00291
50	195	1239	3	0·00272
55	195	1224	3	0·00257
60	195	1209	3	0·00244
65	194	1194	3	0·00233
70	194	1179	3	0·00225
75	193	1164	3	0·00217
80	193	1159	1	0·00205
85	193	1149	2	0·00198
90	193	1144	1	0·00189
95	193	1129	3	0·00185
100	193	1124	1	0·00178
105	193	1119	1	0·00172
110	193	1114	1	0·00165
115	192	1099	3	0·00163
120	192	1094	1	0·00158
125	192	1089	1	0·00155
130	192	1084	1	0·00149
135	192	1079	1	0·00145
140	192	1074	1	0·00141
145	192	1064	2	0·00139

Zeit	Hydr.-t ⁰	a-x	G	k
150	192	1054	2	0·00137
155	192	1049	1	0·00134
160	192	1044	1	0·00131
165	192	1039	1	0·00129
170	192	1034	1	0·00126
175	192	1029	1	0·00124
180	192	1019	2	0·00123
185	192	1014	1	0·00120
190	192	1009	1	0·00118
195	192	1004	1	0·00116
200	192	999	1	0·00114
205	191	994	1	0·00113
210	191	989	1	0·00111
215	191	979	2	0·00110
220	191	974	1	0·00109
225	191	969	1	0·00108
230	191	964	1	0·00106
235	191	959	1	0·00105
240	191	954	1	0·00104
245	192	949	1	0·00103
250	192	944	1	0 00102
255	192	939	1	0·00101
260	192	934	1	0·00100
265	192	929	1	0·00098
270	192	924	1	0·00097
275	192	919	1	0·00096
280	192	914	1	0·00095
285	191	909	1	0·00095
290	191	904	1	0·00094
295	191	899	1	0·00093
300	191	894	1	0 00092
305	191	889	1	0·00092
310	191	884	1	0·00091
315	190	879	1	0·00090
320	190	874	1	0·00090
325	190	869	1	0·00089
330	190	864	1	0·00089
335	190	859	1	0·00088
340	190	854	1	0·00087
345	189	849	1	0·00087
350	189	844	1	0·00086
355	189	839	1	0·00086
360	189	834	1	0·00085
365	189	829	1	0·00085
370	189	824	1	0·00084
375	189	821	0·6	0·00084
380	189	819	0·4	0·00083
385	189	814	1	0·00082

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
390	189	809	1	0·00082
395	189	804	1	0·00082
400	189	799	1	0·00082
405	189	796	0·6	0·00081
410	189	791	1	0·00081
415	189	789	0·4	0·00080
420	189	784	1	0·00089
425	189	782	0·4	0·00079
430	189	779	0·6	0·00078
435	189	774	1	0·00078
440	189	770	0·8	0·00078
445	189	768	0·4	0·00077
450	189	764	0·8	0·00077
455	189	760	0·8	0·00076
460	190	756	0·8	0·00076
465	190	754	0·4	0·00075
470	190	752	0·4	0·00075
475	190	749	0·6	0·00075
480	190	745	0·8	0·00074
485	190	741	0·8	0·00074
490	190	738	0·6	0·00074
495	190	735	0·6	0·00073
500	190	732	0·6	0·00073
505	190	730	0·4	0·00072
510	192	725	1	0·00072
515	192	721	0·8	0·00072
520	191	718	0·6	0·00072
525	191	716	0·4	0·00071
530	191	713	0·6	0·00071
535	191	710	0·6	0·00071
540	191	707	0·6	0·00070
545	191	703	0·8	0·00070
550	191	700	0·6	0·00070
555	191	698	0·4	0·00069
560	191	695	0·6	0·00069
565	191	693	0·4	0·00069
570	191	691	0·4	0·00068
575	191	689	0·4	0·00068
590	191	680	0·6	0·00067
605	191	672	0·5	0·00066
620	191	664	0·5	0·00065
635	191	656	0·5	0·00065
650	191	650	0·4	0·00064
665	191	642	0·5	0·00063
680	192	635	0·5	0·00062
695	192	628	0·6	0·00062
710	192	620	0·5	0·00061
725	193	615	0·3	0·00061

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
740	193	606	0·6	0·00060
755	193	600	0·4	0·00059
770	193	591	0·6	0·00059
785	192	585	0·4	0·00059
800	193	576	0·6	0·00058
815	193	570	0·4	0·00058
830	193	561	0·6	0·00057
845	193	555	0·4	0·00057
860	192	546	0·6	0·00057
875	192	540	0·4	0·00057
890	192	531	0·6	0·00056
905	192	525	0·4	0·00056
920	192	519	0·4	0·00056
935	192	513	0·4	0·00055
950	192	506	0·5	0·00055
965	192	500	0·4	0·00055
980	192	493	0·5	0·00054
995	192	488	0·3	0·00054
1010	192	480	0·5	0·00054
1025	192	475	0·3	0·00054
1040	192	470	0·3	0·00053
1055	191	464	0·4	0·00053
1070	191	458	0·4	0·00053
1085	191	450	0·5	0·00053
1100	191	445	0·3	0·00053
1115	191	441	0·3	0·00052
1130	191	438	0·2	0·00052
1145	191	430	0·5	0·00052
1160	191	422	0·5	0·00052
1175	191	415	0·4	0·00058
1190	191	410	0·3	0·00051
1205	191	402	0·5	0·00051
1220	191	396	0·4	0·00051
1235	191	393	0·2	0·00051
1250	191	385	0·5	0·00051
1265	191	380	0·3	0·00051
1280	191	375	0·3	0·00051
1295	187	370	0·3	0·00051
1310	187	363	0·4	0·00051
1325	187	355	0·5	0·00051
1340	188	342	0·4	0·00051
1370	187	331	0·4	0·00051
1400	193	325	0·2	0·00051
1430	192	314	0·4	0·00051
1460	187	305	0·3	0·00051
1580	190	270	0·3	0·00050
1610	187	268	0·06	0·00050

$$k_m = 0\cdot00108 \text{ (} 0\cdot00460 \text{)}$$

$$G_m = 1\cdot30$$

$$\text{Hydr.-}t_m^0 \text{ 191 (197)}$$

Es wurden 2 g Katalysator zugesetzt und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.-t ^o	a-x	G	k
1615	192	178	18	0·00060
1620	192	118	12	0·00071
1625	192	58	12	0·00071
1630	192	13	9	0·00129
1635	192	— 42	11	—
1640	192	— 52	2	—
1645	192	— 57	1	—
1650	190	— 87	6	—
1655	190	— 107	4	—
1660	190	— 127	4	—
1665	190	— 137	2	—
1670	190	— 147	2	—
1675	190	— 157	2	—
1680	190	— 167	2	—
1685	190	— 177	2	—
1690	190	— 180	0·6	—
1695	190	— 180	—	—

Tabelle 104.

c = 2, d = 8

Zeit	Hydr.-t ^o	a-x	G	k
5	197	1645	9·8	0·00255
10	197	1606	7·8	0·00232
15	197	1567	7·8	0·00226
20	197	1533	6·8	0·00217
25	197	1513	3·9	0·00196
30	197	1484	5·8	0·00192
35	197	1465	3·8	0·00180
40	197	1446	3·8	0·00172
45	197	1431	2·9	0·00163
50	196	1416	2·9	0·00156
55	196	1401	2·9	0·00150
60	196	1391	1·9	0·00142
65	196	1381	1·9	0·00136
70	196	1371	1·9	0·00131
75	196	1311	1·9	0·00127
80	196	1351	1·9	0·00122
85	196	1341	1·9	0·00119
90	194	1336	1	0·00115
95	194	1331	1	0·00110
100	194	1326	1	0·00106
105	194	1321	1	0·00103
110	194	1316	1	0·00100
115	194	1311	1	0·00097
120	199	1301	2	0·00095
125	197	1296	1	0·00093
130	197	1291	1	0·00091

Zeit	Hydr.- t°	$a-x$	G	k
135	195	1286	1	0·00089
140	195	1281	1	0·00087
145	195	1276	1	0·00086
150	194	1266	2	0·00094
155	194	1261	1	0·00083
160	194	1256	1	0·00081
165	194	1251	1	0·00080
170	194	1241	2	0·00079
175	194	1236	1	0·00078
180	194	1231	1	0·00077
185	194	1229	0·4	0·00075
190	194	1227	0·4	0·00074
195	194	1225	0·4	0·00072
200	194	1221	0·8	0·00071
205	194	1211	2	0·00071
210	194	1208	0·6	0·00070
215	194	1206	0·4	0·00069
220	194	1201	1	0·00068
225	194	1196	1	0·00067
230	194	1191	1	0·00066
235	194	1186	1	0·00066
240	194	1181	1	0·00065
245	194	1176	1	0·00064
250	194	1171	1	0·00064
255	195	1166	1	0·00063
260	195	1161	1	0·00063
265	195	1156	1	0·00063
270	194	1151	1	0·00062
275	194	1146	1	0·00062
280	194	1141	1	0·00061
285	194	1136	1	0·00061
290	194	1133	0·6	0·00060
295	194	1131	0·4	0·00059
300	194	1126	1	0·00059
305	194	1121	1	0·00059
310	194	1116	1	0·00058
315	194	1112	0·8	0·00058
320	194	1109	0·6	0·00057
325	194	1106	0·6	0·00057
330	194	1101	1	0·00056
335	194	1096	1	0·00056
340	194	1091	1	0·00056
345	194	1088	0·6	0·00055
350	194	1085	0·6	0·00055
355	194	1081	0·8	0·00055
360	194	1076	1	0·00054
365	193	1071	1	0·00054
370	193	1066	1	0·00054

Zeit	Hydr.-t ⁰	a-x	G	k
375	193	1061	1	0·00054
380	193	1058	0·6	0·00054
385	193	1056	0·4	0·00053
390	193	1051	1	0·00053
395	192	1046	1	0·00053
400	192	1041	1	0·00053
405	192	1036	1	0·00052
410	192	1031	1	0·00052
415	192	1026	1	0·00052
420	192	1023	0·6	0·00052
425	192	1021	0·4	0·00002
430	192	1018	0·6	0·00051
435	193	1016	0·4	0·00051
440	193	1011	1	0·00051
445	193	1008	0·6	0·00050
450	193	1006	0·4	0·00050
455	193	1004	0·6	0·00050
460	193	1000	0·8	0·00049
465	193	996	0·8	0·00049
470	193	992	0·8	0·00049
475	193	989	0·6	0·00049
480	193	986	0·6	0·00049
495	193	980	0·4	0·00048
510	193	971	0·6	0·00047
525	193	962	0·6	0·00046
540	193	951	0·7	0·00046
555	193	942	0·6	0·00046
570	193	930	0·8	0·00045
585	193	921	0·6	0·00045
600	193	911	0·6	0·00045
615	192	901	0·6	0·00044
630	192	891	0·6	0·00044
645	192	881	0·6	0·00044
660	192	871	0·6	0·00044
675	192	861	0·6	0·00043
690	192	851	0·6	0·00043
705	192	841	0·6	0·00043
720	192	831	0·6	0·00043
735	191	806	1·6	0·00043
750	191	801	0·3	0·00043
765	191	791	0·6	0·00043
780	191	785	0·4	0·00043
795	191	776	0·6	0·00042
810	191	761	1	0·00043
825	190	756	0·3	0·00042
840	190	751	0·3	0·00042
855	189	743	0·5	0·00042
870	189	731	0·8	0·00042

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
885	189	726	0.3	0.00041
900	189	721	0.3	0.00041
915	189	711	0.6	0.00041
930	189	701	0.6	0.00041
945	189	696	0.3	0.00041
960	189	691	0.3	0.00040
975	189	686	0.3	0.00040
$k_m = 0.00075$ (0.00212)		$G_m = 2.00$	Hydr.- $t_m^0 = 194$ (197)	

Es wurden 2 g Katalysator dazugegeben und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
980	188	596	18.6	0.00046
985	188	511	17	0.00053
990	188	426	17	0.00060
995	188	336	18	0.00070
1000	188	261	15	0.00081
1005	187	231	6	0.00086
1010	186	176	11	0.00097
1015	186	146	6	0.00105
1020	186	121	5	0.00112
1025	185	106	3	0.00117
1030	194	91	3	0.00123
1035	194	81	2	0.00127
1040	194	51	6	0.00146
1045	192	41	2	0.00154
1050	192	31	2	0.00165
1055	189	26	1	0.00173
1060	189	21	1	0.00180
1065	188	18	0.6	0.00185
1070	187	15	0.6	0.00192
1075	187	13	0.4	0.00197
1080	187	9	0.8	0.00211
1085	187	6	0.6	0.00226
1090	187	4	0.4	0.00241
1095	187	1	0.6	0.00295
1100	186	— 1	0.4	—
1105	186	— 3	0.4	—
1110	186	— 4	0.2	—
1115	186	— 5	0.2	—
1120	186	— 6	0.2	—
1125	185	— 7	0.2	—
1145	184	— 8	0.05	—
1160	184	— 11	0.2	—

Tabelle 105.
 $c = 0.1$, $d = 110$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	201	1581	22.6	0.00600
10	200	1522	11.8	0.00465

Zeit	Hydr.-t°	a-x	G	k
15	199	1468	10·8	0·00414
20	199	1429	7·8	0·00378
25	198	1390	7·8	0·00344
30	196	1351	7·8	0·00338
35	195	1321	6	0·00311
40	194	1296	5	0·00291
45	194	1276	4	0·00273
50	193	1251	5	0·00263
55	192	1226	5	0·00265
60	197	1201	5	0·00253
65	196	1181	4	0·00241
70	195	1166	3	0·00232
75	194	1151	3	0·00227
80	193	1136	3	0·00227
85	193	1116	3	0·00213
90	193	1096	4	0·00210
95	193	1081	3	0·00215
100	193	1066	3	0·00201
105	193	1051	3	0·00207
110	193	1041	2	0·00192
115	193	1016	5	0·00193
120	193	1001	3	0·00190

Es wurde 0·1 g Katalysator dazugegeben und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.-t°	a-x	G	k
125	194	962	7·8	0·00197
130	194	928	6·8	0·00201
135	191	879	9·8	0·00211
140	190	845	6·8	0·00216
145	189	801	8·8	0·00224
150	187	771	6	0·00221
155	188	741	6	0·00232
160	188	702	8	0·00239
165	188	672	6	0·00243
170	189	647	5	0·00246
175	189	622	5	0·00249
180	189	597	5	0·00252
185	189	572	5	0·00255
190	190	552	4	0·00256
195	195	527	5	0·00260
200	193	507	4	0·00262
205	193	482	5	0·00266
210	193	467	3	0·00267
215	193	452	3	0·00267
220	193	437	3	0·00267
225	193	417	4	0·00271
230	193	402	3	0·00272
235	193	387	3	0·00273
240	193	372	3	0·00274

Es wurde 0.1 g Katalysator dazugegeben und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.-t°	a-x	G	k
245	197	333	8	0.00295
250	196	294	8	0.00304
255	196	269	5	0.00313
260	196	244	4	0.00324
265	196	219	5	0.00335
270	196	194	5	0.00349
275	195	174	4	0.00359
280	195	159	3	0.00367
285	195	139	4	0.00381
290	195	119	4	0.00398
295	195	109	2	0.00404
300	195	94	3	0.00419
305	195	84	2	0.00428
310	194	69	3	0.00448
315	194	59	2	0.00463
320	194	49	2	0.00481
325	194	39	2	0.00504
330	192	29	2	0.00535
335	192	19	2	0.00552
340	193	14	1	0.00613
345	193	9	1	0.00659
350	193	4	1	0.00750
355	193	3	0.2	0.00775
360	193	2	0.2	0.00813

$k_m = 0.00332$ (388), $G_m = 4.7$, Hydr.- $t_m^e = 193$ (198)

7. Reduktion der Stearinsäure.

$s = 20$, $c = 2$, $t_r = 550^\circ$.

Tabelle 106.

Zeit	Hydr.-t°	G
5	183	5.8
10	183	2
15	183	1
20	184	1.6
25	184	1.4
30	186	1
35	186	1.4
40	186	1.4
45	184	1.2
50	184	0.6
55	184	0.6
60	184	0.6
65	184	0.4
70	184	0.4
75	182	0.4
80	182	0.4

Tabelle 107.

Zeit	Hydr.-t°	G
5	179	5.8
10	179	3.8
15	176	3
20	173	2
25	173	1
30	172	1
35	171	1
40	171	1
45	171	1
50	171	0.6
55	171	0.4
60	171	0.4
65	171	0.4
70	171	0.4
75	172	0.4
80	172	0.4

Zeit	Hydr.- t^0	G	Zeit	Hydr.- t^0	G
85	182	0·4	85	174	0·4
90	182	0·2	90	176	0·2
95	182	0·2	95	176	0·2
100	182	0·2	100	176	0·2
105	182	0·2	105	174	0·2
110	180	0·2	110	174	0·4
115	180	0·2	115	174	0·4
120	179	0·2	120	174	0·2

$G_m = 0·93$ Hydr.- $t_m^0 = 183.$ $G_m = 1·03$ Hydr.- $t_m^0 = 173.$

8. Kieselsäureträger.

$s = 20$ (Ölsäure), $c = 2$, $t_r = 550^0$, $a = 1694.$

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 108.

$d = 10.$

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	191	1664	6	0·00155
10	189	1644	4	0·00130
15	186	1629	3	0·00113
20	186	1609	4	0·00112
25	182	1591	3·8	0·00109
30	181	1575	3·2	0·00105
35	180	1559	3·2	0·00103
40	179	1544	3	0·00101
45	179	1529	3	0·00099
50	179	1514	3	0·00098
55	179	1499	3	0·00097
60	179	1489	2	0·00093
65	179	1479	2	0·00091
70	179	1466	2·6	0·00090
75	179	1454	2·4	0·00089
80	179	1444	2	0·00087
85	179	1439	1	0·00083
90	179	1429	2	0·00082
95	179	1424	1	0·00079
100	179	1416	1·6	0·00078
105	179	1409	1·4	0·00076
110	179	1400	1·8	0·00075
115	179	1394	1·2	0·00074
120	179	1391	0·6	0·00071

$k_m = 0·00095$ (0·00114) $G_m = 2·53$ Hydr.- $t_m^0 = 181$ (185.)

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 109.

d	Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
10	192, 177	9, 1·4	229, 78	180 (184)	2·7	125 (142)

9. Mit Natriumkarbonat gefällter Katalysator.

 $s = 20$ (Ölsäure), $c = 2$, $t_r = 550$, $a = 1694$.

a) Vollständige Tabellen.

Tabelle 110.

 $d = 33$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	202	1674	4	0·00104
10	199	1659	3	0·00091
15	197	1649	2	0·00078
20	194	1634	3	0·00078
25	193	1624	2	0·00073
30	191	1619	1	0·00066
35	190	1614	1	0·00060
40	190	1604	2	0·00059
45	189	1599	1	0·00056
50	189	1594	1	0·00053
55	188	1584	2	0·00053
60	188	1579	1	0·00051
65	187	1574	1	0·00049
70	187	1569	1	0·00048
75	187	1564	1	0·00046
80	187	1559	1	0·00045
85*	187	1549	2	0·00046
90	199	1494	11	0·00061
95	199	1449	9	0·00071
100	198	1404	9	0·00082
105	198	1364	8	0·00090
110	196	1434	6	0·00094
115	194	1289	9	0·00103
120	195	1264	5	0·00106
$k_m = 0·00069$ (0·00077)		$G_m = 3·6$	Hydr.- $t_m^0 = 192$ (195)	

Tabelle 111.

 $d = 41$.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
15	188	1689	1	0·00009
20	187	1679	2	0·00019
25	185	1664	3	0·00031
30	185	1654	2	0·00035
35	185	1644	2	0·00037
40	185	1639	1	0·00036
45	185	1634	1	0·00035
50	185	1629	1	0·00034
55	184	1619	2	0·00036

* Wegen eines Defektes an der Schüttelmaschine mußte die Hydrierung nach 85 Minuten unterbrochen werden. Nach ca. 8 Tagen wurde evakuiert, frisch gefüllt und weiter hydriert.

Zeit	Hydr.-t°	a-x	G	k
60	184	1599	4	0·00042
65	183	1584	3	0·00045
70	183	1564	4	0·00050
75	183	1549	3	0·00052
80	183	1539	2	0·00052
85	183	1524	3	0·00054
90	183	1514	2	0·00054
95	183	1499	3	0·00056
100	183	1484	3	0·00057
105	183	1469	3	0·00059
110	183	1454	3	0·00060
115	183	1439	3	0·00062
120	183	1429	2	0·00062
$k_m = 0·00044$ (0·00024)		$G_m = 2·2$	Hydr.-t _m ° = 184 (186)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 112.

d	Hydr.-t°	G	k·10 ⁵	Hydr.-t _m °	G _m	k _m ·10 ⁵
41	188, 179, 186	1, 5, 2	26, 79, 75	183 (184)	2·6	67 (56)

10. Verwendung eines Gemenges
von bei verschiedenen Temperaturen reduzierten Katalysatoren.

s = 20 (Ölsäure), a = 1694.

A. c = 0·5.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 113.

Zeit	Hydr.-t°	a-x	G	k
5	182	1654	8	0·00207
10	182	1639	3	0·00143
15	182	1619	4	0·00132
20	183	1599	4	0·00125
25	183	1584	3	0·00117
30	183	1569	3	0·00111
35	183	1559	2	0·00101
40	183	1549	2	0·00097
45	183	1539	2	0·00093
50	183	1532	1·4	0·00087
55	183	1524	1·6	0·00084
60	183	1518	1·2	0·00079
65	183	1513	1	0·00076
70	183	1509	0·8	0·00072
75	183	1501	1·6	0·00070
80	183	1494	1·4	0·00068
85	183	1484	2	0·00068
90	183	1471	2·6	0·00068
95	183	1460	2·2	0·00063

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
100	183	1452	1·8	0·00067
105	183	1444	1·8	0·00066
110	183	1437	1·4	0·00065
115	183	1432	1	0·00063
120	183	1424	1·6	0·00063
$k_m = 0·00091$ (0·00126)		$G_m = 2·26$	Hydr.- $t_m^0 = 182$ (183)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 114.

Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
183, 190	14, 1	366, 78	187 (190)	2·7	126 (188)

B. $c = 1$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 115.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	180	1620	14·8	0·00388
10	182	1595	5	0·00262
15	184	1570	5	0·00220
20	184	1520	10	0·00235
25	184	1500	4	0·00211
30	184	1475	5	0·00200
35	183	1460	3	0·00185
40	183	1445	3	0·00173
45	183	1430	3	0·00164
50	183	1415	3	0·00156
55	183	1400	3	0·00151
60	185	1385	3	0·00146
65	186	1375	2	0·00127
70	186	1365	2	0·00134
75	190	1355	2	0·00129
80	190	1345	2	0·00125
85	190	1338	1·4	0·00121
90	188	1330	1·6	0·00117
95	188	1320	2	0·00114
100	188	1310	2	0·00112
105	188	1300	2	0·00110
110	188	1295	1	0·00106
115	188	1285	2	0 00104
120	186	1277	1·6	0·00102
$k_m = 0·00162$ (0·00226)		$G_m = 3·47$	Hydr.- $t_m^0 = 185$ (184)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 116.

Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
182, 181	10, 1, 2	260, 96	181 (182)	3·3	144 (209)

C. $c = 1.5$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 117.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	186	1638	11	0.00287
10	186	1609	6	0.00224
15	190	1569	8	0.00222
20	190	1544	5	0.00201
25	188	1524	4	0.00184
30	188	1504	4	0.00172
35	188	1484	4	0.00164
40	188	1469	3	0.00155
45	188	1449	4	0.00151
50	188	1429	4	0.00158
55	188	1419	2	0.00140
60	188	1414	1	0.00131
65	188	1389	5	0.00133
70	187	1374	3	0.00130
75	187	1359	3	0.00128
80	187	1344	3	0.00126
85	187	1337	1.4	0.00124
90	187	1329	1.6	0.00117
95	187	1319	2	0.00114
100	187	1309	2	0.00112
105	187	1299	2	0.00110
110	187	1289	2	0.00108
115	187	1274	3	0.00108
120	187	1264	2	0.00106
$k_m = 0.00150$ (0.00201)		$G_m = 3.58$	Hydr.- $t_m^0 = 187$ (188)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 118.

Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
184, 190, 189	14, 1, 2	366, 102	188 (189)	3.5	165 (240)

D. $c = 2$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 119.

Zeit	Hydr.- t^0	$a-x$	G	k
5	186	1624	14	0.00366
10	186	1597	5.4	0.00265
15	186	1569	5.6	0.00227
20	186	1547	4.4	0.00197
25	186	1529	2.8	0.00178
30	186	1514	3	0.00163

Zeit	Hydr.- t^0	$a - x$	G	k
35	186	1504	2	0·00148
40	186	1494	2	0·00136
45	184	1484	2	0·00128
50	184	1474	2	0·00121
55	182	1464	2	0·00115
60	182	1454	2	0·00111
65	182	1444	2	0·00107
70	186	1429	3	0·00106
75	186	1424	1	0·00101
80	186	1417	1·4	0·00097
85	186	1409	1·6	0·00094
90	186	1397	2·2	0·00093
95	188	1392	1	0·00090
100	188	1384	1·6	0·00088
105	186	1371	2·6	0·00085
110	186	1365	1·2	0·00085
115	186	1360	1	0·00083
120	186	1351	1·8	0·00082
$k_m = 0·00135$ (0·00206)		$G_m = 2·81$	Hydr.- $t_m^0 = 185$ (186)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 120.

Hydr.- t^0	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m^0	G_m	$k_m \cdot 10^5$
186, 184	12, 2	313, 89	185 (186)	3·1	128 (181)

E. $c = 2·5$.

a) Vollständige Tabelle.

Tabelle 121.

Zeit	Hydr.- t^0	$a - x$	G	k
5	190	1629	13	0·00340
10	192	1594	7	0·00264
15	196	1569	5	0·00221
20	196	1549	4	0·00194
25	196	1534	3	0·00172
30	198	1514	4	0·00162
35	198	1504	2	0·00148
40	198	1494	2	0·00136
45	198	1479	3	0·00131
50	198	1464	3	0·00127
55	198	1449	3	0·00123
60	198	1439	2	0·00118
65	198	1424	3	0·00116
70	198	1409	3	0·00114
75	198	1394	3	0·00113
80	198	1379	3	0·00112

Zeit	Hydr.- t°	$a-x$	G	k
85	198	1369	2	0·00109
90	198	1359	2	0·00106
95	198	1339	4	0·00108
100	198	1324	3	0·00107
105	198	1314	2	0·00105
110	198	1294	4	0·00106
115	198	1284	2	0·00105
120	198	1264	4	0·00106
$k_m = 0\cdot00143$ (0·00203)		$G_m = 3\cdot6$	Hydr.- $t_m^{\circ} = 197$ (196)	

b) Auszugsweise mitgeteilte Tabelle.

Tabelle 122.

(Die hier verwendete Ölsäure war nicht rektifiziert worden.)

Hydr.- t°	G	$k \cdot 10^5$	Hydr.- t_m°	G_m	$k_m \cdot 10^5$
188, 192	27, 28, 1	721, 729, 233	190 (190)	6·7	383 (593)

11. Zusammenfassung.

In einer Versuchsanordnung, die aus der von R. THOMAS benutzten entstanden ist, werden mit auf Kieselgur niedergeschlagenem Nickel als Katalysator die Hydrierungsgeschwindigkeiten der Zimtsäure, ihres Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, Benzyl- und Phenylesters, ferner der Ölsäure und des Olivenöls bei 180—200° gemessen und zum besseren Vergleiche die monomolekularen Konstanten berechnet, die indessen mit wenigen Ausnahmen stetig und besonders anfangs sehr stark absinken und in den verschiedenen Versuchsreihen trotz scheinbar ganz gleicher Bedingungen sehr große Abweichungen zeigen.

Von den obigen Estern wird die Hydrierungsgeschwindigkeit des Äthylesters am kleinsten, die des Benzylesters am größten gefunden und ebenso wie die des *n*-Propyl- und Phenylesters auch größer als die der Zimtsäure selbst. Dennoch läßt sich mit Rücksicht auf die außerordentlich starken Schwankungen der „Konstanten“ ein Einfluß des Alkoholrestes auf die Hydrierungsgeschwindigkeiten der Zimtsäureester nicht mit voller Sicherheit feststellen, sondern nur wahrscheinlich machen.

Wird die Reduktionstemperatur des Katalysators von 250° auf 320°, 460°, 500° und 550° erhöht, so nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit der Ölsäure zwischen 250° und 320° rasch, von da — und besonders von 460° — an aber so langsam zu, daß sie innerhalb der weiten Grenzen der Meßgenauigkeit als konstant angesehen werden kann.

Unter den Versuchsbedingungen wird die Geschwindigkeit der Hydrierung von 20 g Ölsäure nur durch Steigerung der Katalysatormenge von 0·025 g bis zu 0·1 g bedeutend vergrößert, eine weitere Steigerung bis auf 2 g ist ohne Einfluß.

Hydriert man 20 g Ölsäure statt mit 2 g Nickelkieselgur, das 20 % Nickel enthält, mit 0·4 g Nickel allein, so werden 10—15 mal kleinere „Konstanten“ erhalten, während diese noch immer 4—5 mal bzw. 2—3 mal kleiner sind, wenn ein mit Natriumkarbonat statt mit Natronlauge bereiteter Nickelkieselgurkatalysator verwendet, bzw. wenn letzterer durch einen Nickelkieselsäurekatalysator ersetzt wird.

Bei der „Totalhydrierung“ der Ölsäure werden unter den Versuchsbedingungen etwas mehr als zwei Wasserstoffatome pro Molekel Ölsäure verbraucht, was auf Wasserstoffverbrauch durch die Karboxylgruppe zurückzuführen ist, denn eine Grammolekel Stearinsäure verbraucht unter den gleichen Bedingungen im Verlaufe von 2 Stunden etwa $\frac{1}{11}$ Grammatom Wasserstoff.

Unter den Versuchsbedingungen wird Ölsäure ungefähr gleich rasch wie Zimtsäure hydriert, beide aber entschieden rascher als Olivenöl.
