

# Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen II

Von

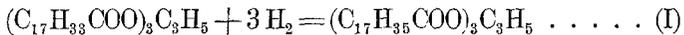
ANTON KAILAN und JOSEF KOHBERGER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

Den Anlaß zu den nachstehend mitgeteilten, bereits in den Jahren 1923 und 1924 ausgeführten<sup>1</sup> Versuchsreihen hat eine Veröffentlichung von R. THOMAS<sup>2</sup> gegeben, in der die Geschwindigkeit, mit der Triolein in Gegenwart von Nickel sich mit Wasserstoff sättigt, proportional der Potenz  $3/2$  des Wasserstoffdruckes ( $p$ ) gefunden worden ist.

Da diese Hydrierung nach THOMAS durch die Gleichung



dargestellt wird, so erhalten wir nach ihm für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{Triolein}} \cdot (C_{H_2})^3 \dots \dots \dots (II)$$

d. h. „sie ist proportional der dritten Potenz der Konzentration des Wasserstoffes, der sich tatsächlich an der Reaktionsstelle befindet“. THOMAS führt weiter aus: „Bei konstanter Temperatur ist die Löslichkeit von Wasserstoff in Nickel proportional der Quadratwurzel des Druckes. Der absorbierte Wasserstoff ist daher wahrscheinlich in atomarer Form<sup>3</sup> vorhanden, denn in dem Gleichgewichte  $H_2 \rightleftharpoons 2H$  ist

$$C_H = K \cdot \sqrt{C_{H_2}} \dots \dots \dots (III)$$

Für  $C_{H_2}$  in dem Ausdrücke für die Hydrierungsgeschwindigkeit können wir daher  $\sqrt{p_{H_2}}$  einsetzen, wo  $p$  der Druck des Wasserstoffes ist, und wir erhalten:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{Triolein}} \cdot \sqrt{p_{H_2}}^3 \dots \dots \dots (IV)$$

Mit anderen Worten: die Geschwindigkeit ist proportional  $p^{1.5}$ , was in Übereinstimmung steht mit unseren Versuchsergebnissen.“ THOMAS

<sup>1</sup> Durchwegs von JOSEF KOHBERGER; aus äußeren Gründen erfolgt ihre Veröffentlichung erst jetzt.

<sup>2</sup> Journ. Indian Chem. Soc. 39, 1920, S. 10.

<sup>3</sup> K. SIEVERTS, Z. Elektrochem. 16, 1910, S. 707.

rechnet also so, als nähme er an, daß — genügende Rührungs-  
geschwindigkeit vorausgesetzt — für die Hydrierungsgeschwindigkeit  
nur die bei konstantem Wasserstoffdruck gleichfalls im ganzen  
Reaktionsverlauf konstante Konzentration des in der Absorptions-  
schicht gelösten Wasserstoffes und die des ebenfalls darin gelösten  
Trioleins maßgebend sind und daß die letztere stets der Konzen-  
tration des jeweilig noch vorhandenen nicht gelösten Trioleins pro-  
portional ist. Aber auch dann, wenn es sich nicht um eine Re-  
aktion im heterogenen System handelte — trotzdem THOMAS aus-  
drücklich von einer solchen spricht — wäre seine Schlußfolgerung  
nur richtig, wenn dieser Wasserstoff fast ausschließlich in Form  
von Molekeln vorhanden wäre, so daß seine Gesamtkonzentration  
( $z$ ) praktisch mit der Konzentration der letzteren ( $C_{H_2}$ ) zusammenfiel.  
Denn SIEVERTS findet, wie THOMAS selbst, wie oben erwähnt, zitiert,  
die Löslichkeit von Wasserstoff in Nickel proportional der Qua-  
dratwurzel des Druckes, also:

$$z = k_1 \cdot \sqrt{p_{H_2}} \dots \dots \dots (V)$$

nur wenn  $C_{H_2} \simeq z \dots \dots \dots (VI)$

ist auch  $C_{H_2} \simeq k_1 \cdot \sqrt{p_{H_2}} \dots \dots \dots (VII)$

und es kann dann, wie dies THOMAS tut, in Gleichung (III)  $C_{H_2}$  durch  
 $\sqrt{p_{H_2}}$  ersetzt werden: Obige Annahme, daß  $C_{H_2} \simeq k_1 \cdot \sqrt{p_{H_2}}$ , steht aber  
in Widerspruch mit dem HENRYSCHEN Gesetz und eben deshalb  
nimmt SIEVERTS zur Erklärung der von ihm gefundenen Beziehung  
 $z = k_1 \cdot \sqrt{p_{H_2}}$  an, daß — wie THOMAS gleichfalls zitiert — der im  
Nickel gelöste Wasserstoff so gut wie ausschließlich in atomarer  
Form vorhanden ist. Dann gilt für diesen nach dem Massen-  
wirkungsgesetze:

$$C_H^0 = k_2 \cdot C_{H_2} \dots \dots \dots (VIII)$$

nach dem Verteilungssatze:

$$C_{H_2} = k_3 \cdot p_{H_2} \dots \dots \dots (IX)$$

daher  $C_H = \sqrt{k_2 \cdot k_3 \cdot p_{H_2}} \dots \dots \dots (X)$

und wenn nun  $z \simeq C_H \dots \dots \dots (XI)$

so folgt auch  $z \simeq \sqrt{k_2 \cdot k_3 \cdot p_{H_2}} \dots \dots \dots (XII)$

die von SIEVERTS gefundene Proportionalität der Löslichkeit des  
Wasserstoffes mit der Quadratwurzel des Druckes.

Es darf daher in Gleichung (III) nicht — oder doch nur unter  
oberer gänzlich unwahrscheinlichen Voraussetzung —  $C_{H_2}$  durch  $\sqrt{p_{H_2}}$   
ersetzt werden, wie dies THOMAS tut, sondern nur durch  $p_{H_2}$  gemäß  
Gleichung (IX);  $\sqrt{p_{H_2}}$  könnte nur für  $C_H$  substituiert werden.

Eine kinetische Entscheidung darüber, ob für je eine Wasserstoffmolekel je zwei Wasserstoffatome gleichzeitig reagieren, ist wegen Gleichung (VIII) bekanntlich unmöglich. Falls aber wirklich die Hydrierung nach Gleichung (I), also nicht stufenweise, vor sich ginge, hätten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit:

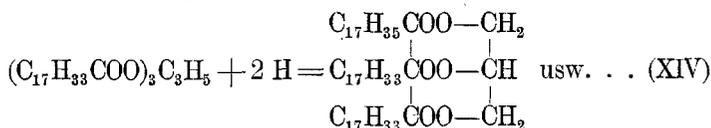
$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{\text{Triolein}} \cdot (C_{\text{H}_2})^3 = k' \cdot C_{\text{Triolein}} \cdot (C_{\text{H}})^6 = k'' \cdot C_{\text{Triolein}} \cdot (p_{\text{H}_2})^3 \quad \text{(XIII)}$$

Wir würden also immer Proportionalität mit der dritten Potenz des Wasserstoffdruckes bekommen. Da dies nicht mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, kann die Hydrierung nicht durch Gleichung (I) dargestellt werden.

Mit der Gleichung (IV) hat THOMAS in Wirklichkeit angenommen, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion eine solche zwischen einer Molekel Triolein und drei (nicht sechs) Wasseratomen ist.

Eine solche Reaktion ist sehr unwahrscheinlich, da man annehmen müßte, daß als Zwischenprodukt  $C_{37}H_{107}O_6$ , also ein freies Radikal, entstünde, das dann mit unmeßbar großer Geschwindigkeit zu  $C_{57}H_{110}O_6$  reduziert würde.

Viel wahrscheinlicher ist es, daß die Hydrierung des Trioleins stufenweise erfolgt, nach der Gleichung:



Nach der Gleichung (XIV) müßte die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes proportional sein, was aber in Widerspruch steht mit den Versuchsergebnissen von THOMAS.

Es wurden daher in einer Versuchsanordnung, die der von THOMAS benützten möglichst genau nachgebildet war, Hydrierungsversuche angestellt, und zwar nicht bloß mit Triolein, also mit einer Verbindung, die drei doppelte Bindungen in der Molekel enthält, sondern auch mit Ölsäure und Ölsäureäthylester, wo keine Möglichkeit zu einer stufenweise verlaufenden Reaktion bestand. War die Hypothese von THOMAS so weit richtig, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Hydrierung des Trioleins eine Reaktion war, an der sich mehr als zwei Wasserstoffatome oder mehr als eine Wasserstoffmolekel beteiligten, so mußte in der Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck ein Unterschied zwischen dieser Hydrierung und etwa der der Ölsäure bestehen,

zu deren Hydrierung überhaupt nur zwei Wasserstoffatome erforderlich sind. Ein solcher Unterschied ließ sich aber nicht nachweisen, und auch die von THOMAS beobachtete Proportionalität der Hydrierungsgeschwindigkeit des Trioleins mit der Potenz  $3/2$  des Wasserstoffdruckes wurde nur in dem von THOMAS untersuchten Druckbereich und auch hier nur annähernd und insbesondere unabhängig davon, ob drei oder nur eine Doppelbindung in der Molekel vorhanden sind, gefunden, nicht aber bei niedrigeren Drucken.

### I. Versuchsanordnung.

Die verwendete Apparatur war im wesentlichen mit der von Fräulein HARDT benützten und beschriebenen <sup>4</sup> identisch. Als Sperrflüssigkeit diente gleichfalls Paraffin. Der Druck wurde auf  $\pm 1$  mm mit einem gegenüber dem von R. THOMAS benützten, etwas abgeänderten Barometer gemessen. Es bestand aus einer dreifach tubulierten WOLFFSCHEN Flasche von  $100\text{ cm}^3$  Inhalt. In dem mittleren Tubus befand sich eine zirka  $160\text{ cm}^3$  lange, bis auf den Grund der Flasche reichende, oben mit einem eingeschliffenen Hahn abgeschlossene Barometerröhre. An dieser war eine Holzskala, die das direkte Ablesen des Druckes gestattete. Die Flasche wurde zirka ein Drittel mit Quecksilber gefüllt und dieses unter Neigen bis etwas über den Hahn hinaufgesaugt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, bis man annehmen konnte, daß die Glasröhre gasfrei war. Der erste Tubus wurde mit dem Ansatz zum Evakuieren der Apparatur durch einen sehr starken Gummidruckschlauch verbunden. Dieser wie alle anderen Gummiverbindungsschläuche wurden durch Einlegen in geschmolzenes Vaseline und tagelanges Evakuieren möglichst gut gedichtet. Der dritte Tubus war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

### II. Darstellung des Ölsäureäthylesters.

Ausgangsmaterial war bei den ersten Versuchen „Ölsäure Merck“. Die daraus nach zweimaliger Vakuumdestillation bei  $10\text{ mm}$  Druck und  $218\text{--}220^\circ$  erhaltene Fraktion wurde mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols versetzt, worauf bis zur Sättigung unter Eiskühlung getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet und sodann im Wasserbade zirka 4 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt wurde. Hierbei schied sich unter Bräunen die vorher homogene Flüssigkeit in 2 Schichten, von denen die untere, den Ester enthaltende, mehrmals mit verdünnter Sodalösung und — nach Neu-

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 307, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 307.

tralisierung der letzten Spuren Ölsäure mit der berechneten Menge verdünnter Kalilauge — mit Wasser ausgewaschen wurde.

Der schließlich neutral reagierende Ester wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abgenutscht und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Nach zweimaligem Rektifizieren (Siedepunkt 203—206° bei 10 mm Druck) zeigte der Ester nur mehr einen leichten Stich ins Gelbliche und reagierte neutral. Die Jodzahl war 74.1 (ber. 81.8). Daher war noch eine Verunreinigung mit 9.4% Estern gesättigter Fettsäuren vorhanden, wenn an solchen ungesättigter nur der Ölsäureäthylester vorlag.

Da das Ergebnis also nicht befriedigte, wurden Versuche mit technischem Elain (aus den Apollowerken Schicht A.-G.) gemacht, das zunächst von den größten mechanischen Verunreinigungen durch Abfiltrieren befreit wurde. Durch Fraktionieren im Vakuum, Ausfrieren und Abnutschen des flüssig gebliebenen Anteiles wurde endlich eine Ölsäure erhalten, deren Jodzahl innerhalb der Fehlergrenzen mit der theoretischen übereinstimmte, und daraus durch Veresterung in der vorbeschriebenen Weise chemisch reiner Ölsäureäthylester in einer Ausbeute von 60% der theoretischen Menge. Der Berechnungsexponent war  $n_D = 1.45364$  bei 16° C.

Stets wurde sorgfältig darauf geachtet, Verunreinigungen zu vermeiden, die bei der späteren Hydrierung hätten schädlich wirken können.

Um eine Verunreinigung mit Schwefel aus den Gummistopfen während der Destillation zu verhindern, wurden diese durch Asbestplättchen und Korkstopfen vor zu hoher Temperatur und direkter Berührung mit den Ölsäuredämpfen geschützt. Ferner wurde zur Vermeidung einer Verunreinigung durch die Laboratoriumsluft und einer etwaigen Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht, wie sonst üblich, durch die Kapillare Luft, sondern getrocknete Kohlensäure oder Stickstoff geleitet.

### III. Darstellung der Katalysatoren.

Anfänglich wurde versucht, den Katalysator nach den Angaben von SABATIER<sup>5</sup>, VANNINO<sup>6</sup> und THOMAS<sup>7</sup> durch Ausfällen von kobaltfreiem  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit der entsprechenden Menge Kalilauge zu bereiten, zu trocknen und im Wasserstoffstrom bei anfangs 180° C und nachher 240° C in einem Verbrennungssofen mit einer ähnlichen Apparatur wie die von HENLE<sup>8</sup> angegebene zu reduzieren. Da aber der so dargestellte Katalysator fast gar keine Aktivität zeigte, wurde er später nach den Angaben von BRUHN durch Niederschlagen von Nickelnitrat auf Aluminiumoxyd bereitet: 52 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden mit 29 g Natriumaluminat „Kahlbaum“ siedend heiß ausgefällt, dann 15 Minuten lang zur Vervoll-

<sup>5</sup> SABATIER, La Katalyse en Chimie organique.

<sup>6</sup> VANNINO, Handbuch der präparativen Chemie, I. Teil.

<sup>7</sup> THOMAS, l. c.

<sup>8</sup> HENK, Organisch-chemisches Praktikum, S. 93.

ständigung der Fällung ein lebhafter Kohlensäurestrom durchgeleitet, der breiige Niederschlag heiß abgenutscht und so lange mit heißem Wasser nachgewaschen, bis die Flammenreaktion auf Natrium nur mehr schwach ausfiel. Dieses Gemenge von Nickelkarbonat und Aluminiumhydroxyd wurde mit 60 g gereinigtem Aluminiumoxyd „Kahlbaum“ verrührt, mit Wasser mehrmals aufgeschwemmt, wieder abgenutscht und heiß ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 150° wurde der Katalysator in der Achatreibschale so lange verrieben, bis kein Knirschen mehr hörbar war und sodann im Verbrennungsofen bei 300° C reduziert. Dazu wurde elektrolytisch hergestellter Bombenwasserstoff, frei von Arsen und Schwefel, verwendet. Zur Vorsicht wurden zwei mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung beschickte Waschflaschen und eine zirka 30 cm lange Chlorkalziumröhre vorgelegt. Nach beendeter Reduktion wurde der Katalysator in kleine Phiolen (Fassungsraum zirka 0.6 g Katalysator) unter gleichzeitigem vorsichtigem Evakuieren eingeschmolzen. Dieser 20%ige Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator war ziemlich aktiv. Auf Grund einer Abhandlung KELBERS<sup>s</sup> wurden auch Versuche mit auf Kieselgur niedergeschlagenem Ni angestellt, wobei, wie die folgenden Tabellen zeigen, die Angaben KELBERS<sup>s</sup> über die besondere Wirksamkeit eines solchen Katalysators bestätigt werden konnten. Die Darstellung geschah auf folgende Weise: 15 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden siedend heiß mit 8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgefällt, mehrmals heiß abgenutscht und mit 15 g technischem, bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Kieselgur verrührt, wiederholt aufgeschwemmt, abgenutscht und so lange heiß nachgewaschen, bis alles Natriumkarbonat entfernt war. Die weitere Behandlung war dieselbe wie beim Nickel-Aluminiumoxydkatalysator, nur wurde zur Reduktion kein Verbrennungsofen, sondern ein durch eine elektrische Heizspirale erhitztes Rohr verwendet, in dem, je nachdem ob es mit Asbest außen umwickelt war oder nicht, eine Maximaltemperatur von 360 bzw. 316° erreicht wurde. Bei letzterer Temperatur war die Reduktion selbst nach einer Woche noch nicht beendet, bei zirka 360° C aber schon innerhalb eines Tages. Nach dem Auskühlen im Wasserstoffstrom wurde eine halbe Stunde lang trockene, reine Kohlensäure durchgeleitet, um den pyrophoren Katalysator vor Oxydation zu schützen. Wird der so hergestellte Katalysator in gutschließenden Wägegläschen im Exsikkator verwahrt, so büßt er selbst nach zwei Monaten nichts an seiner Aktivität ein.

Ferner wurde nach der gleichen Methode auch Kobalt auf Kieselgur niedergeschlagen: 15 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden mit 8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgefällt und nach dem üblichen Waschen wieder mit 15 g Kieselgur ersetzt. So wurde ein Kobalt-Kieselgurkatalysator mit 20% Co-Gehalt gewonnen. Mit einem statt aus Nickelnitrat aus Nickelsulfat bereiteten Katalysator erhielt man, trotzdem die  $\text{SO}_4^{2-}$  ausgewaschen worden waren, bis die Probe mit  $\text{BaCl}_2$  negativ ausgefallen war, höchstens 1% der früher erreichten Additionsgeschwindigkeit. Offenbar waren Spuren von Nickelsulfat der Umsetzung entgangen (bzw. hatten basisches Nickelsulfat gebildet), konnten aus dem zähen Brei nicht ausgewaschen werden und hatten bei der Reduktion Nickelsulfid gegeben. Beim Erhitzen dieses Präparates mit konzentrierter Salzsäure trat schwacher Schwefelwasserstoffgeruch auf. Nickelsulfat ist daher auf keinen Fall als Ausgangsmaterial empfehlenswert.

Es wurden auch Versuche mit Nickelnitrat auf Ceroxalat angesetzt, die auf 4 Teile  $\text{CeO}_2$  1 Teil Nickel enthielten. Dieser sehr pyrophore Katalysator war trotz seiner Feinheit fast gar nicht aktiv.

Auch Nickel aus Nickelsulfat auf Talk erwies sich infolge Sulfidgehaltes als unwirksam. Nickel aus Nickelnitrat, auf Talk niedergeschlagen, zeigte nur zirka ein Drittel der Aktivität des Nickel-Kieselgurkatalysators.

Um die basischen Sulfate aus dem Niederschlage herauszubringen, wurde bei der Darstellung eines Kobalt-Nickel-Kieselgurkatalysators (10% Ni, 10% Co, 80% Kieselgur) zum Ausfällen nicht Natriumkarbonat, sondern Kalilauge aus „Kaliumhydroxyd in Stücken, reinst Merck“ und Brom verwendet. Dennoch war die Aktivität trotz intensivstem Auswaschen bedeutend geringer, obgleich nach der Reduktion die Reaktion auf Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoff negativ ausfiel.

#### IV. Ausführung der Hydrierungen.

In die 100  $\text{cm}^3$  fassende Schüttelbirne wurden 0.5 g Katalysator, enthaltend 0.1 g Nickel, eingewogen. (Damit wurde meist eine bedeutend größere Hydrierungsgeschwindigkeit erreicht als von THOMAS mit 0.2 g Nickelpulver.) Ohne den Katalysator aufzurühren, wurden 20  $\text{cm}^3$  der zu hydrierenden Substanz hineinpipettiert. Zur Verdrängung der Luft wurde 1—3 Minuten lang ein ziemlich starker Wasserstoffstrom durch die ganze Apparatur bei offenem Hahn zur Wasserstrahlpumpe durchgeblasen, dann

etwa fünfmal rasch hintereinander bis auf 10 *mm* Druck evakuiert und jedesmal bis auf 760 *mm* mit Wasserstoff aufgefüllt. Nun wurde das Reaktionsgefäß in den schon vorher auf 180° C erhitzten Ofen eingeschoben und ca. 10 Minuten lang bis zum Temperaturengleich auf 10 *mm* Druck gehalten. Nach der fünften Minute dieses Anheizens wurde eine Minute lang die Schüttelmaschine in Bewegung gesetzt, um den Katalysator gleichmäßig in der Flüssigkeit zu verteilen.

Nach Ablauf dieser 10 Minuten wurden sowohl der Hahn zur Wasserstrahlpumpe als auch der die beiden Druckgefäße trennende Hahn geschlossen und gleichzeitig die Schüttelmaschine so in Bewegung gesetzt, daß die Tourenzahl etwa 200 in der Minute betrug. (Bei einer solchen von 50 in der Minute war die Additionsgeschwindigkeit etwa 20mal kleiner.) Durch Nachströmlassen des Wasserstoffes wurde das Paraffin aus dem zweiten Druckgefäß in das erste gepreßt und so der Druck im Reaktionsgefäß konstant gehalten. Die absorbierten Wasserstoffmengen wurden alle 5 Minuten an der Einteilung des zweiten Druckgefäßes abgelesen. Gewöhnlich wurden 520 *cm*<sup>3</sup> Wasserstoff addiert, entsprechend der Menge des verdrängbaren Paraffins im zweiten Druckgefäß. Alle Reaktionen wurden bei 180° ± 5° durchgeführt. Anfangs zeigte sich immer, daß bei Unterdruck (360 *mm*), wenn die ersten 520 *cm*<sup>3</sup> verbraucht waren und frisch aufgefüllt war, die Reaktion unverhältnismäßig langsamer vor sich ging und manchmal überhaupt ganz aufhörte. Da die Apparatur so gut gedichtet war, daß selbst bei monatelangem Stehenlassen der Druck konstant blieb, war es nur möglich, daß durch die Undichtigkeit des Reduzierventils der Wasserstoffbombe bei Unterdruck öfters mit Schwefelwasserstoff verunreinigte Laboratoriumsluft eingesaugt wurde. Es wurde daher später bei Versuchsbeginn stets die Apparatur auf 760 *mm* Druck gefüllt, der dritte Hahn geschlossen und mit der Wasserstrahlpumpe bis auf 360 *mm* abgesaugt. Dann erst wurde der zweite Hahn geschlossen und so vermieden, daß Schwefelwasserstoff in das Reaktionsgefäß gelangte. Für den nachfolgenden Versuch mußte selbstverständlich die Apparatur besonders kräftig mit Wasserstoff ausgespült werden, wenn keine Reaktionsverzögerung eintreten sollte. Anscheinend dürften die niedrigen Werte, die THOMAS bei Unterdruck erhielt, eine ähnliche Ursache haben.

Um allfällige Fehler auszuschalten, die auf Vergiftung zurückzuführen wären, wurden die Reaktionen in der Reihenfolge

360 mm, 1160 mm, 760 mm mehrmals im Tage hintereinander wiederholt.

### V. Die Versuchsreihen.

In den nachstehenden Tabellen sind unter  $t$  die Reaktionszeiten in Minuten, unter  $k$  die monomolekularen Konstanten für Minuten und BRIGGSCHÉ Logarithmen angegeben, unter  $k_m$  das arithmetische Mittel aller  $k$ , eingeklammert der, wo nichts anderes angegeben ist, zwischen  $t = 10$  und 30 gefundenen; die eingeklammerten  $k$ -Werte der Einzelbestimmungen wurden bei der Ermittlung der  $k_m$  nicht berücksichtigt;  $a$  bzw.  $a-x$  bedeuten die  $cm^3$  Wasserstoff bei  $18^\circ$  und dem betreffenden Druck, die von der einpipettierte Menge der zu hydrierenden Substanz zu Versuchsbeginn bzw. nach  $t$  Minuten noch addiert werden konnten.

Beim Olivenöl wurden die  $a$  aus der Jodzahl (im Mittel 84), beim Ölsäureäthylester und den Ölsäuren aus den theoretischen Werten berechnet unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die verwendeten  $20\text{-}cm^3$ -Pipetten im Mittel von Olivenöl  $18.2\text{ g}$ , vom Ölsäureäthylester  $17.20\text{ g}$  und von der Ölsäure  $17.42\text{ g}$  ausfließen ließen.

Diese  $a$  sind nicht streng richtig; sie sind einerseits zu groß, denn es fand schon eine wenn auch geringe Wasserstoffaddition vor dem Momente statt, von dem ab die Zeiten gerechnet wurden, da während des etwa 10 Minuten dauernden Anwärmens die zu hydrierende Substanz — allerdings ohne daß geschüttelt wurde — mit Wasserstoff in Berührung stand; andererseits sind die  $a$  aber wenigstens bei der Ölsäure wieder zu klein — und dieser Fehler dürfte hier überwiegen —, weil, wie Fräulein HARDT<sup>9</sup> gezeigt hat, die Ölsäuremolekel unter den Versuchsbedingungen mehr als zwei Wasserstoffatome addiert, so daß offenbar auch eine — allerdings langsame — Reduktion der Karboxylgruppe stattfindet.

Bei den durch andere Fehlerquellen bewirkten außerordentlich starken Schwankungen der  $k$ -Werte spielt aber diese verhältnismäßig geringe Unsicherheit der  $a$ -Werte, außer bei sehr weit vorgeschrittenem Umsatze, keine Rolle.

In den Tabellen findet man noch unter  $r$  den Wasserstoffdruck in Millimetern Quecksilber angegeben.

Die Nummern der Versuchsreihen entsprechen der Reihenfolge ihrer Ausführung.

#### A. 20% Nickel auf Aluminiumoxyd.

##### 1. Olivenöl.

a)  $p = 760$ ,  $a = 1465$ .

Tabelle 1.				Tabelle 2.			
$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$	$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1410	9	277	5	1445	4	118
11	1350	12	323	10	1390	11	228
16	1325	5	273	15	1330	12	279
21	1285	10	272	20	1270	12	310
26	1240	9	278	25	1230	8	304

<sup>9</sup> L. c.

(Zu Tab. 1.)

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
33	1180	8.5	291
36	1150	10	292
41	1115	7	289
46	1075	8	292
53	1040	5	281
56	1015	8	291
61	980	7	286
66	960	4	278

$$k_m \cdot 10^5 = 286 \text{ (287).}$$

Tabelle 3.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1450	3	88
10	1445	1	59
15	1420	5	90
20	1335	17	202
25	1240	19	290
30	1185	13	307
35	1140	9	311
40	1090	10	321
45	1045	9	326
50	1000	9	332
55	955	9	338

$$k_m \cdot 10^5 = 303 \text{ (266).}$$

Tabelle 5.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1440	5	148
10	1395	9	212
15	1355	8	226
20	1330	5	210
25	1295	7	214
30	1245	10	235
35	1200	9	247
40	1170	6	244
45	1135	7	246
50	1105	6	245
55	1070	7	248
60	1050	4	241
65	1010	8	249
70	985	7	246
75	955	6	248

$$k_m \cdot 10^5 = 231 \text{ (220).}$$

(Zu Tab. 2.)

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
30	1190	8	301
35	1160	6	289
40	1130	6	281
45	1100	6	276
50	1070	6	273
55	1040	6	271
60	1005	7	273
65	955	10	286

$$k_m \cdot 10^5 = 281 \text{ (302).}$$

Tabelle 4.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1450	3	88
10	1425	5	120
20	1365	6	154
25	1335	6	161
30	1265	14	212
35	1205	12	242
40	1150	11	263
45	1105	9	273
50	1065	8	277
55	1025	8	282
60	985	8	287
65	955	6	286

$$k_m \cdot 10^5 = 233 \text{ (162).}$$

Tabelle 13.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
2	1440	12.5	370
7	1365	15	439
12	1295	14	446
17	1225	14	457
22	1175	10	481
27	1130	9	417
32	1085	9	408
37	1030	11	414
42	980	10	416
44	950	15	427

$$k_m \cdot 10^5 = 427 \text{ (448)}^{10}.$$

<sup>10</sup> Zwischen  $t = 12$  und  $32$ .

Tabelle 14.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1435	6	178
10	1370	13	291
15	1300	14	346
20	1235	13	371
25	1160	15	405
30	1105	11	408
35	1045	12	419
40	985	12	431
42	955	15	442

$k_m \cdot 10^5 = 365$  (364).

Tabelle 15.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1435	6	178
10	1390	9	228
16	1290	16·5	345
20	1215	12·5	406
25	1160	11	405
30	1120	10	389
35	1095	5	361
40	1055	8	356
45	1000	11	369
49	955	10·5	379

$k_m \cdot 10^5 = 342$  (355).

Tabelle 16.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
2	1435	15	445
7	1370	13	416
12	1205	33	707
17	1125	16	674
22	1045	16	667
27	965	16	671
28	955	10	664

$k_m \cdot 10^5 = 606$  (627)<sup>11</sup>.

Tabelle 17.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1415	10	300
10	1340	15	387
15	1280	12	391
20	1215	15	406
25	1160	11	405
30	1105	11	408
35	1060	11	401
40	1030	6	382
45	1000	6	369
50	960	8	367

$k_m \cdot 10^5 = 381$  (399).

b)  $p = 360$ ,  $a = 3093$ .

Tabelle 6.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
7	3038	8	111
12	2993	9	119
17	2918	15	149
23	2858	10	149
27	2813	11	153
32	2758	11	156
37	2703	11	158
42	2653	10	159
47	2608	9	158
50	2583	8	157

$k_m \cdot 10^5 = 147$  (145).

Tabelle 7.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
10	3018	7·5	107
15	2963	10	124
20	2913	10	130
25	2863	10	134
35	2743	12	149
40	2698	9	148
45	2658	8	146
55	2583	7·5	142

$k_m \cdot 10^5 = 130$  (134)<sup>12</sup>.

<sup>11</sup> Zwischen  $t = 7$  und 27.

<sup>12</sup> Zwischen  $t = 15$  und 35.

Tabelle 8.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
3	3063	10	140
8	2978	17	206
15	2878	14	209
18	2823	19	221
23	2773	10	206
28	2718	11	200
33	2678	8	190
38	2638	8	186
45	2583	8	174

$$k_m \cdot 10^5 = 192 (204)^{13}.$$

Tabelle 9.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
3	3078	5	70
8	2998	16	170
13	2933	13	178
18	2863	14	187
23	2798	13	190
28	2748	10	184
33	2683	13	187
38	2623	12	188
42	2583	10	186

$$k_m \cdot 10^5 = 184 (182)^{14}.$$

Tabelle 10.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3033	12	170
10	2938	19	233
15	2868	14	219
20	2798	14	218
25	2773	5	190
30	2723	10	184
35	2673	10	181
40	2623	10	179
44	2583	10	178

$$k_m \cdot 10^5 = 195 (209).$$

Tabelle 11.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
7	3038	8	111
12	2973	11	143
17	2878	19	184
22	2803	15	195
27	2738	13	196
32	2673	13	198
37	2628	9	191
42	2583	9	186

$$k_m \cdot 10^5 = 175 (183)^{15}.$$

Tabelle 12.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3053	8	144
10	2983	14	157
15	2913	14	174
20	2868	9	164
25	2813	11	165
30	2763	10	163
35	2713	10	163
40	2673	8	158
45	2633	8	155
50	2598	7	152
52	2583	7 5	151

$$k_m \cdot 10^5 = 159 (165).$$

<sup>13</sup> Zwischen  $t = 8$  und 28.

<sup>14</sup> Zwischen  $t = 8$  und 28.

<sup>15</sup> Zwischen  $t = 12$  und 32.

c)  $p = 1160$ ,  $a = 960$ .

Tabelle 23.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	915	9	418
10	845	14	554
15	775	14	620
20	720	11	625
25	665	11	638
30	615	10	645
35	565	10	658
40	515	10	676
45	465	10	700
47	440	12·5	721

 $k_m \cdot 10^5 = 625$  (616).

Tabelle 18.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
3	910	16·6	777
8	825	19	822
13	745	16	847
18	685	12	814
23	630	11	796
28	570	12	809
33	510	12	833
38	450	12	866

 $k_m \cdot 10^5 = 820$  (817)<sup>16</sup>.

Tabelle 19.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
2	950	5	230
7	925	5	231
12	880	9	315
17	830	10	372
22	775	11	423
27	720	11	463
32	665	11	510
37	620	9	513
42	585	7	512
47	550	7	515
52	515	7	520
57	480	7	528
62	440	8	546

 $k_m \cdot 10^5 = 437$  (416)<sup>17</sup>.

Tabelle 20.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
6	870	15	713
9	790	26·6	941
14	680	22	1077
20	590	15	1062
24	530	15	1075
29	475	13	1054
31	440	12·5	1093

 $k_m \cdot 10^5 = 1002$  (1042)<sup>18</sup>.

Tabelle 21.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	930	6	276
10	880	10	378
15	830	10	421
20	790	8	424
25	740	10	492
30	690	10	478
35	640	10	503
40	595	9	520
45	550	9	538

Tabelle 22.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	930	6	276
10	890	12	329
15	800	14	528
20	740	12	566
25	695	9	561
30	665	6	532
35	620	9	543
40	570	10	566
45	515	11	601

<sup>16</sup> Zwischen  $t = 8$  und 28.<sup>17</sup> Zwischen  $t = 12$  und 32.<sup>18</sup> Zwischen  $t = 9$  und 29.

(Zu Tab. 21.)				(Zu Tab. 22.)			
$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$	$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
50	505	9	558	50	460	11	639
55	465	8	572	52	440	10	651
58	440	8	584	$k_m \cdot 10^5 = 526$ (503).			
$k_m \cdot 10^5 = 479$ (439).							

## 2. Ölsäure „Merck“.

a)  $p = 760$ ,  $a = 1475$ .

Tabelle 71.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1385	18	546
10	1320	13	482
15	1260	12	456
20	1220	8	412
25	1165	11	410
30	1125	8	392
40	1060	6·5	360
45	1035	5	344
50	1010	5	329
55	990	4	315
61	965	4	302
64	955	3·3	295

 $k_m \cdot 10^5 = 387$  (430).b)  $p = 1160$ ,  $a = 966$ .

Tabelle 72.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	866	20	950
10	791	15	868
15	731	12	807
20	676	11	776
35	536	9·3	731
40	496	8	724
45·75	446	8·6	696

 $k_m \cdot 10^5 = 793$  (796)<sup>19</sup>.

## B. 20% Nickel auf Kieselgur.

## 1. Ölsäureäthylester.

a)  $p = 1160$ ,  $a = 868$ .

Tabelle 24.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	753	23	1234
10	623	26	1440
15	523	20	1477
20	438	17	1485
25	368	14	1491
26·5	348	13	1498
30	318	9	1454
35	273	9	1434
40	233	8	1428
45	193	8	1451
50	158	7	1479

Tabelle 25.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	778	18	950
10	658	24	1203
15	563	19	1254
20	483	16	1273
25	418	15	1269
30	358	12	1285
30·75	348	13	1291
35	318	8	1245
40	263	9	1295
45	218	9	1334
50	178	8	1376

<sup>19</sup> Zwischen  $t = 10$  und 35.

(Zu Tab. 24.)

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
55	123	7	1543
60	93	6	1617
65	68	5	1702
70	48	4	1796
75	33	3	1893
80	18	3	[2104]
85	8	2	[2400]

$k_m \cdot 10^5 = 1526$  (1474).

(Zu Tab. 25.)

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
55	143	7	1424
60	108	7	1508

$k_m \cdot 10^5 = 1285$  (1257).

Tabelle 26.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	718	30	1648
10	593	25	1654
15	488	21	1667
20	408	16	1639
24	348	15	1654
30	288	10	1597
40	173	11·5	1751
45	128	9	1848
50	93	7	2140

$k_m \cdot 10^5 = 1733$  (1642).

Tabelle 27.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	793	15	784
10	653	28	1236
15	553	20	1305
20	473	16	1328
25	393	16	1377
28	348	15	1417
35	293	8	1347
40	233	12	1428
45	173	12	1557
50	128	9	1660
55	88	8	1807
60	68	4	1843

$k_m \cdot 10^5 = 1424$  (1333)<sup>20</sup>.

b)  $p = 760$ ,  $a = 1325$ .

Tabelle 28.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1215	22	752
10	1100	23	808
15	995	21	829
20	920	15	792
25	850	14	771
28	805	15	773
31	785	7	733
35	725	10	748
40	665	12	749
45	605	12	758
55	480	12·5	801
60	435	9	806
65	380	11	834
70	330	10	862
73	305	8	874
76	285	7	879

$k_m \cdot 10^5 = 786$  (795)<sup>21</sup>.

Tabelle 29.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1220	21	716
10	1080	28	888
15	980	20	873
20	910	14	816
25	840	14	792
27·5	805	14	787
31	775	9	751
35	730	11	731
45	620	11	733
50	570	10	733
55	520	10	738
60	470	10	750

$k_m \cdot 10^5 = 776$  (831)<sup>22</sup>.

<sup>20</sup> Zwischen  $t = 10$  und 28. — <sup>21</sup> Zwischen  $t = 10$  und 28.

<sup>22</sup> Zwischen  $t = 10$  und 27·5.

Tabelle 30.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1235	18	610
10	1090	29	848
16	980	18·3	819
20	915	16·2	804
25	845	14	781
28	805	13·3	773
32	775	7·5	728
35	730	15	740
40	670	12	740
45	620	10	733
50	565	11	740
55	510	11	754
60	455	11	774

$$k_m \cdot 10^5 = 757 (805)^{23}.$$

Tabelle 31.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1270	11	368
10	1140	26	653
15	1050	18	673
20	990	12	633
25	935	11	606
30	885	10	584
35	835	10	573
38	805	10	570
45	755	7	543
50	715	8	536

$$k_m \cdot 10^5 = 574 (630).$$

c)  $p = 360$ ,  $a = 2797$ .

Tabelle 32.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	2652	29	462
10	2502	30	482
15	2412	18	429
20	2347	13	381
25	2292	11	346
26·25	2277	12	340
30	2262	4	307
35	2217	9	288
40	2172	9	274
47	2117	8	257
50	2092	8	252
60	2012	8	238
70	1942	7	226

$$k_m \cdot 10^5 = 329 (381).$$

Tabelle 33.

(Nach einer ganzen Vergiftungs-  
serie; Apparatur noch etwas  $H_2S$ -  
haltig.)

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	2677	24	380
10	2567	22	373
15	2487	16	340
20	2407	16	326
25	2347	12	305
30	2287	12	291
31	2277	10	288

$$k_m \cdot 10^5 = 329 (327).$$

Tabelle 34.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	2692	21	332
10	2582	22	347
15	2487	19	340
20	2397	18	335
25	2327	14	327
29·5	2277	11	303

$$k_m \cdot 10^5 = 330 (330).$$

<sup>23</sup> Zwischen  $t = 10$  und 28.

## 2. Technische Ölsäure.

a)  $p = 1160, a = 966$ .

Tabelle 35.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	901	13	606
10	801	20	814
15	716	17	867
20	636	16	908
25	576	12	898
30	516	12	908
35	461	11	907
36·5	446	10	919

$$k_m \cdot 10^5 = 853 \text{ (879).}$$

b)  $p = 760, a = 1475$ .

Tabelle 36.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1390	17	522
10	1310	16	515
15	1240	14	503
20	1180	12	485
25	1130	10	463
30	1080	10	451
35	1030	10	446
40	985	9	438
43	955	10	439

$$k_m \cdot 10^5 = 473 \text{ (483).}$$

c)  $p = 360, a = 3144$ .

Tabelle 37.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3019	19	270
10	2929	18	266
15	2849	16	258
20	2774	15	252
25	2709	13	242
30	2654	11	232
35	2604	10	222
36	2594	10	221

$$k_m \cdot 10^5 = 245 \text{ (250).}$$

## 3. Mercksche Ölsäure.

a)  $p = 1160, a = 966$ .

20% Ni auf Kieselgur als Katalysator.

Tabelle 38.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	881	17	800
10	781	20	923
15	696	17	949
20	621	15	960
25	551	14	975
31	476	12 5	992
34	446	10	987

$$k_m \cdot 10^5 = 940 \text{ (960).}$$

Tabelle 41.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	866	20	950
10	771	19	979
15	686	17	991
20	611	15	995
25	546	13	991
30	486	12	995
34	446	10	987

$$k_m \cdot 10^5 = 984 \text{ (990).}$$

Tabelle 44.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	901	13	606
10	806	19	787

Tabelle 45.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	851	23	1100
10	726	25	1240

(Zu Tab. 44.)				(Zu Tab. 45.)			
$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$	$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
15	711	19	886	15	616	22	1300
20	626	17	942	20	531	17	1300
25	556	14	960	25	461	14	1290
30	486	14	995	26	446	15	1290
32·75	446	14·4	1025	$k_m \cdot 10^5 = 1253$ (1284) <sup>24</sup> .			
$k_m \cdot 10^5 = 885$ (914).							

b)  $p = 760$ ,  $a = 1475$ .

Tabelle 46.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1350	25	770
10	1240	22	754
15	1150	18	721
20	1075	15	689
25	1005	14	667
28·5	955	14·3	663

 $k_m \cdot 10^5 = 710$  (699)<sup>25</sup>.

Tabelle 40.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
3	1400	15	757
8	1310	18	644
13	1225	17	620
18	1155	14	590
23	1095	12	563
28	1040	11	542
33	990	10	525
36·5	955	10	517

 $k_m \cdot 10^5 = 594$  (592).

Tabelle 43.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1375	20	610
10	1285	18	599
15	1205	16	585
20	1135	14	569
25	1070	13	558
30	1005	13	555
34·5	955	11	547

 $k_m \cdot 10^5 = 574$  (573).c)  $p = 360$ ,  $a = 3114$ .

Tabelle 39.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3034	16	228
10	2949	17	237
15	2874	15	233
20	2799	15	233
25	2729	14	230
30	2664	13	226
35	2609	11	220
36·75	2594	8·6	216

 $k_m \cdot 10^5 = 228$  (232).

Tabelle 42.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3014	20	284
10	2924	18	274
16	2829	16	261
20	2769	15	255
25	2709	12	242
30	2654	11	232
35	2604	10	233
36	2594	10	231

 $k_m \cdot 10^5 = 251$  (259).<sup>24</sup> Zwischen  $t = 10$  und 26.<sup>25</sup> Zwischen  $t = 10$  und 28·5.

Tabelle 47.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3039	15	212
10	2949	18	237
15	2864	17	243
20	2794	14	236
25	2727	13·4	231
30	2669	11·6	224
35	2614	11	217
37	2594	10	215

$$k_m \cdot 10^5 = 227 \text{ (234).}$$

4. Olivenöl.

a)  $p = 1160, a = 960$ .

Tabelle 48.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
3	890	23·3	1097
8	780	22	1127
13	680	20	1152
18	585	19	1195
23	495	18	1251
26·25	440	17	1291

$$k_m \cdot 10^5 = 1185 \text{ (1203)}^{26}$$

Tabelle 51.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
4·5	860	22	1062
9·5	745	23	1159
14·5	645	20	1190
19·5	560	17	1252
24·5	490	14	1192
28·5	440	12·5	1189

$$k_m \cdot 10^5 = 1174 \text{ (1196)}^{27}$$

b)  $p = 760, a = 1465$ .

Tabelle 52.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1340	25	774
10	1235	21	741
15	1155	16	688
20	1080	15	662
25	1010	14	646
30	945	12	631

$$k_m \cdot 10^5 = 690 \text{ (674).}$$

Tabelle 49.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1400	13	394
10	1285	23	569
15	1185	20	614
20	1100	17	622
25	1015	17	637
29·5	945	15·5	646

$$k_m \cdot 10^5 = 580 \text{ (618).}$$

c)  $p = 360, a = 3093$ .

Tabelle 50.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	2983	22	314
10	2883	20	306
15	2798	17	290
20	2713	17	285
25	2643	14	273
30·5	2573	12·7	262

$$k_m \cdot 10^5 = 288 \text{ (283).}$$

Tabelle 53.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	2973	24	344
10	2888	21	298
15	2798	18	290
20	2718	16	281
25	2645	15	272
30·5	2573	13	262

$$k_m \cdot 10^5 = 291 \text{ (281).}$$

<sup>26</sup> Zwischen  $t = 8$  und  $26 \cdot 25$ .

<sup>27</sup> Zwischen  $t = 9 \cdot 5$  und  $28 \cdot 5$ .

## C. 20% Kobalt auf Kieselgur.

## 1. Olivenöl.

a)  $p = 760$ ,  $a = 1465$ .

Tabelle 54.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1435	6	[178]
10	1345	18	371
15	1265	16	425
20	1200	13	433
25	1140	12	436
30	1090	10	428
35	1040	10	425
40	990	10	426
44·3	945	10 <sup>1/3</sup>	430

 $k_m \cdot 10^5 = 422$  (419).

Tabelle 56.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1360	21	646
10	1270	18	620
15	1190	16	601
20	1125	13	573
25	1065	12	554
30	1010	11	538
35·5	945	12	536

 $k_m \cdot 10^5 = 581$  (577).

Tabelle 59.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1385	16	486
10	1285	20	569
15	1200	17	577
20	1130	14	564
25	1060	14	562
30	995	13	560
33·7	945	13·6	566

 $k_m \cdot 10^5 = 554$  (566).b)  $p = 1160$ ,  $a = 960$ .

Tabelle 55.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	875	17	806
10	785	18	874
15	700	17	913
20	630	14	915
25	565	13	921
30	505	12	930
35·3	440	12	959

 $k_m \cdot 10^5 = 902$  (911).

Tabelle 58.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
4	860	25	1195
9	755	21	1160
14	665	18	1140
19	575	18	1172
24	500	15	1180
28·3	440	13·8	1196

 $k_m \cdot 10^5 = 1173$  (1170).c)  $p = 360$ ,  $a = 3093$ .

Tabelle 57.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3038	11	153
10	2953	17	201
15	2878	15	209
20	2808	14	210

Tabelle 60.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	2953	28	402
10	2838	23	374
15	2743	19	348
20	2673	14	317

(Zu Tab. 57.)				(Zu Tab. 60.)			
$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$	$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
25	2743	13	209	25	2608	13	296
30	2678	13	209	28	2573	11·6	286
35	2638	8	197	$k_m \cdot 10^5 = 337$ (324).			
40·5	2583	10	193				
$k_m \cdot 10^5 = 198$ (206).							

## 2. Ölsäure „Merk“.

a)  $p = 1160$ ,  $a = 966$ .b)  $p = 760$ ,  $a = 1475$ .

Tabelle 61.				Tabelle 62.			
$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$	$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	821	29	1441	5	1355	24	738
10	711	22	1331	10	1260	19	684
15	626	17	1260	15	1190	14	622
20	556	14	1200	20	1125	13	588
25	491	13	1180	25	1070	11	558
28·5	446	11	1180	31	1010	10	531
$k_m \cdot 10^5 = 1265$ (1230).				36·5	955	10	517

 $k_m \cdot 10^5 = 605$  (597).c)  $p = 360$ ,  $a = 3114$ .

Tabelle 63.

$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
2	3074	20	285
7	3004	14	224
12·5	2864	25·5	292
17	2724	33·3	343
22	2634	18	331
26	2594	10	305

 $k_m \cdot 10^5 = 296$  (299)<sup>28</sup>.

## D. Je 10% Nickel und Kobalt auf Kieselgur.

## 1. Olivenöl.

a)  $p = 1160$ ,  $a = 960$ .

Tabelle 64.				Tabelle 67.			
$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$	$t$ in Min.	$a-x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	930	6	[276]	5	900	12	562
10	845	17	554	10	810	18	738
15	765	16	657	15	740	14	754
20	700	13	686	20	680	12	749
25	640	12	705	25	620	12	760
30	600	8	680	30	580	8	730
35	550	10	691	35	530	10	737
40	510	8	687	40	480	10	753
45	470	8	689	44	440	10	770
47·75	440	11	709	$k_m \cdot 10^5 = 728$ (746).			

 $k_m \cdot 10^5 = 692$  (656).<sup>28</sup> Zwischen  $t = 7$  und 26.

b)  $p = 760$ ,  $a = 1465$ .

Tabelle 65.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1410	11	332
10	1335	15	403
15	1265	14	425
20	1210	11	415
25	1165	9	398
30	1125	8	382
35	1095	6	361
40	1065	6	346
45	1035	6	335
50	1000	7	332
55	965	7	330
57·5	945	8	331

 $k_m \cdot 10^5 = 366$  (405).

Tabelle 68.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	1410	11	332
10	1325	17	436
15	1250	15	459
20	1185	13	461
25	1125	12	459
30	1070	11	455
35	1025	9	443
40	985	8	431
44·5	945	9	428

 $k_m \cdot 10^5 = 434$  (454).c)  $p = 760$ ,  $a = 3093$ .

Tabelle 66.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3043	10	142
10	2983	12	157
15	2913	14	174
20	2843	14	183
25	2783	12	184
30	2733	10	179
35	2693	8	172
40	2648	9	169
45	2608	8	165
48	2573	11·7	167

 $k_m \cdot 10^5 = 169$  (175).

Tabelle 69.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	3044	10	142
10	2983	12	157
15	2908	15	179
20	2845	12·6	181
25	2788	11·4	180
30	2733	11	179
35	2683	10	177
40	2643	8	171
45	2603	8	166
49	2573	7·5	163

 $k_m \cdot 10^5 = 169$  (175).

## 2. Ölsäure „Merck“.

 $p = 1160$ ,  $a = 966$ .

Tabelle 70.

$t$ in Min.	$a - x$	absorb. $cm^3$ pro Min.	$k \cdot 10^5$
5	846	24	1152
10	756	18	1065
15	676	16	1033
20	611	13	995
25	556	11	960
30	501	11	951
35·25	446	10·5	952

 $k_m \cdot 10^5 = 1015$  (1001).

## VI. Die Versuchsergebnisse.

Die monomolekularen<sup>29</sup> Konstanten sind in den verschiedenen Versuchsreihen schlecht reproduzierbar, doch zeigen sie nur in einem Drittel der hier mitgeteilten Versuchsreihen einen fallenden Gang, ungefähr ebenso oft ist überhaupt kein Gang oder ein steigender vorhanden.

Dies fällt auf, weil die schon erwähnten einige Jahre später ausgeführten Versuchsreihen des Frl. HARDT fast durchwegs einen größtenteils sehr stark abfallenden Gang aufweisen, u. zw. nicht nur bei der Zimtsäure und ihren Estern, sondern auch bei den hier untersuchten Substanzen, der Ölsäure und dem Olivenöl.

Nun hat CHARLES WATSON MOORE<sup>30</sup> gezeigt, daß Ölsäure bei der Hydrierung mit Nickel bei 140—240° teilweise in Isoölsäure übergeht, die dann allerdings auch zur Stearinsäure reduziert wird. Erfolgt nun diese letztere Reduktion mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit als die der Ölsäure, so ließe sich ein absteigender Gang erklären. Da aber Frl. HARDT auch für die Zimtsäure und ihre Ester einen solchen gefunden hat, müßte man hier analoge Annahmen machen, die aber unwahrscheinlich wären.

Auch bei Olivenöl beobachteten sowohl THOMAS als auch Frl. HARDT einen ausgesprochen abfallenden Gang der monomolekularen „Konstanten“, wenn man so rechnet, wie dies hier geschehen ist, also wie wenn das Olivenöl eine einheitliche Substanz wäre. Aus der ersten der beiden von THOMAS mitgeteilten Versuchsreihen bei 760 mm und 180° mit 1% Nickel erhält man dann für Briggsche Logarithmen  $k \cdot 10^5 = 746, 680, 622, 569, 539, 523$ , für  $t = 5, 10, 30, 60, 90$  Minuten. Da nun das von THOMAS benutzte Olivenöl nach LEWKOWITSCH analysiert 93% Triolein und 7% Trilinolein hatte, erklärt THOMAS den absteigenden Gang durch die sehr viel größere Hydrierungsgeschwindigkeit des letzteren und findet gute Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Wasserstoffverbrauche, wenn die Konstante (für natürliche Logarithmen) des Trilinoleins mit 0.068, die des Trioleins mit 0.0088 angenommen wird. Dagegen findet Frl. HARDT mit Olivenöl (20 g mit 2 g 20%igem Nickelkieselgur, 760 mm) bei etwa 190° einen viel stärker absteigenden Gang und wesentlich kleinere

<sup>29</sup> Nach GEORG BREDIG (Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 488) gilt bei der Hydrierung — abgesehen von der sehr häufigen Vergiftung des Katalysators im Reaktionsverlauf — die Reaktion erster Ordnung „in Brutto“ als Seltenheit.

<sup>30</sup> Journ. Indian Chem. Soc. 38, 1919, S. 320.

Bruttokonstanten, so bei ihrem Versuch Nr. 99<sup>31</sup> gleichfalls für  $t = 5, 10, 30, 60, 90$  Minuten,  $k \cdot 10^5 = 314, 245, 185, 133, 120$ . Die nach 90 Minuten erhaltene Bruttokonstante beträgt also hier nur mehr 38% von der nach 5 Minuten berechneten, bei THOMAS dagegen 70%. Wollte man daher den absteigenden Gang hier in gleicher Weise erklären, so müßte man entweder annehmen, daß das von Frl. HARDT verwendete Olivenöl einen weit höheren Gehalt an Trilinolein gehabt hatte, was aber ausgeschlossen ist, da es eine kleinere Jodzahl (82 gegen 86 bei THOMAS) hatte, oder es müßte das Verhältnis zwischen den Hydrierungsgeschwindigkeiten von Trilinolein und Triolein wechseln und bei den Versuchen des Frl. HARDT sehr viel stärker zugunsten des ersteren verschoben gewesen sein als bei denen von THOMAS. Dies ist höchst unwahrscheinlich. Es dürfte daher die von THOMAS für den absteigenden Gang seiner Bruttokonstanten gegebene Erklärung kaum zutreffen. Dafür spricht auch, daß von den von dem einen von uns (KOHBERGER) mit Olivenöl von ungefähr der gleichen Jodzahl (84) ausgeführten Versuchsreihen nur 5 von 41<sup>32</sup> durchwegs fallende Konstanten geben, sonst erreichen diese ein Maximum oder steigen durchwegs oder schwanken unregelmäßig. Ja, von den 23 Versuchsreihen, bei denen Olivenöl mit Nickel auf Aluminiumoxyd als Katalysator reduziert worden ist, zeigt keine einzige durchwegs fallende Konstanten<sup>33</sup>. All dies beweist, daß diese Schwankungen im Reaktionsverlauf in erster Linie auf den Katalysator<sup>34</sup> zurückzuführen sind.

<sup>31</sup> In der Veröffentlichung nur auszugsweise mitgeteilt.

<sup>32</sup> Bzw. 3 von 29, wenn man nur die Versuchsreihen berücksichtigt, bei denen Nickel allein (auf Aluminiumoxyd oder Kieselgur) verwendet worden ist.

<sup>33</sup> Beim Olivenöl könnte ein etwaiger absteigender Gang am einfachsten durch Annahme einer stufenweisen Hydrierung mit abnehmender Hydrierungsgeschwindigkeit der drei Doppelbindungen des Trioleins erklärt werden.

<sup>34</sup> Auch durch minimale Verunreinigungen der zu hydrierenden Substanz und des Wasserstoffes, die den angewandten Reinigungsmethoden trotzen und sich bei letzterem im Reaktionsverlauf anreichern und dann einen absteigenden Gang der „Konstanten“ verursachen, kann die Wirksamkeit des Katalysators bald mehr, bald weniger beeinträchtigt werden. Nach L. UBBELOHDE und H. SCHÖNFELD (Chem. Centr. I, 1931, S. 2694) ist die Verlangsamung der Katalyse bei der Ölhärtung auf im Öl selbst mit fortschreitender Wasserstoffanlagerung eintretende Änderungen zurückzuführen. Die Konzentration der Doppelbindungen hat, wie sich durch Zusatz von Talg zum Tran ergibt, keinen Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeit. Bei hohem Reinheitsgrade der Öle kann nach den genannten Autoren der

Ordnet man die Mittel der Mittelwerte der Versuchsreihen mit gleichem Katalysator und gleicher zu hydrierender Substanz nach steigenden Wasserstoffdrucken ( $p$ ), so erhält man:

Substanz	$p$	$k_m \cdot 10^3$	$\frac{k_m}{p} \cdot 10^3$	$\frac{k_m}{p^{3/2}} \cdot 10^3$	Katalysator	
Olivenöl	360	169	469	247	26% Nickel auf Aluminiumoxyd	
		760	345	454		165
		1160	648	559		164
	360	290	806	425	26% Nickel auf, Kieselgur	
		760	635	836		303
		1160	1180	1017		299
	360	169	469	247	Je 10% Nickel und Kobalt auf Kieselgur	
		760	400	526		191
		1160	710	612		180
	360	268	744	392	20% Kobalt auf Kieselgur	
		760	519	670		243
		1160	1038	895		263
Ölsäure- äthylester	360	329	914	482		
	760	713	938	340		
	1160	1492	1286	378		
Ölsäure	techn.	360	245	681	359	20% Nickel auf Kieselgur
		760	473	622	226	
		1160	853	735	216	
	Merck	360	235	656	345	
		760	626	824	299	
		1160	1016	876	257	
	360	296	822	433	20% Kobalt auf Kieselgur	
		760	605	796		289
		1160	1265	1091		320

Wie man sieht, nehmen die monomolekularen Konstanten nur zwischen  $p = 760$  und  $1160$  rascher als die erste Potenz und ungefähr proportional der Potenz  $1.5$  des Wasserstoffdruckes zu, zwischen  $p = 360$  und  $p = 760$  dagegen weit langsamer als die Potenz  $1.5$  und ungefähr proportional der ersten Potenz. Dies er-

Katalysator sehr lange mit fast unveränderter Geschwindigkeit arbeiten. Es müßten also die monomolekularen Konstanten ansteigen, was, wie bemerkt, von Herrn KOHBERGER nur in einem Drittel der Fälle, von Fräulein HARDT noch seltener trotz größter Sorgfalt bei der Reinigung beobachtet worden ist.

gibt sich unabhängig davon, ob die zu hydrierende Verbindung nur *eine* Doppelbindung in der Molekel hat (Ölsäure und ihr Äthylester) oder *drei* (Olivenöl).

Damit erscheint die schon theoretisch unhaltbare Schlußfolgerung von THOMAS auch experimentell widerlegt. Beim Triolein muß sonach die Hydrierung, wenn man hier<sup>35</sup> überhaupt Schlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen kann, stufenweise vor sich gehen. Da aber der Gang der monomolekularen Konstanten, wo er überhaupt vorhanden ist, genau der gleiche wie bei den Molekeln mit nur einer Doppelbindung ist, müßte die Geschwindigkeit, mit der jede der drei Doppelbindungen Wasserstoff addiert, praktisch unabhängig davon sein, wie viele in der gleichen Molekel dies bereits getan haben.

Dagegen wird gleichfalls beobachtet, daß in dem von THOMAS untersuchten Druckbereiche (0·8—1·9 Atmosphären) ungefähre Proportionalität mit der Potenz 1·5 des Wasserstoffdruckes besteht, da dies aber bei geringeren Drucken, wie erwähnt, nicht mehr zutrifft, ist es vielleicht nur vorgetäuscht. Eine Erklärung für diese, wenn sie reell wäre, sehr auffallende Erscheinung könnte derzeit nicht gegeben werden.

Kieselgur erweist sich beim Olivenöl als eine entschieden wirksamere Trägersubstanz als Aluminiumoxyd. Dagegen besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der katalytischen Wirksamkeit von Nickel und Kobalt auf Kieselgur, so daß es auffällt, daß mit einem Gemenge dieser beiden Metalle kleinere Geschwindigkeiten erreicht werden als mit Nickel oder Kobalt allein. Mit Rücksicht auf die außerordentlich großen Schwankungen, die — wie namentlich die Versuche des Fräuleins HARDT gezeigt haben — alle diese Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, wird man allerdings auf diesen Unterschied kein allzu großes Gewicht legen können. Ebenso ist auch der Befund zu werten, daß von den hier hydrierten Substanzen bei Verwendung von Nickel auf Kieselgur der Ölsäureäthylester im Nickel die größten, die technische Ölsäure die kleinsten „Konstanten“ ergibt; doch liegt namentlich der diesbezügliche Unterschied zwischen der technischen und der MERCKSCHEN Ölsäure weit innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. In

---

<sup>35</sup> Der kinetische Verlauf heterogener Reaktionen wird bekanntlich auf das Verhalten von Adsorptionsschichten an den Grenzflächen zurückgeführt. E. WINTER, Z. physikal. Chem. Abt. B, 13, 1931, S. 418. Auch THOMAS nimmt, wie erwähnt, eine heterogene Reaktion an.

diese fallen auch noch die Unterschiede zwischen den hier und den von Fräulein HARDT mit einem mit Alkalilauge gefällten Katalysator für die Ölsäure gefundenen Werten. Dagegen erhielt Fräulein HARDT, wie dort erwähnt, wenn sie, wie dies hier durchwegs geschehen ist, statt mit Alkalilauge mit Sodalösungen fällt, wesentlich kleinere Hydrierungsgeschwindigkeiten.

Beim Olivenöl und Wasserstoff von Atmosphärendruck werden hier mit 0·5% Nickel und 2·2% Aluminiumoxyd bzw. 0·5% Nickel und 2·2% Kieselgur ungefähr gleich große Werte wie von THOMAS mit 0·5% bzw. 1% Nickelpulver gefunden. Während aber letzterer schon eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten um etwa 40% beobachtete, wenn er die Menge Nickelpulver von 1% auf 0·5% herabsetzte, fand Fräulein HARDT, wie seinerzeit erwähnt, bei der Hydrierung der Ölsäure, daß man die Menge des auch hier verwendeten 20% Nickel enthaltenden Nickel-Kieselgurkatalysators von 10% auf 0·5% herabsetzen konnte, ohne daß die Hydrierungsgeschwindigkeit eine Verminderung erfahren hätte. Letztere trat erst ein, wenn die Menge des Nickel-Kieselgurkatalysators unter 0·5% sank.

### Zusammenfassung.

In einer Versuchsanordnung, die der von R. THOMAS benutzten bis auf geringe Abweichungen nachgebildet ist, werden die Hydrierungsgeschwindigkeiten von Olivenöl, Ölsäure und Ölsäureäthylester bei  $180^{\circ} \pm 5^{\circ}$  und Wasserstoffdrucken ( $p$ ) von 360, 760 und 1160 mm Quecksilber mit Nickel auf Aluminiumoxyd, Nickel auf Kieselgur, Kobalt auf Kieselgur und Nickel und Kobalt auf Kieselgur gemessen und — wenigstens in erster Annäherung — übereinstimmend mit den Angaben anderer Autoren nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen darstellbar gefunden.

Die so berechneten „Konstanten“ nehmen nur zwischen  $p = 760$  und  $1160$  mm rascher als die erste Potenz und ungefähr proportional der Potenz 1·5 des Wasserstoffdruckes zu — wie dies R. THOMAS für Olivenöl zwischen  $p = 608$  und  $1444$  mm gefunden hat —, zwischen  $p = 360$  und  $760$  mm dagegen weit langsamer als die Potenz 1·5 und ungefähr proportional der Potenz 1·0. Dies ergibt sich unabhängig davon, ob die zu hydrierende Substanz nur eine Doppelbindung in der Molekel hat wie die Ölsäure und ihr Äthylester oder deren drei wie das Triolein im Olivenöl. Auch im

Gang der „Konstanten“, der übrigens wechselt, besteht kein Unterschied. Damit erscheint die schon theoretisch unhaltbare Annahme von R. THOMAS über den Reaktionsmechanismus der Hydrierung des Olivenöls auch experimentell widerlegt. Als Träger-substanz für Nickel ist bei Olivenöl, wo beide Träger untersucht worden sind, Kieselgur weit wirksamer als Aluminiumoxyd. Auf Kieselgur ist Kobalt ungefähr ebenso wirksam wie Nickel, ein Gemenge von beiden dagegen weniger als das gleiche Gewicht der Einzelmetalle. Von den untersuchten Substanzen zeigt der Ölsäureester die größte Hydrierungsgeschwindigkeit, doch bleiben die Unterschiede noch innerhalb der Fehlergrenzen.

---