

Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen IV

Von

A. KAILAN und F. HARTEL

Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der
Universität Wien

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

I. Einleitung.

Die nachstehenden Versuche¹ schließen sich an die im hiesigen Laboratorium von J. KOHBERGER², O. STÜBER³, S. BARAK und H. CH. HARDT⁴ über katalytische Anlagerungen von Wasserstoff an Äthylen-Doppelbindungen ausgeführten an. Durch Verbesserungen an der von den Genannten benutzten Versuchsanordnung und der Herstellungsweise der Katalysatoren sollten die Messungen möglichst gut reproduzierbar gemacht werden.

Wie aus dem Nachfolgenden zu ersehen ist, konnte unter bestimmten Bedingungen eine genügende Konstanz der nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Koeffizienten und eine ausreichende Reproduzierbarkeit der mit dem gleichen Katalysator angestellten Messungen erreicht werden.

Dagegen trifft dies im allgemeinen nicht zu bei Verwendung von Katalysatoren, die zwar aus denselben Ausgangsstoffen mit den gleichen Geräten und nach derselben Methode, aber zu verschiedenen Zeiten hergestellt worden waren.

Es war deshalb nötig, die unmittelbar zu vergleichenden Versuchsreihen mit *denselben* Katalysator durchzuführen. Da aber dies für sämtliche Versuche natürlich unmöglich war, wurden mit jedem neu hergestellten Katalysator Vergleichsversuche mit Ölsäure angestellt und weiters auch noch der Hundertsatz zwischen dem Gewicht des ersteren und dem der letzteren ermittelt, bei

¹ Sie sind von F. HARTEL ausgeführt worden.

² Mh. Chem. 59 (1932) 16—43, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 140 (1931) 444—471.

³ Mh. Chem. 62 (1933) 90—100, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 141 (1932) 852—862.

⁴ Mh. Chem. 58 (1931) 307—368, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 140 (1931) 307—368.

Diese Arbeiten sind im Nachstehenden unter l. c. angeführt.

dem der Höchstwert der monomolekularen Konstanten erhalten wurde.

Diese Werte sind im folgenden zusammen mit einer fortlaufenden Nummer bei dem jeweils verwendeten Katalysator angeführt.

Es wurden die Hydrierungsgeschwindigkeiten der Öl- und der Zimtsäure sowie einiger Ester dieser Säuren bei 180° gemessen und unter anderem auch Versuche angestellt über den Einfluß des Hundertsatzes des zugesetzten Katalysators, der Menge der zu hydrierenden Substanz, des Druckes und der Temperatur, und zwar sowohl jener, bei der hydriert, als auch jener, bei der der Katalysator reduziert wurde.

Solche Versuche sind teilweise mit den gleichen Substanzen schon in den eingangs erwähnten Arbeiten angestellt worden; es wird daher auf ihre Ergebnisse jeweils Bezug genommen.

II. Herstellung des Katalysators.

Es wurden verwendet: Nickelnitrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ rein KAHLBAUM.⁵ Natriumhydroxyd aus Natrium (reinst, österreichische Heilmittelstelle). Kieselgur mit Salzsäure gereinigt und geglüht (österreichische Heilmittelstelle). Die Kieselgur wurde zuerst je *kg* mit 1300 *cm*³ Salzsäure (erhalten aus 300 *cm*³ konzentrierter Säure und 1000 *cm*³ Wasser), dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich getrocknet.

Zur Darstellung des Katalysators wurde eine siedende Lösung von 58·1 *g* Nickelsalz ($\frac{1}{5}$ Mol.) in 1·5 Liter destilliertem Wasser mit einer gleichfalls siedenden Lösung von 18 *g* Ätznatron in 300 *cm*³ destilliertem Wasser gefällt. Dann wurde noch eine Minute lang aufgeköcht, hierauf das Nickelhydroxyd eine Stunde lang absitzen gelassen und nach dem Abziehen der darüberstehenden Flüssigkeit dreimal mit kochendem destilliertem Wasser durch Aufschlänmen und Absitzenlassen und Abgießen gewaschen.

Schließlich wurde das Nickelhydroxyd mit dem Wasser, in dem es suspendiert war, in einen heizbaren Exsiccator gebracht. (Nicht filtrieren!)

Es ist darauf zu achten, daß Füllen und Auswaschen des Niederschlages in einem Zuge geschehen, da bei längerem Stehen (z. B. über Nacht) ein Teil des Niederschlages kolloidal in Lösung geht.

⁵ Nickelnitrat reinst (frei von Kobalt) wurde nicht verwendet, da wie KOBERGER (l. c.) gezeigt hat, die Geschwindigkeit der katalysierten Hydrierung mit beiden Metallen unter den Versuchsbedingungen fast gleich groß ist. Dagegen fand O. SCHMIDT [Z. physik. Chem. Abt. A 176 (1936) 237 (im folgenden mit l. c. bezeichnet)] bei seinen bei 20° C ausgeführten Hydrierungen von Verbindungen olefinischer Doppelbindung in 0·18 molaren Holzgeistigen Lösungen mit Kobalt 3—44 mal größerer Halbwertszeiten — also ebenso viel mal kleinere monomolekulare Konstanten — als mit Nickel; so waren diese Verhältniszahlen bei Ölsäure 39, bei ölsäurem Äthyl 19, bei zimtsäurem Äthyl 32.

Die erforderliche Menge Kieselgur (meist kamen 4 Teile Kieselgur auf einen Teil Nickel) wurde nun zum Niederschlag in den Exsiccator gegeben, das Wasser durch Erhitzen und Evakuieren verdampft und der Rückstand getrocknet.

Da die Suspension beim Eindampfen stark stößt, kann dies nicht in einer im Exsiccator stehenden Schale geschehen, sondern nur im gut gereinigten Exsiccator selbst. (Schliff nicht einfetten!)

Hierauf wurde die Substanz in einer Achatschale gepulvert, in zwei Liter kochendes destilliertes Wasser geschüttet und darin noch fünf Minuten lang gekocht, absitzen gelassen, die Flüssigkeit dekantiert und die zurückbleibende Suspension wieder im Vakuumexsiccator eingedampft und getrocknet.

Dieser Vorgang (Pulvern, Aufschlänmen, Absitzenlassen, Dekantieren, Trocknen und wieder Pulvern) wurde immer zweimal wiederholt.

Danach wird ein feines grünes homogenes Pulver erhalten, das zur Reduktion in ein mit einem elektrisch heizbaren Mantel umgebenes Rohr gebracht und so beiderseits mittels Pfropfen aus Glaswolle fixiert wurde, daß bei horizontaler Lage des Rohres oberhalb der Substanz im Rohr noch ein Zwischenraum bleibt.

Dann wurde das Rohr in einen Heizmantel eingeführt, der beiderseits noch mindestens 10 cm über die Glaswollpfropfen reichte und in einem Winkel von etwa 10° geneigt in ein Stativ eingespannt.

Die Enden des Glasrohres waren mit einfach durchbohrten Korkpfropfen verschlossen; beim oberen Ende wurde Wasserstoff eingeleitet, am unteren ein Blasenähler angebracht.

Der einer Bombe entnommene Wasserstoff ging, bevor er in das Reduktionsrohr trat, durch eine Kaliumpermanganat- und eine alkalische Pyrogallolösung sowie einen mit Calciumchlorid beschickten Trockenturm.

Vor Beginn der Reduktion wurde die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt und dann der Gasstrom auf zwei Blasen je Sekunde eingestellt.

Darauf wurde die Temperatur im Reduktionsrohr durch Einschalten des Stromes über einen Rheostaten im Verlauf einer Stunde auf 550° gebracht und über Nacht konstant erhalten.

In dem herausragenden Teil des Rohres setzt sich vor dem Blasenähler ein Teil des bei der Reduktion entstandenen Wassers ab.

Nach Erhitzen über Nacht wurde der elektrische Strom abgestellt und der Rohrinhalt im Wasserstoffstrom abkühlen gelassen.

Der so hergestellte Katalysator wurde im Exsiccator bei Atmosphärendruck aufbewahrt.

Dieser Katalysator sowie alle Zwischenprodukte sind gegen Vergiftungen äußerst empfindlich. Die Herstellung darf daher nicht im allgemeinen Arbeitsraum, dessen Luft fast immer schwefelwasserstoffhaltig ist, erfolgen. Der Vakuumexsiccator darf nicht mit Gummi-, sondern muß ebenso wie das Reduktionsrohr mit Korkstopfen verschlossen werden. Auch darf beim Arbeiten kein Gummischer benützt werden.

Daß trotz aller Vorsicht gelegentlich bei einem Katalysator die Additionsgeschwindigkeit auffallend klein war, beweist dessen besondere Empfindlichkeit.

Dieser Arbeitsvorgang entspricht im wesentlichen den Vorschriften von Fräulein HARDT (l. c. S. 313). Die kleinen Abänderungen erfolgten aus nachstehenden Gründen:

Die Ursache davon, daß Katalysatoren, die nach der gleichen Methode hergestellt waren, verschiedene Aktivitäten zeigten, kann zu suchen sein:

1. Im verschiedenen Reinheitsgrad der Ausgangsprodukte.
2. In der Herstellung des Nickelhydroxyd-Kieselgurgemisches.
3. Im Reduktionsvorgang.

Um Punkt 1 auszuschalten, wurde auf einmal so viel von den Ausgangsstoffen beschafft als für eine Reihe von Katalysatorherstellungen genügte.

Um einen etwaigen Einfluß des Reduktionsvorganges festzustellen, wurden in einigen Fällen Katalysatoren bis zur Reduktion fertiggestellt, dann halbiert und jeder Teil bei derselben Temperatur gesondert reduziert. Die beiden Katalysatoren zeigten in jedem Falle hinsichtlich Aktivität und maximaler Wirksamkeit vollkommene Übereinstimmung, woraus ersichtlich ist, daß die Ursache des verschiedenen Wirkungsgrades nicht im Reduktionsvorgang zu suchen ist.

Da somit Punkt 1 und 3 wegfallen, kann nur bei der Herstellung des Nickelhydroxyd-Kieselgurgemisches eine Beeinflussung des Katalysators stattfinden. Durch die Luft des Laboratoriums, die bei diesem Arbeitsgang längere Zeit mit den Zwischenprodukten in Berührung kommt, wird der Katalysator teilweise vergiftet und zeigt dann verschiedene Aktivität.

Es wurden daher alle Vorsichtsmaßnahmen bei der Herstellung des zu reduzierenden Gemisches erweitert, während die Reinigungsapparatur für Wasserstoff vereinfacht werden konnte.

So wurde die im Wasser suspendierte Mischung von Nickelhydroxyd und Kieselgur nicht filtriert oder abgenutscht (KOHBERGER l. c. S. 449), sondern absitzen gelassen und dann die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen, um den Katalysator möglichst vor der Luft des Arbeitsraumes zu schützen.

Aus demselben Grunde wurde auch nicht im Trockenschrank, sondern im Vakuumexsiccator getrocknet.

Ferner wurde das Zerreiben, Aufschlänmen und Trocknen des Nickelhydroxyd-Kieselgurgemisches nicht wie von Fräulein HARDT (l. c. S. 312) zweimal, sondern dreimal vorgenommen, um das Gemisch möglichst homogen zu machen.

Bei der Reduktion wurde der Wasserstoff zur Reinigung durch eine alkalische Pyrogallol- und eine Kaliumpermanganatlösung geleitet und mit Calciumchlorid getrocknet, wodurch die komplizierte Apparatur, insbesondere der Verbrennungsofen mit

den erhitzten Kupferspänen weggelassen werden konnte. In zwei Parallelversuchen wurde festgestellt, daß beide Reinigungsmethoden gleich wirksam sind. (Die diesbezüglichen Tabellen sind im Abschnitt „Verschiedene Nickelkonzentrationen im Katalysator“ angeführt.)

Ein nochmaliges Reduzieren des Katalysators einige Tage nach dessen Herstellung beeinflußt die Aktivität nicht, wie durch Versuche festgestellt werden konnte.

Ebensowenig wurde sie durch Schütteln des Reduktionsrohres während der ganzen Zeit der Reduktion geändert.

III. Durchführung der Hydrierung.

Die Apparatur zur Durchführung der Hydrierung und zur Messung des verbrauchten Wasserstoffs blieb fast unverändert (HARDT l. c.), nur wurde durch Tiefersetzen der Meßburette das Arbeiten mit deren ganzem Meßbereich ermöglicht (vgl. Abb. S. 334).

In eine 200 cm^3 fassende Schüttelbirne aus Jenaer Glas werden die erforderlichen Mengen Katalysator und die zu hydrierende Substanz eingewogen, dann der Hals der Schüttelbirne mit Glycerin befeuchtet und ein vorher im Vakuum mit heißem Vaseline getränkter Vakuumschlauch angeschlossen, die ganze Apparatur bis 150 mm Quecksilberdruck evakuiert, der Hahn zur Wasserstrahlpumpe geschlossen und durch Öffnen des Reduzierventiles der Wasserstoffdruck auf 1100 mm erhöht.

Der gleiche Vorgang (Evakuieren auf 150 mm und Wiederfüllen auf 1100 mm) wurde viermal wiederholt.

Bei stärkerem Evakuieren (unter 150 mm) gibt der Katalysator Wasserstoff in Blasen ab, wodurch seine Wirksamkeit beeinträchtigt wird.

So wurde für die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, BRIGGSsche Logarithmen und Zeit in Minuten berechnete Geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^5$ der Ölsäure mit dem Katalysator Nr. 22 statt 1150, nachdem er 15 Minuten unter 12 mm Quecksilberdruck belassen worden war, nur mehr 533 gefunden.⁶

⁶ Frl. HARDT und ihre Vorgänger haben den Katalysator vor Beginn der Messungen stets einige Minuten unter einem Drucke von 10 mm belassen. Trotzdem haben sie und KOBBERGER kaum niedrigere Werte gefunden als hier bei Verwendung gleich großer Mengen der zu hydrierenden Substanz (17–20 g) beobachtet wurden. Die Werte von STRÜBER sind allerdings niedriger, doch rührt dies davon her, daß sein Nickel-Kieselgurkatalysator nur bei 300–320° reduziert worden ist. Der Einfluß der Herabsetzung des Druckes von 150 auf 10–12 mm muß daher im allgemeinen nur gering sein, jedenfalls kleiner als hier in einem Einzelfall beobachtet worden ist.

Nach fünfmaligem Evakuieren auf 150 mm Quecksilberdruck und wieder Auffüllen auf 1100 mm sind, wenn man die durch die Adsorption bewirkte Verlangsamung der Abnahme vernachlässigt, nur mehr $\left(\frac{150}{1100}\right)^5$, das sind $0,0047\%$ Luft in der Apparatur, die vernachlässigt werden können.

Dann wurde die Birne in den bereits erwärmten auf der Schüttelmaschine montierten Ofen eingeführt. Nach 15 Minuten

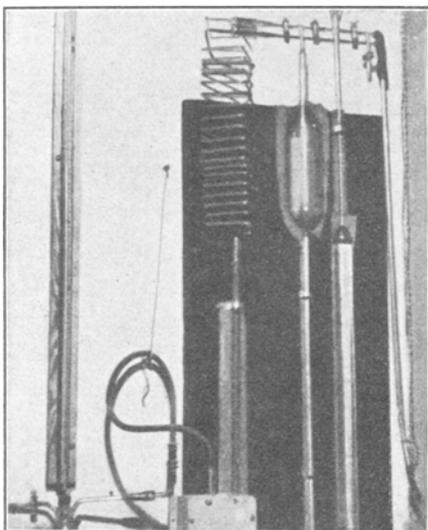


Fig. 1.

haben die Birne und deren Inhalt die erforderliche Temperatur — durchwegs 180° , wo nichts anderes angegeben ist — angenommen. Nun wurde der Wasserstoffdruck genau eingestellt und 15 Sekunden vor Beginn der Ablesung der Motor der Schüttelmaschine eingeschaltet und diese auf eine Tourenzahl von 200 je Minute eingestellt. Diese Zeitspanne genügt, um den Katalysator in der Substanz zu verteilen. Die während dieser Zeit addierte Wasserstoffmenge kann vernachlässigt werden.

Die Ablesung des Standes im Meßgefäß und das Nachfüllen von Wasserstoff geschah wie bei HARDT (l. c. S. 309) angegeben ist.

Es wurde fast durchwegs mit 10 g Substanz gearbeitet. Dadurch, sowie durch Erweiterung des Meßbereiches der Bürette, konnten die meisten Hydrierungen in einem Zuge durchgeführt

werden, wodurch der von HARDT (l. c. S. 310) beschriebene Ausgleich der Sperrflüssigkeit und die damit verbundenen Fehlerquellen vermieden wurden.

Wo ein solcher Ausgleich dennoch notwendig war (z. B. bei Estern mit hoher Jodzahl oder beim Arbeiten bei vermindertem Druck) wurde während der Ausgleichszeit nicht geschüttelt und, um ein Ansteigen der Temperatur zu verhindern, der Heizstrom etwa $\frac{1}{2}$ Minute abgeschaltet.

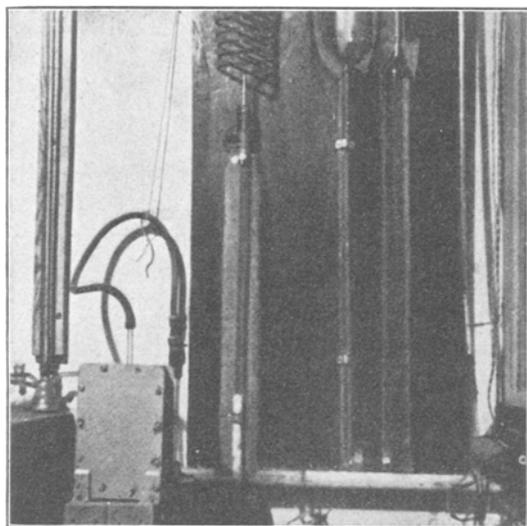


Fig 2.

Um zu untersuchen, ob eine besondere Reinigung des zur Hydrierung verwendeten Bombenwasserstoffes einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe, wurden zwei Parallelversuche angestellt, von denen unter sonst gleichen Bedingungen der bei dem einen verwendete Wasserstoff mit einer Reinigungsapparatur, wie sie H. CH. HARDT zur Reduktion des Katalysators verwendete, gereinigt wurde, bei dem anderen dagegen nicht.

Es zeigte sich, daß die Anfangswerte der Koeffizienten in beiden Fällen gleich waren, im Laufe der Hydrierung aber bei dem Versuche mit der Reinigungsapparatur sanken, und zwar von anfänglich 984 nach 20 Minuten auf 620 (Katalysator Nr. 2).

Das erklärt sich damit, daß die Reinigungsapparatur nicht ganz luftfrei war (Evakuieren war wegen des bis zur dunklen

Rotglut erhitzten Glasrohres nur im beschränkten Maße möglich) und sich daher in der Schüttelbirne Luft ansammelte. Dementsprechend stieg auch nach zweimaligem Evakuieren und Wiederfüllen mit Wasserstoff die Hydrierungsgeschwindigkeit stark an und die in 5 Minuten aufgenommene Wasserstoffmenge war fast gleich mit der des Parallelversuches bei gleich weit fortgeschrittener Hydrierung.

Daher wurde bei der Hydrierung von einer besonderen Reinigung des Wasserstoffs abgesehen. Ebenso konnte auch das von H. CH. HARDT vorgeschaltete Chlorcalciumrohr, wie Parallelversuche zeigten, durch ein mit Watte gefülltes Rohr ersetzt werden.

Bei Durchführung der Messungen ergab meist der erste nach 5 Minuten abgelesene Wert eine von den übrigen abweichende Konstante, was aus der Art der Einleitung der Reaktion (Anlassen der Schüttelmaschine und dadurch Vermischen der Komponenten) erklärlich ist. Es wurden daher die Konstanten meist erst von dieser ersten Bestimmung ab gerechnet. Sie zeigten in der Regel einen zuerst fallenden und nach Addition von 50—60% des addierbaren Wasserstoffes wieder steigenden Gang. Doch überschritten die größten Abweichungen vom Mittelwerte niemals 10%.

Beim Arbeiten mit größeren Mengen Substanz (17 g und 20 g), ferner kleinen Mengen Katalysator und bei hohen Hydrierungstemperaturen (240°) war der Gang durchwegs fallend, bei

Mittelwerte der $k_m \cdot 10^5$ bei wechselnder Menge Katalysator.

% Katalysator . . .	0'6	1'0	1'5	2	2'5	3	4
Katalysator 2 . . .	132	282	578	746	845 875	978 981	1150
Katalysator 5 . . .				307			987
Katalysator 6 . . .							
Katalysator 22 . . .				471		1150	972
Katalysator 3 . . .							701
Katalysator 16 . . .						711	
Katalysator 21 . . .							
Katalysator 17 . . .							830
Katalysator 15 . . .						605	
Katalysator 14 . .							637

Estern mit hoher Hydrierungsgeschwindigkeit und beim Arbeiten mit kleinen Mengen Substanz (5 g und 7 g) steigend.

Einige Messungen mit Ölsäure und Estern wurden bis zum praktischen Aufhören der Wasserstoffaufnahme geführt, ohne daß diese innerhalb der möglichen Versuchsfehler die für die Doppelbindung berechnete Menge überschritten hätte. Dagegen konnte Frl. HARDT (l. c. S. 322/3) bei einem allerdings wesentlich länger — nämlich durch 28 Stunden — fortgesetzten Versuch, wie dort erwähnt, mit 20 g Ölsäure und schließlich 4 g Nickelkieselgurkatalysator eine Überschreitung um 180 cm^3 Wasserstoff — nicht 190 cm^3 , wie es dort infolge eines Druckfehler heißt — wahrnehmen.

IV. Die verschiedenen Einflüsse auf die Hydrierungsgeschwindigkeit.

1. Der Einfluß der Menge des Katalysators.

Die Menge des zugesetzten Katalysators, der aus 20 % Nickel und 80 % Kieselgur bestand, wurde bei verschiedenen Katalysatoren von 0,6 % bis 16 % der verwendeten Menge Ölsäure verändert.

Dabei stiegen die Mittelwerte k_m der Koeffizienten mit der Menge des Katalysators zunächst an, erreichten einen Höchstwert und sanken dann wieder, aber nicht unter die Hälfte der

Die Höchstwerte sind fettgedruckt.

5	6	7	8	9	10	12	14	15	16%
1190	904	882		725					
	1060		1340	1090	1030	811			
839			1220		1300	1300	1100		1060
858		763			736				
783									
780	754	706							
769									
786		723			591				
778									
501					729			586	
1040					826				
850		745							
1008		977							

Höchstwerte. Der Hundertsatz, bei dem letztere lagen, war von der Menge der zu hydrierenden Substanz unabhängig.

Das Vorhandensein eines solchen Höchstwertes bei der Hydrierung der Ölsäure mit einem Nickel-Kieselgur-Katalysator wurde schon von H. CH. HARDT (l. c. S. 321) beobachtet; sie fand es bei 2½ % Katalysator. Hier dagegen wurde mit zehn verschiedenen, aber auf scheinbar gleiche Weise hergestellten Proben des Nickel-Kieselgur-Katalysators der Höchstwert nur in einem Falle ähnlich wie von H. CH. HARDT nämlich bei 3 %, in sechs Fällen dagegen bei 5 %, in einem bei 8 % und in zwei bei 10 % gefunden.

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung S. 336 u. 337 ersichtlich ist, schwanken die so erhaltenen Höchstwerte der $k_m \cdot 10^5$ zwischen 729 und 1340.

Es wurden auch Messungen mit 5 g Olivenöl mit einem Katalysator (6) angestellt, der mit 10 g Ölsäure bei 10 % den Höchstwert $k_m \cdot 10^5 = 1300$ gezeigt hatte. Mit 6 %, 10 %, 14 %, Katalysator wurde $k_m \cdot 10^5 = 2460, 3220, 1680$ gefunden, also der Höchstwert wie bei Ölsäure bei 10 %.

Die absolut hohen Werte sind einerseits durch die höhere Hydrierungsgeschwindigkeit des Olivenöls, andererseits durch Verwendung einer kleineren Menge Substanz (5 g statt 10 g) erklärlich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird.

Die hier benützten Katalysatoren waren vor ihrer Verwendung nicht vor der Berührung mit Luft geschützt, daher alle mehr oder minder leicht vergiftet. Wenn sie nun durch Abgabe von solchem Gift — etwa Spuren von Schwefelwasserstoff — (von weniger aktiven Stellen, sodaß eine merkliche Vergrößerung ihrer Wirksamkeit nicht eintrat), an das Substrat dessen Hydrierung verzögern konnten, so mußte dieser Einfluß mit der Zunahme der verhältnismäßigen Menge des Katalysators steigen und der durch letztere sonst bewirkten Vergrößerung der Hydrierungsgeschwindigkeit entgegenwirken, so daß dann tatsächlich diese bei einem bestimmten, mit dem Vergiftungsgrad des Katalysators wechselnden Hundertsatz des letzteren einen Höchstwert haben mußte. Dann aber sollte man erwarten, daß besonders wenig vergiftete, also besonders wirksame Katalysatoren erst bei einem besonders hohen Hundertsatz ihren Höchstwert erreichen und dieser natürlich auch besonders hoch liegt. Indessen wird der höchste Höchstwert ($1340 \cdot 10^{-5}$) schon bei 8 % mit einem Kataly-

sator (5) erreicht, der bei 2% wesentlich schwächer war als die Katalysatoren 2 und 22, die doch schon bei 5% bzw. 3% ihre Höchstwerte hatten; andererseits erreicht der bei 5% unwirksamste Katalysator 21 erst bei 10% seinen Höchstwert, der tiefer liegt als die Höchstwerte aller anderen hier untersuchten Katalysatoren.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe des optimalen Hundertsatzes des Katalysators und seiner verhältnismäßigen Wirksamkeit bei niedrigeren Hundertsätzen läßt sich also nicht erkennen. Trotzdem ist es wahrscheinlich, daß die erwähnten leichten Vergiftungen hier eine Rolle spielen.⁷

Sieht man von dieser Erklärungsmöglichkeit ab, dann könnten solche Höchstwerte wohl nur so zustande kommen, daß bei größeren Katalysatormengen ein teilweises Zusammenballen des Katalysators stattfindet, so daß ein Teil der aktiven Stellen mit dem Katalysator selbst bedeckt und so eine Berührung mit der zu hydrierenden Substanz verhindert wird.

2. Der Einfluß der Menge der zu hydrierenden Substanz.

Es wurden verschiedene Mengen Ölsäure mit dem bei 10% zur Erreichung des Höchstwertes notwendigen Hundertsatze (*H*) Katalysator hydriert.

1. Katalysator Nr. 6, *H* = 10%. 2. Katalysator Nr. 5, *H* = 8%.

Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$	Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
5 g	1610	5 g	1610
7 "	1350	10 "	1340
10 "	1300	20 "	528
20 "	510		

3. Katalysator Nr. 2, *H* = 5%.

Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
10 g	1190
20 "	464

4. Katalysator Nr. 1.

Der Höchstwert wurde nicht bestimmt.	
Es wurden 2'5% Katalysator verwendet.	
Ölsäure	$k_m \cdot 10^5$
10 g	1030
20 "	435

⁷ Andere Autoren finden steigende Hydrierungsgeschwindigkeiten mit steigenden Katalysatormengen (vgl. die diesbezüglichen Angaben im Schrifttum bei HARDT l. c. S. 320). Auch für 0'23 bzw. 0'005 molare weingeistige *Lösungen* von zimtsäurem Äthyl finden SCHWAB und RUDOLPH (Z. physik. Chem. B. 12 (1931) 427) bzw. SCHWAB und BRENNCKE (Z. physik. Chem. B. 24 (1933) 393) bei 25° bzw. 25—50°, wenn auf 1'2—9'6 g Ester 0'42—1'1 g Ni = 35—11% bzw. auf 0'96 g Ester 0'55—1'27 g Ni = 57—132% kamen, die Hydrierungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Vergiftung durch den Ester der anwesenden Nickelmenge proportional.

Die hier und die von Frl. HARDT (l. c. 333/4) mit 20 g Ölsäure gefundenen Werte für k_m stimmen gut überein. Frl. HARDT fand mit durchwegs 2 g eines wie hier bei 550° reduzierten 20%igen Nickelkieselgurkatalysators $k_m \cdot 10^5$ zwischen 436 und 556, im Mittel 478, während hier mit den jeweiligen optimalen Katalysatormengen 464, 510, 528, im Mittel also 501 gefunden wurde. Mit 17 g Ölsäure und 0,5 g eines bei 360° reduzierten gleichfalls 20%igen Nickelkieselgurkatalysators fand KOHBERGER (l. c.) 616, STÜBER (l. c.) mit dem gleichen, aber nur bei 300—320° reduzierten Katalysator 391. Die höheren Werte KOHBERGERS erklären sich daraus, daß er seine Messungen nur bis zu einem geringeren Umsatz fortgesetzt hat als dies hier und bei Frl. HARDT geschehen ist und die Koeffizienten, wie bemerkt, bei Hydrierung von 17 bis 20 g Ölsäure unter den vorliegenden Versuchsbedingungen sinken.

Die „ k_m “-Werte werden bei Vergrößerung der Menge der zu hydrierenden Substanz bei gleich großem Reaktionsgefäß kleiner.

Wie schon erwähnt, zeigen die monomolekularen „Konstanten“ bei einer kleineren Menge Ölsäure (5 g und 7 g) einen durchwegs steigenden, bei 10 g praktisch keinen, bei 20 g in Übereinstimmung mit den Messungen von H. CH. HARDT (l. c. S. 315) einen fallenden Gang.

Es wurden daher alle Messungen (soweit nichts anderes vermerkt ist) mit 10 g Substanz durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Größe und des Ganges der monomolekularen Koeffizienten vom Füllungsgrad des Reaktionsgefäßes kann man sich wie folgt erklären: Je geringer dieser Füllungsgrad ist, desto feiner verteilt sind bei gleichbleibender Schüttelgeschwindigkeit Katalysator und Substanz, desto rascher und stärker wird daher die Adsorption vor sich gehen und desto größere Geschwindigkeitskonstanten werden gefunden werden.

Andererseits wird, je geringer dieser Füllungsgrad ist, desto geringer bei gleichbleibendem Wasserstoffdruck die absolute Menge und damit der Partialdruck und die Wirkung bei der Reaktion entstehender, bei der Reaktionstemperatur gasförmiger Katalysatorgifte sein. Wenn nun, wie einige Forscher annahmen, ohne Störung der Reaktionsverlauf — wenigstens so lange genügend Substrat vorliegt und der Wasserstoffdruck konstant erhalten wird — der einer Reaktion nullter Ordnung ist und ein annähernd monomolekularer Verlauf nur vorgetäuscht wird durch allmähliges Unwirksamerwerden des Katalysators durch die er-

wählten Gifte, so werden, wenn diese in besonders geringer bzw. großer Menge entstehen, die monomolekularen Koeffizienten noch immer steigen bzw. sogar fallen.

Wenn aber ohne Störungen ein monomolekularer Verlauf beobachtet wurde, so kann man sich das Ansteigen der monomolekularen Konstanten nur durch ein Wirksamerwerden des Katalysators — etwa durch eine Art „Formierung“ — im Reaktionsverlauf vorstellen, das bei geringem Füllungsgrad gegenüber der Wirkung der entstehenden Gifte überwiegt, während bei größerem Füllungsgrad letztere überwiegt.

Diese Erwägungen sind unabhängig davon, ob der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Hydrierung oder die Diffusion ist.

3. Der Einfluß des Wasserstoffdruckes.

Es wurden Messungen zwischen 0·5 und 1·5 Atmosphären vorgenommen, und zwar bei A/2 mit 8% des Katalysators 5 (Höchstwert mit Ölsäure bei 1 Atmosphäre (p) mit gleichfalls 8% $k_m \cdot 10^5 = 1340$), bei den übrigen Versuchsreihen wurden 10% des Katalysators 6 verwendet, nur bei A/3 und B/3 bloß 0·5 g auf 17 g zu hydrierende Substanz = 3%. Mit 10 g Ölsäure bei $p = 1·00$ hatten 1 g = 10% dieses Katalysators Nr. 6 den Höchstwert $k_m \cdot 10^5 = 1300$ ergeben.

Neben den gemessenen Konstanten sind die aus den bei $p = 1·00$ gefundenen unter Annahme einer Proportionalität mit den Potenzen 1·5, 2, 2·5 des Drucks berechneten angegeben. Ferner ist unter P gef. diejenige Potenz angeführt, der das gefundene Meßergebnis entspricht.

Unter A bzw. Kat. sind die Mengen der zu Versuchsbeginn vorhandenen zu hydrierenden Substanz bzw. des Katalysators in Gramm angegeben.

A) Versuche mit Ölsäure.

1. A = 10, Kat.₆ = 1·0.

Druck in Atmosphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1·5	2	2·5	
0·50	301	463	335	237	2·15
0·75	579	870	751	653	2·92
1·00	1340	1340	1340	1340	—
1·25	1780	1871	2100	2341	1·28
1·50	2680	2462	3020	2693	1·71

2. $A=10$, $Kat._5=0.8$.

Druck in Atmo- sphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1.5	2	2.5	
0.50	254	459	325	230	2.35
0.75	541	844	732	633	3.05
1.00	1300	1300	1300	1300	—
1.25	1910	1817	2030	2271	1.63
1.50	2750	2388	2920	3583	1.85

3. $A=17$, $Kat._6=0.5$.

Druck in mm Hg	Atmo- sphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
			1.5	2	2.5	
360	0.474	130	243	167	115	2.34
560	0.737	287	471	404	347	3.13
760	1.00	744	744	744	744	—
1160	1.52	1550	1403	1734	2141	1.74

B) Versuche mit Olivenöl.

1. $A=10$, $Kat._6=1.0$.

Druck in Atmo- sphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1.5	2	2.5	
0.50	453	502	355	251	1.65
1.00	1420	1420	1420	1420	—
1.25	2390	1985	2210	2481	2.33

2. $A=5$, $Kat._6=0.5$.

Druck in Atmo- sphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1.5	2	2.5	
0.50	975	1138	805	569	1.72
1.00	3220	3220	3220	3220	—
1.25	4760	4500	5031	5625	1.75
1.50	6760	5916	7245	8873	1.83

3. $A=17$, $Kat._6=0.5$.

Druck in Atmo- sphären	$k_m \cdot 10^5$ gefunden	$k \cdot 10^5$ berechnet für Druckabhängigkeit nach der Potenz			P gef.
		1.5	2	2.5	
0.50	208	279	198	140	1.92
1.00	790	790	790	790	—
1.50	1840	1451	1780	2177	2.08

Bei Ölsäure steigen die „ k “-Werte bei Drucken unter bzw. über einer Atmosphäre etwas rascher bzw. langsamer als mit der 2. Potenz des Druckes; beim Olivenöl ist es umgekehrt. Nur bei $B_{1/2}$ werden auch für $p=1\cdot25$ und $1\cdot50$ Potenzen gefunden, die etwas unter 2 liegen (1\cdot75 und 1\cdot83). Doch bleiben sie sowohl hier als auch bei der Ölsäure außer bei $A_{1/1}$ (1\cdot28) stets größer als 1\cdot5. Letzteren Wert hatten ungefähr THOMAS⁸ mit Olivenöl zwischen $p=608$ und 1444 mm und KOHBERGER⁹ zwischen $p=760$ und 1160 mm mit Olivenöl, Ölsäure und ihrem Äthylester gefunden; während zwischen $p=360$ und 760 mm KOHBERGER beobachtet hatte, daß die „Konstanten“ annähernd mit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes zunehmen.

Als Ergebnis der vorliegenden Versuche wird man wohl durchwegs eine Zunahme annähernd mit der zweiten Potenz des Wasserstoffdruckes annehmen können. Denn für Ölsäure ergibt sich als Mittel von 11 Bestimmungen 2\cdot19, für Olivenöl als Mittel von 7 Bestimmungen 1\cdot90 und das Mittel aller 18 Bestimmungen ist 2\cdot08.

E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITCH¹⁰ fanden, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit von Äthylenderivaten mit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes zunimmt, nur bei besonders niederen Katalysatorkonzentrationen (0\cdot01—0\cdot02 %) langsamer, bei ungesättigten Alkoholen und ungesättigten Säuren — also Verbindungen, die noch eine zweite Gruppe haben, die Affinität zum Nickel besitzt — aber rascher.

Auch im vorliegenden Falle zeigen sich zwischen Ölsäure und Olivenöl, wie erwähnt, Unterschiede, die aber die möglichen Versuchsfehler kaum überschreiten. Jedenfalls spielt der Reinheitsgrad des Katalysators eine große Rolle, wie die starken Schwankungen der hier erhaltenen Werte und das teilweise abweichende Ergebnis gegenüber den Befunden von THOMAS und KOHBERGER zeigen.

Sollte trotz den nicht unerheblichen Abweichungen tatsächlich die Hydrierungsgeschwindigkeit genau mit dem Quadrat

⁸ Journ. Soc. Chem. Industry, London **39 T** (1920) 10.

⁹ l. c.

¹⁰ Proc. Roy. Soc. London **100 A** (1921) 240. G. M. SCHWAB und W. BRENNECKE (l. c. S. 394/5) fanden die Geschwindigkeit der durch Nickel katalysierten Hydrierung von 0\cdot05 molaren weingeistigen Lösungen von zimtsaurem Äthyl bei 25° zwischen 200 und 700 mm sogar unabhängig vom Wasserstoffdruck.

des Wasserstoffdrucks ansteigen und wollte man daraus auf den Verlauf der Reaktion schließen, trotzdem sie ja eine solche im heterogenen System ist, so müßte man annehmen, daß entweder je zwei Wasserstoffmolekeln oder — wegen $c_{\text{H}_2} = k c_{\text{H}}^2$ ¹¹ — je vier Wasserstoff-Atome (oder auch -Ionen) gleichzeitig reagieren.

4. Der Einfluß der Hydrierungstemperatur.

Bei diesen mit Ölsäure ausgeführten Versuchsreihen, wurde der vor dem elektrisch geheizten Schüttelofen eingeschaltete Widerstand so eingestellt, daß die gewünschte Temperatur nur um wenige Grade unter- bzw. überschritten wurde.

Unter 80° zeigte sich keine merkliche Wasserstoffaufnahme.

Bei 240° war der Gang der Konstanten stark fallend.

Innerhalb dieses Bereiches stiegen die „ k “-Werte mit der Temperatur anfangs an, erreichten bei 180—200° den Höchstwert, um dann wieder zu fallen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Temperatur in Celsiusgraden	Katalysator Nr. 6	Katalysator Nr. 5
	(10% Höchstwert bei 180° $k_m \cdot 10^5 = 1220$)	(8% Höchstwert bei 180° $k_m \cdot 10^5 = 1340$)
	$k_m \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$
80	48	—
100	377	362 (23)
120	737	686 (72)
140	964	1010 (133)
160	1070	1110 (150)
180	1220	1340 (391)
200	1210	1340
220	1190	—
240	—	932 ¹²

Darin sind eingeklammert die Mittelwerte angeführt, die O. STÜBER (l. c. S. 854) mit 17 g Ölsäure und 0,5 g eines bei 300° reduzierten 20% igen Nickel-Kieselgurkatalysators gefunden hatte. Sie sind, wie man sieht, namentlich bei den tieferen Temperaturen viel tiefer als die jetzt beobachteten. Dies rührt hauptsächlich davon her, daß STÜBER für eine größere Menge Ölsäure (17 g gegen 10 g hier) eine verhältnismäßig geringere Menge (3% gegen 8% hier) eines bei niedrigerer Temperatur reduzierten, daher

¹¹ Vgl. die Ausführungen des einen von uns in der Arbeit mit KOBERGER l. c. S. 444—446).

¹² Mit 5% des Katalysators 3 wird (Nr. 108) sogar nur $k_m \cdot 10^5 = 526$ gefunden.

weniger wirksamen (vgl. den nächsten Abschnitt) Katalysators verwendet hat.

Auffallend ist die sehr starke Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten zwischen 80° und 100°; sie entspricht der für eine chemische Reaktion zu erwartenden. Dagegen sind die Zunahmen zwischen 100° und 140° verhältnismäßig so gering, daß man annehmen könnte, daß hier nur die Diffusionsgeschwindigkeit, für die wenigstens in wäßriger Lösung bekanntlich Temperaturkoeffizienten von 2—4% je Grad gefunden werden, gemessen wird. Indessen fanden EDW. B. MAXTED und V. STONE¹³, daß sich bei 20°, 40°, 60° die Geschwindigkeitskonstanten der durch Platin katalysierten Reduktion von Croton-, Öl- bzw. Benzoesäure wie 7'8:11'3:14'8, 4'1:7'25:10'8 bzw. 0'2:0'65:1'50 verhalten, also wenigstens bei Croton- und Ölsäure ähnlich langsam zunehmen wie dies hier zwischen 100° und 140° beobachtet worden ist. Trotzdem nehmen die Autoren an, daß der geschwindigkeitsbeeinflussende Vorgang hier die chemische Reaktion ist, berechnen die scheinbaren Aktivierungswärmen E , die sich z. B. zwischen 20° und 60° zu 3100, 4600 bzw. 9700 Kalorien ergeben und bemerken: „Diese Werte von E sind zwar für eine chemische Reaktion klein und wahrscheinlich zusammengesetzt; sie zeigen aber, daß die Aktivierungsenergie mit der Schwierigkeit der Hydrierung zunimmt.“

Zwischen 140° und 180° betragen aber hier die Zunahmen im Mittel nicht einmal $1\frac{1}{2}\%$ je Grad, sind also auch für eine Diffusionsgeschwindigkeit klein, stimmen aber ungefähr mit dem von ARMSTRONG und HILDITCH¹⁴ in diesem Temperaturbereich bei der katalysierten Hydrierung von zimtsaurem Äthyl beobachteten Temperaturkoeffizienten von 20% je 10° überein.

Da indessen eine Temperaturerhöhung über 200° hinaus sogar eine Abnahme der k -Werte bewirkt, so muß man an geschwindigkeitsbeeinflussende Vorgänge denken, die einen negativen Temperaturkoeffizienten haben, bzw. an eine Gegenreaktion. Schon P. SABATIER bemerkt¹⁵ bezüglich der Hydrierung von organischen Verbindungen in Dampfform mit Nickel: „... Temperaturerhöhung wirkt bis zu einer gewissen Grenze reaktionsbeschleunigend . . . Jenseits dieser Grenze ändert sich der Vorgang vom Grunde auf und kann sich vollkommen umkehren. So ist

¹³ J. chem. Soc. London 1934 26, zit. nach Chem. Zbl. I (1933) 1935.

¹⁴ Proc. Roy. Soc. London 100 A (1921) 240.

¹⁵ Die Katalyse, übersetzt von H. FINKELSTEIN, Leipzig 1914, S. 54.

z. B. die Hydrierung des Benzols mit Nickel schon bei 70° ausführbar; mit steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, erreicht ein *Maximum bei 180—200°* (also ebenso wie im vorliegenden Fall) „um dann wieder zu sinken bis bei 300° die Reaktion ganz aufhört. Bei dieser Temperatur zerfällt umgekehrt das Zylohexan in Benzol und Methan“.

Auch O. SCHMIDT¹⁶ beobachtete Störungen bei Temperatursteigerungen schon von 20° auf 40°, so daß er z. B. für die Hydrierung von Acrylsäuremethylester an Kobalt bei 40° eine 13mal größere Halbwertszeit fand als bei 20°.

Im vorliegenden Falle kann allerdings eine etwaige Gegenreaktion, also eine Dehydrierung, die zu einem Gleichgewicht geführt hätte, noch nicht wesentlich dazu beigetragen haben, daß bei 240° niedrigere *k*-Werte gefunden werden als bei 180° oder 200°. Denn in den beiden bei 240° ausgeführten Versuchsreihen sind sie schon bei geringfügigem Umsatz niedriger als bei 180° bis 200° und es sinken bei Nr. 107 die von 12% igem Umsatz abgerechneten $k \cdot 10^5$ nur von 1160 bei 23% igem auf 944 bei 51% igem und auf 867 bei 64% igem Umsatz, bei Nr. 108 aber sinken die von Versuchsbeginn ab gerechneten $k \cdot 10^5$ von 669 bei 26% igem nur auf 534 bei 51% igem, auf 504 bei 65% igem und auf 500 bei 76% igem Umsatz.

Die Erklärung für den bekannten Rückgang der Hydrierungsgeschwindigkeit bei Temperatursteigerungen über 180—200° gibt H. S. TAYLOR¹⁷, der ausführt: „. . . dieser Temperaturkoeffizient setzt sich zusammen aus dem Einfluß *a*) der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, *b*) dem Ausmaß der Komplexbildung zwischen Nickel und der ungesättigten organischen Verbindung, *c*) der Assoziation zwischen Nickel und Wasserstoff. Davon nimmt nur der erste zweifellos mit der Temperatur zu, die beiden letzteren nehmen umgekehrt zweifellos ab.“ Hinzuzufügen ist, daß natürlich auch die Geschwindigkeit der Diffusion mit der Temperatur zunimmt.

¹⁶ l. c. S. 250. Anm. 4. Indessen scheint der hier bei 40° benutzte Katalysator „vergiftet“ gewesen zu sein. Für die Reduktion von Zimtsäureäthylester in äthylalkoholischer Lösung mit einem Nickelkatalysator berechnen G. M. SCHWAB und W. BRENNECKE (Z. physik. Chem. Abt. B. 24 (1933) 400) zwischen 25° und 40° bzw. 50° eine Aktivierungswärme von 11 *k* cal, woraus sich eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um 80% je 10° Temperaturerhöhung ergibt also ähnlich wie die von MAXTED und STONE für Benzoessäure zwischen 20° und 40° gefundene.

¹⁷ A Treatise on Physical Chemistry, 2nd Ed. II, 1047.

5. Der Einfluß der Reduktionstemperatur des Katalysators.

Zur Messung dieses Einflusses auf die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde vom gleichen Nickelhydroxyd-Kieselgur-Gemisch je ein Teil bei 345°, 485° und 550° reduziert.

Es zeigte sich ein starkes Zunehmen der Aktivität mit steigender Reduktionstemperatur.

Es wurde mit je 0,5 g Katalysator für 10 g Ölsäure gefunden:

Reduktionstemperatur des Katalysators	$k_m \cdot 10^5$
345°	646
485°	1100
550°	1300

Ein allerdings schwächeres Ansteigen war schon von S. BARAK (Diss.) beobachtet worden, ebenso von Fr. HARTD (l. c. S. 319/20), die mit 20 g Ölsäure und 2 g eines 20% igen Nickelkieselgurkatalysators fand:

Reduktionstemperatur des Katalysators	. . 250°	320°	460°	500°	550°
$k_m \cdot 10^5$ 105	305	441	467	478

Dagegen fanden G. M. SCHWAB und L. RUDOLPH¹⁸, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, einen bei 356° reduzierten Nickel-Katalysator (*ohne Träger*) wirksamer als die bei höheren Temperaturen reduzierten:

Reduktionstemperatur	. . 306°	356°	406°	456°	506°	556°
Aktivität 580	665	290	118	205	100

Der Grund für dieses abweichende Verhalten ist hauptsächlich darin gelegen, daß im einen Fall Reinnickel-, im andern dagegen Nickel-Kieselgur-Katalysatoren verwendet wurden, die eine höhere Reduktionstemperatur erfordern¹⁹, und weiters vielleicht auch, daß die ersteren vor Luft stets sorgfältig geschützt waren, die letzteren aber nicht und daher, wie schon oben bemerkt, mehr oder weniger leicht vergiftet waren. Es ist nun möglich, daß ein bei höherer Temperatur reduzierter Katalysator — eben weil er im gänzlich unvergifteten Zustand weniger wirksam und daher auch unempfindlicher ist — auch schwerer vergiftet wird und daher nach beiderseits gleichlangem Liegen an der Luft wirksamer ist als der bei niedrigerer Temperatur reduzierte, in gänzlich unvergifteten Zustände zwar wirksamere, aber leichter vergiftbare.

¹⁸ Z. physik. Chem. Abt. B 12 (1931) 427.

¹⁹ Nach E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITCH (Proc. Roy. Soc. London 99 A (1920) 490) entspricht die Reduktion von NiO und Ni(OH)₂ auf Kieselgur bei 500° der von reinem Ni(OH)₂ bei 350° bis 400°.

6. Der Einfluß des Nickelgehaltes des Nickel-Kieselgur-Katalysators.

Es wurden zwei Katalysatoren hergestellt, von denen einer 20 %, der andere 10 % metallisches Nickel enthielt. Dabei wurde für je zwei zu vergleichende Versuche dieselbe Nickelfällung verwendet, die in Wasser suspendiert und stark gerührt in zwei Teile geteilt wurde, von denen jeder mit der entsprechenden Menge Kieselgur versetzt und dann wie im Abschnitt II angegeben ist behandelt und reduziert wurde.

Es wurden stets 10 g Ölsäure hydriert. Der Katalysator, der mit der von H. CH. HARDT²⁰ benutzten Wasserstoff-Reinigungs-Apparatur reduziert worden war, gab bei

20 % Nickel und 80 % Kieselgur		10 % Nickel und 90 % Kieselgur	
Katalysator _{18 I} in %	$k_m \cdot 10^5$	Katalysator _{18 II} in %	$k_m \cdot 10^5$
5	739	5	440
7	862	10	865
10	917	14	758
12	887	20	646

Ein Teil desselben Katalysators, reduziert nach der oben beschriebenen vereinfachten Methode, ergab bei:

20 % Nickel und 80 % Kieselgur		10 % Nickel und 90 % Kieselgur	
Katalysator _{18 III} in %	$k_m \cdot 10^5$	Katalysator _{18 IV} in %	$k_m \cdot 10^5$
5	741	5	419
7	897	10	882
10	945	14	776
12	903	20	690

Ein anderer Katalysator ergab bei:

20 % Nickel und 80 % Kieselgur		10 % Nickel und 90 % Kieselgur	
Katalysator _{20 a} in %	$k_m \cdot 10^5$	Katalysator _{20 b} in %	$k_m \cdot 10^5$
5	727	5	421
10	829	10	645
12	620	12	565

Es ist somit bei gleicher Gesamtmenge der Katalysator mit höherem Nickelgehalt auch wirksamer. Der Höchstwert der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstante wird bei dem gleichen Hundertsatz Katalysator erreicht, nur liegt er bei dem Katalysator mit dem größeren Nickelgehalt höher.

Bei dem einen Katalysator sind, gleichgültig ob er mit dem nach dem alten oder dem neuen Verfahren gereinigten Wasser-

²⁰ l. c. S. 312.

stoff reduziert worden ist, 10 % mit 10 % Nickelgehalt wirksamer als 5 % mit 20 % Nickelgehalt, dagegen 14 % bzw. 20 % mit ersterem weniger wirksam als 7 % bzw. 10 % mit letzterem Nickelgehalt. Bei dem anderen Katalysator sind dagegen schon 5 % des 20 %igen wirksamer als 10 % des 10 %igen.

V. Versuche mit Zimtsäure und deren Estern.

Die Zimtsäure wurde „reinst“ von der österreichischen Heilmittelstelle bezogen und dreimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie schmolz bei 134°. Versuche mit ungereinigter Säure ergaben wesentlich niedrigere Werte.

Der Methyl-, Äthyl- und Benzylester wurden von KAHLBAUM bezogen, der n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Amyl-, n-Hexyl- und n-Oktyl-ester durch mehrstündiges Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in das erhitzte Säure-Alkoholgemisch erhalten. Auf dieselbe Art wurde auch der Äthylester zu Kontrollzwecken hergestellt. Der Phenylester wurde nach einer Vorschrift von R. ANSCHÜTZ gewonnen²¹.

Die Hydrierungen wurden in den meisten Fällen bis zur vollständigen Sättigung der Doppelbindung geführt. Die Unterschiede zwischen der berechneten und der tatsächlich addierten Menge Wasserstoff waren teils positiv, teils negativ und in keinem Falle höher als 16 cm^3 bei einem Gesamtverbrauche von 916 bis 1653 cm^3 .

Bei jeder vollständigen Hydrierung wurde nach Aufhören der Wasserstoffabsorption noch 15—20 Minuten geschüttelt.

Die „ k “-Werte der Ester zeigen im Gegensatz zu denen der Ölsäure und der Zimtsäure einen steigenden Gang²².

Zur Esterhydrierung wurden fünf verschiedene Katalysatoren verwendet, die mit Ölsäure Höchstwerte zwischen $k_m \cdot 10^5 = 829$ und $= 1150$ gegeben hatten.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind neben den gefundenen Mittelwerten der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten der Zimtsäure und deren Ester jeweils die Nummer des Katalysators sowie der Höchstwert, den er mit Ölsäure gegeben hatte,

²¹ E. FISCHER und A. SPEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1905) 3252, und die allgemeinen Angaben für Zimtsäure R. ANSCHÜTZ und L. KINNICUTT, Ber. dtsch. chem. Ges. 20 (1887) 1220. Ferner R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 18 (1885) 1945.

²² Die Zimtsäure wurde wegen ihrer leichten Sublimierbarkeit in den von Frl. HARDT (l. c. S. 316) beschriebenen Reaktionsbirnen hydriert.

angeführt. Die dazu nötig gewesene Katalysatormenge wurde auch bei den anderen Substraten verwendet.

Alle k_m wurden schließlich umgerechnet auf den ungefähren Mittelwert der Ölsäure $k_m \cdot 10^5 = 1000$, um so den Einfluß der verschiedenen Stärke des verwendeten Katalysators auszuschalten. Das arithmetische Mittel der so erhaltenen Zahlen ist in der Tabelle als „Mittelwert“ angegeben.

Katalysator Nr.					$k_m \cdot 10^5$					
					20a	18I	18III	17	22	Mittelwert
$k \cdot 10^5$ mit Ölsäure (Höchstwert)					829	917	945	1040	1150	1000
Substanz	Kp in °C	mm Hg	Jod-Zahl							
			gefun- den	be- rech- net						
Zimtsäure	300	760	170'5	171'5	813	817				877
Zimtsaures Methyl .	260	760 ²³	156'1	156'7	2670		3160 3090	2770	2840	
„ Äthyl .	271	755	143'2	144'2	715	645	695	720	715	
„ n-Propyl .	279	750	133'0	133'5	2390				2880	
„ n-Butyl .	169	12	123'1	124'4	2060			2650	2400	
„ iso-Amyl .	184	12	115'3	116'3	3920			4290	4240	
„ n-Hexyl .	194	12	108'0	109'3	1810				2180	
„ n-Octyl .	212	12	96'5	97'6	1820				2190	
„ Phenyl .	206 ²⁴	12	112'5	113'3				1800	1560	
„ Benzyl .	214	12	105'5	106'6	2090	2110	1770	1960 1950	1940	

In weiter unten folgendem Diagramm sind die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkohol als Abszissen und die „ k “-Werte als Ordinaten aufgetragen.

Die Kurve zeigt einen Zick-Zack-Verlauf. Die niederen Werte entsprechen den Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl Kohlenstoffatomen, also der Säure und den Estern der Alkohole mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatomen, die hohen Werte den Verbindungen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Diese Ergebnisse, vor allem die Form obiger Kurve stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den von H. CH. HARDT (l. c. S. 318) gefundenen Werten für Zimtsäure-Ester. Während aber hier nur für den Äthylester niedrigere Werte als für die Zimtsäure gefunden werden, beobachtete H. CH. HARDT dies auch noch

²³ Bei HARDT l. c. S. 326 soll es gleichfalls 760 mm heißen statt 10 mm.

²⁴ Bei HARDT l. c. S. 332 soll es gleichfalls 206° heißen statt 126°.

für den Methyl- und den n-Butylester; doch stimmen ihre „Durchschnittszahlen“ der einzelnen Hydrierungen untereinander so schlecht, daß ein Vergleich kaum durchführbar ist (l. c. S. 317/8).

In holzgeistiger 0·18 molarer Lösung bei 20° hat dagegen O. SCHMIDT (l. c. S. 252) gleichfalls mit Nickel als Katalysator für den Zimtäure-Äthylester etwa 2¹/₂mal kleinere Halbierungszeiten — entsprechend ebensovielmals größeren monomolekularen Konstanten — beobachtet als für die Zimtsäure selbst.

Verglichen mit den hier für die anderen Ester der Zimtsäure gefundenen Werten ist der des Äthylesters auffallend niedrig, doch ergaben wiederholt hergestellte Präparate immer wieder praktisch den gleichen Wert.

Wie der Vergleich des Hexylesters mit dem Phenylester der Zimtsäure zeigt, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit der Alkylester größer als die der Arylester der Zimtsäure von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Daß für den Benzylester der Zimtsäure größere *k*-Werte gefunden wurden als für den Phenylester ist leicht verständlich, denn ersterer hat eine gerade, letzterer eine ungerade Kohlenstoffatomzahl und außerdem steht der Benzylalkohol den rein aliphatischen Alkoholen näher als den Phenolen. Immerhin müßte, wie ein Blick auf das Diagramm zeigt, die — leider nicht gemessene — Hydrierungsgeschwindigkeitskonstante des Zimtsäure-Heptylesters noch wesentlich größer sein als die des Zimtsäure-Benzylesters.

Ein Zusammenhang zwischen der Hydrierungsgeschwindigkeit und den Schmelzpunkten der Säure bzw. der Ester konnte nicht gefunden werden, wie die nachstehende Aufstellung zeigt ^{24a}:

Substanz	Schmelzpunkt in ° C	<i>k</i> · 10 ⁶
Zimtsäure	133	877
Zimtsaures Methyl . . .	33·4	2840
„ Äthyl	12	715
„ Phenyl	72·5	1560
„ Benzyl	30	1940

VI. Versuche mit Estern der Ölsäure.

Der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und iso-Amylester wurden nach der von J. KOHBERGER (l. c. S. 447) angegebenen Methode hergestellt.

^{24a} Messungen über einen etwaigen Zusammenhang mit der Viskosität bei 180° sind im Gange.

Die Hydrierung erfolgte mittels Katalysatoren, die durch Reduktion von Nickelformiat mit Wasserstoff hergestellt worden waren.

Das Formiat²⁵ wurde durch Umsetzung von Nickelcarbonat mit Ameisensäure gewonnen und im Reduktionsrohr bei 260° reduziert. Trägersubstanz wurde nicht zugesetzt.

Dieser Katalysator zeigte ebenso wie der Nickel-Kieselgurkatalysator bei Änderung des Mengenverhältnisses von Katalysator zu Ölsäure einen Höchstwert, der aber etwas niedriger ist als beim Nickel-Kieselgurkatalysator und erst bei einer höheren verhältnismäßigen Nickelmenge (5% Ni=25% des 20% Nickel enthaltenden Nickel-Kieselgurkatalysators) erreicht wird:

% Katalysator = % Ni	2	4	5	6
$k_m \cdot 10^5$	475	686	758	749

Der Höchstwert ($k_m \cdot 10^5 = 758$) wird also mit 5%, erreicht.

Dieser Katalysator ist mit *a* bezeichnet; von ihm wurden je 5% angewendet; von dem mit *b* bezeichneten, der mit 7% mit Ölsäure den Höchstwert $1102 \cdot 10^{-5}$ gegeben hatte, wurden dagegen je 7% angewendet.

Die gefundenen Werte wurden auf $k_o = 1000 \cdot 10^{-5}$ umgerechnet. Das arithmetische Mittel der so gefundenen Zahlen ist unter „Mittelwert“ angeführt.

Die „*k*“-Werte dieser Ester waren fast konstant; sie zeigten nur anfangs ein leichteres Abfallen und später ein geringes Ansteigen.

Katalysator Nr.			$k_m \cdot 10^5$		
			<i>a</i>	<i>b</i>	Mittelwerte
$k \cdot 10^5$ mit Ölsäure (Höchstwert)			758	1102	1000
Substanz	Jodzahl				
	gefunden	berechnet			
Ölsaures Methyl	85'1	85'8	587	853	774
Ölsaures Äthyl	81'0	81'9	647	947	856 ²⁶
Ölsaures n-Propyl	77'4	78'3	242	367	326
Ölsaures n-Butyl	74'3	75'1	340	514	458
Ölsaures iso-Amyl	71'2	72'1	258	405	354

²⁵ Siehe J. TAUSSKY, Wien, Fachblatt „Öle, Fette, Wachse“ (1935) IX, Heft 2, Seite 3 u. f.

²⁶ STRÜBER fand (l. c. S. 856 und 859) das Verhältnis der Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ölsäure zu Ölsäure-Äthyl-Ester im Mittel wie 1000:810, KOHBERGER (l. c. S. 468) wie 1000:1140.

Im nachstehenden Diagramm zeigt die Kurve ebenso wie bei der Zimtsäure und ihren Estern einen Zickzackverlauf. Die hohen Werte entsprechen der Säure und den Estern der Alkohole mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatomen, während bei den Zimtsäureestern der gleichen Alkohole umgekehrt jene mit einem Alkohol

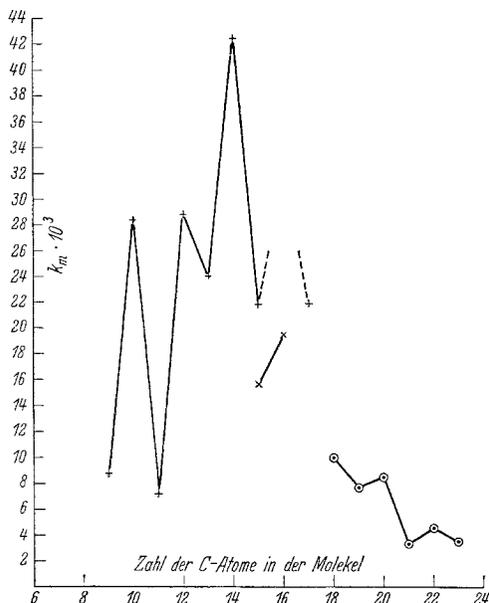


Fig. 3.

Zimtsäure und Zimtsäure-Alkylester +
 Zimtsäure-Phenyl- und Benzylester ×
 Ölsäure und Ölsäure-Alkylester o.

mit ungerader Kohlenstoff-Atomzahl die Maxima der Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten zeigen.

Da aber die Zimtsäure selbst eine ungerade, die Ölsäure dagegen eine gerade Kohlenstoff-Atomzahl hat, ergibt sich, daß die Alkylester beider Säuren mit gerader Kohlenstoff-Atomzahl höhere Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten haben als die beiden benachbarten Verbindungen mit ungerader.

Ölsäure wird rascher hydriert als Zimtsäure. Die Ester der ersteren Säure mit Ausnahme des Äthylesters dagegen wesentlich langsamer als die entsprechenden der letzteren.

Es wurden auch Messungen an Olivenöl durchgeführt, das teils von KAHLBAUM (reinst), teils von der Österreichischen Heilmittelstelle (reinst) bezogen worden war. Die Jodzahl war 85

(berechnet 86'1). Zwischen den beiden Präparaten ergab sich kein Unterschied in der Hydrierungsgeschwindigkeit.

Es wurde gefunden:

	$k_m \cdot 10^5$
a) 1041 mit 5% Katalysator 16, mit Ölsäure	782
b) 1092 mit 5% Katalysator 15, mit Ölsäure	850
c) 1207 mit 5% Katalysator 14, mit Ölsäure	1008

Diese Werte umgerechnet auf $k_s \cdot 10^5 = 1000$ ergeben als Mittelwert 1278.

KOHBERGER (l. c. S. 468 fand bezogen auf $k_s \cdot 10^5 = 1000$) je nach dem Druck zwischen 1015 und 1237.

VII. Versuche mit nicht gereinigter Ölsäure.

Ölsäure (purum, Österreichische Heilmittelstelle), die nicht besonders gereinigt worden war, ergab wesentlich niedrigere Konstanten, nämlich $k_m \cdot 10^5 = 521$, gegenüber dem mit dem gleichen Katalysator mit gereinigter Säure gefundenen Werte $k_m \cdot 10^5 = 850$.

VIII. Bestimmung des vom Katalysator absorbierten Wasserstoffs.

Es wurden Katalysatoren, die unter Atmosphärendruck in Luft aufbewahrt worden waren, im Verbrennungsrohr erhitzt, der Wasserstoff im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete Wasser gewogen.

Die Einwägen an Katalysatoren lagen zwischen 0'7 g und 1'5 g, die Auswägen an Wasser zwischen ca. 0'01 g und 0'03 g.

	Kat.-Nr.	$k_m \cdot 10^5$ für 10 g Ölsäure bei 180°	Hundert- satz des Kataly- sators beim Maximum	Einwage an Kataly- satoren		Auswage an Wasser		Mittel- wert (%)
				in Gramm		%		
Verbrennung I	14	1008	5	1'4445	0'0263	1'84	1'77	
" II	14	1008	5	1'2471	0'0212	1'70		
" III	15	850	5	1'3986	0'0238	1'70	1'63	
" IV	15	850	5	1'2862	0'0199	1'55		
" V	16	782	5	0'7814	0'0115	1'47	1'36	
" VI	16	782	5	0'8127	0'0098	1'21		
" VII	16	782	5	0'7931	0'0111	1'40	1'77	
" VIII	22	1150	3	1'4235	0'0270	1'89		
" IX	22	1150	3	1'3451	0'0221	1'64		

Die gefundenen Werte unterscheiden sich von einander um kaum mehr als die Fehlergrenze beträgt und können daher nicht mit Sicherheit zur Charakterisierung des Katalysators verwendet werden. Immerhin zeigt sich, daß der schwächste Katalysator (16) die kleinsten, die beiden stärksten (14 und 22) aber die größten Wasserstoffmengen absorbiert haben. Dies wird noch deutlicher aus nachstehender Zusammenstellung in der die Katalysatoren nach steigender Wirksamkeit geordnet sind:

Katalysator Nr.	16	15	14	22
$\frac{\% \text{ Wasser}}{k_m}$	174	192	176	154

Die Quotienten zwischen den % Wasser und den k_m schwanken also unregelmäßig um den Mittelwert 174.

Im Gesamtmittel kommen etwa 1'6% Wasser auf einen 20% Nickel enthaltenden Katalysator oder 0'9% Wasserstoff bezogen auf Nickel, d. h. auf 1 Atom Nickel etwa ein halbes Atom Wasserstoff.

IX. Versuchsreihen.

Es bezeichnen z die Zeit in Minuten, a bzw. $a-x$ die cm^3 Wasserstoff, die zu Beginn der Hydrierung bzw. zur Zeit z unter den gegebenen Versuchsbedingungen aufgenommen werden können, $D a$ die im Laufe der vorhergehenden 5 Minuten aufgenommenen cm^3 Wasserstoff (nur angegeben bei Messungen mit steigenden Koeffizienten), t bzw. P die Temperatur bzw. den Druck im Reaktionsgefäß, A bzw. Kat das Gewicht der zu hydrierenden Substanz, bzw. des verwendeten Katalysators, mit dessen Nummer als Index, in Grammen, k die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Boregsche Logarithmen und Zeit in Minuten berechnete Konstante, wobei für den Anfangswert a der der ersten Zeitablesung vorangehende Wert einzusetzen ist, k_m den aus den Einzelwerten der k unter Berücksichtigung ihres proportional $[t(a-x)]^2$ gesetzten Gewichtes berechneten Mittelwert.

Wenn nichts anderes angegeben, ist die zu hydrierende Substanz Ölsäure und $t=180^\circ$, $P=760$ mm Hg, $A=10$ g. Die kleinen Schwankungen der a bei gleichem A ergeben sich aus den Schwankungen der Temperatur im Versuchsraum.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter $a-x$ die noch addierbaren cm^3 Wasserstoff für die Bestimmung von der ab gerechnet wurde (α), sowie für die erste (β) und letzte (γ) Bestimmung angegeben, unter z ist die Dauer der betreffenden Versuchsreihe in Minuten angeführt, wobei nach je 5 Minuten abgelesen wurde. Unter „ G “ ist der Gang der Koeffizienten angegeben, wobei s steigend, f fallend, n normal, d. h. anfangs leicht fallend und nach Verbrauch von ca. 50–60% wieder steigend, und 0 keinen Gang bedeutet.

1. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

A) Mit 10 g Ölsäure.

a) Bei einem Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre.

α) Bei 180°.

Nr. 1.

$$a = 845 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_{2,2} = 0.3 = 3\%.$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
779			575	25	528
734	5	520	540	30	530
685	10	560	507	35	531
649	15	530	475	40	537
611	20	525			

$$k_m \cdot 10^5 = 533.$$

Nr. 2.

$$a = 846 \text{ m}^3 \quad \text{Kat}_3 = 0.25 = 2.5\%.$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
846			306	65	679
756	5	984	288	70	671
683	10	932	271	75	660
616	15	925	255	80	653
565	20	880	241	85	643
518	25	852	227	90	636
481	30	820	213	95	631
447	35	794	198	100	631
420	40	764	186	105	626
394	45	738	175	110	623
370	50	720	164	115	620
344	55	714	153	120	620
325	60	693			

$$k_m \cdot 10^5 = 686.$$

Nach zweimaligem Evakuieren auf 15 mm Hg wurde dabei nach 125, 130 und 135 Minuten für $a-x$ 131, 110 und 99 cm^3 gefunden. Die Abnahme in 5 Minuten beträgt daher 22, 21 und 11 cm^3 , d. h. ungefähr ebensoviel wie bei Nr. 8 nach ungefähr gleichem Umsatz, aber nach wesentlich kürzerer Zeit, da bei Nr. 7 die Reaktion störungsfrei verlaufen ist.

Nr. 8.

$$a = 853 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_2 = 0.25 = 2.5 \%$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
853			239	65	852
763	5	970	219	70	844
680	10	985	199	75	843
615	15	947	177	80	854
553	20	940	160	85	856
504	25	910	141	90	869
460	30	894	124	95	888
420	35	881	110	100	890
385	40	871	94	105	912
352	45	857	84	110	924
322	50	848	69	115	950
295	55	840	61	120	955
268	60	840			

$$k_m \cdot 10^5 = 875.$$

Nr. 25.

$$a = 854 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_6 = 1.0 = 10 \%$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
742			228	40	1290
633	5	1380	198	45	1280
545	10	1340			
469	15	1330	147	55	1280
406	20	1320	127	60	1280
353	25	1290	108	65	1290
305	30	1290	93	70	1290
265	35	1280	79	75	1350

$$k_m \cdot 10^5 = 1300.$$

β) Bei verschiedenen Hydrierungstemperaturen.

Nr. 90.

$$t = 80^\circ.$$

$$a = 842 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_6 = 1 = 10 \%$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
842			824	20	49
837	5	46	819	25	48
832	10	50	815	30	47
828	15	47	810	35	45

$$k_m \cdot 10^5 = 48.$$

Nr. 91.

 $t = 100^\circ$. $a = 842 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6 = 1 = 10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
840			519	55	378
815	5	240	495	60	383
794	10	240	471	65	388
766	15	266	449	70	389
741	20	270	427	75	392
704	25	304	411	80	389
660	30	346	394	85	388
631	35	355	379	90	385
594	40	378	365	95	382
569	45	375	351	100	379
544	50	376			

 $k_m \cdot 10^5 = 377$.

Nr. 92.

 $t = 120^\circ$. $a = 838 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6 = 1 = 10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
814			246	70	742
760	5	600	222	75	751
699	10	660	201	80	758
640	15	693	185	85	757
585	20	720	171	90	753
536	25	728	156	95	755
491	30	730	144	100	752
453	35	723	134	105	746
416	40	729	124	110	743
382	45	731	116	115	736
349	50	736	108	120	731
318	55	741	101	125	726
294	60	736	94	130	721
270	65	739			

 $k_m \cdot 10^5 = 737$.

Nr. 93.

 $t = 140^\circ$. $a = 854 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6 = 1 = 10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
784			325	40	957
697	5	1020	293	45	952
623	10	1000	261	50	957
558	15	987	237	55	949
499	20	980	216	60	934
445	25	984	193	65	936
400	30	978	171	70	945
362	35	960			

 $k_m \cdot 10^5 = 964$.

Nr. 94.

 $t=160^{\circ}$. $\alpha=854 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6=1=10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
774			207	55	1030
680	5	1120	180	60	1050
597	10	1130	160	65	1050
525	15	1120	141	70	1060
465	20	1100	124	75	1060
416	25	1080	110	80	1060
369	30	1070	98	85	1060
330	35	1060	87	90	1060
292	40	1060	77	95	1060
261	45	1050	67	100	1060
—	50	—	60	105	1060

 $k_m \cdot 10^5=1070$.

Nr. 95.

 $t=200^{\circ}$. $\alpha=842 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6=1=10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
740			248	40	1190
639	5	1280	217	45	1190
557	10	1240	188	50	1190
486	15	1220	160	55	1210
418	20	1240	132	60	1250
375	25	1180	112	65	1260
332	30	1170	96	70	1260
286	35	1180			

 $k_m \cdot 10^5=1210$.

Nr. 96.

 $t=220^{\circ}$. $\alpha=842 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6=1=10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
738			333	30	1150
633	5	1320	291	35	1150
559	10	1210	253	40	1170
490	15	1190	219	45	1170
429	20	1180	198	50	1150
378	25	1170			

 $k_m \cdot 10^5=1190$.

Nr. 107.

 $t = 240^\circ$. $a = 850 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_5 = 0.8 = 8\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
751			437	25	944
657	5	1160	389	30	954
581	10	1120	358	35	920
530	15	1010	330	40	895
486	20	950	306	45	867

$$k_m \cdot 10^5 = 932.$$

Nr. 108.

 $t = 240^\circ$. $a = 853 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_5 = 0.5 = 5\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
853			394	65	517
765	5	960	373	70	514
711	10	800	353	75	513
666	15	720	334	80	511
627	20	669	315	85	510
592	25	636	300	90	504
565	30	597	284	95	503
536	35	578	270	100	500
505	40	571	256	105	498
477	45	565	243	110	497
456	50	546	226	115	511
434	55	534	214	120	501
414	60	524	203	125	500

$$k_m \cdot 10^5 = 526.$$

b) Bei verschiedenen Wasserstoffdrucken.

Nr. 68.

 $P = 0.5$ Atmosphären. $a = 1694 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_5 = 0.8 = 8\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1663			1351	30	300
1610	5	280	1306	35	300
1555	10	300	1261	40	300
1501	15	300	1214	45	302
1449	20	300	1171	50	302
1396	25	302			

$$k_m \cdot 10^5 = 301.$$

Nr. 71.

 $P = 1.50$ Atmosphären. $a = 567 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_5 = 0.8 = 8\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
443			128	20	2690
327	5	2680	95	25	2670
239	10	2690	71	30	2660
175	15	2690	50	35	2700

$$k_m \cdot 10^5 = 2680.$$

B) Mit verschiedenen Mengen Ölsäure.

Nr. 63.

Ölsäure = 5 g.

 $a = 425 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_5 = 0.4 = 8\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
375			123	30	1610
313	5	1580	104	35	1590
260	10	1590	82	40	1650
216	15	1600	67	45	1660
179	20	1610	55	50	1660
152	25	1570	46	55	1660

$$k_m \cdot 10^5 = 1610.$$

Nr. 62.

Ölsäure = 20 g.

 $a = 1694 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_6 = 2 = 10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1580			1036	35	523
1470	5	620	982	40	518
1375	10	610	933	45	509
1291	15	590	886	50	504
1217	20	570	842	55	498
1153	25	551	809	60	485
1093	30	533	770	65	480

$$k_m \cdot 10^5 = 510.$$

C) Mit Zimtsäure und deren Estern.

Nr. 135.

(Zu Ende hydriert. Es werden 1637 cm^3 Wasserstoff addiert.)

Zimtsäure = 10 g.

 $a = 1653 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{18 \text{ III}} = 1.0 = 10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1490			845	30	823
1361	5	800	775	35	811
1239	10	800	702	40	815
1120	15	827	632	45	826
1026	20	810	577	50	824
935	25	808			

$$k_m \cdot 10^5 = 817.$$

Nr. 137.

Zimtsaures Methyl=10 g.

 $a=1492 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{17}=0.5=5\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
1224	268			158	197	20	4440
934	290	5	2360	11	147	—	—
617	317	10	2980	-9	20	—	—
355	262	15	3570	-9	—	∞	—

$$k_m \cdot 10^5 = 3160.$$

Nr. 140.

(Zu Ende hydriert. Es werden 1369 cm^3 Wasserstoff addiert.)

Zimtsaures Äthyl=10 g.

 $a=1359 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{20a}=1.0=10\%$.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
1263			782	30	697
1155	5	780	719	35	703
1064	10	750	660	40	705
980	15	734	603	45	716
913	20	705	546	50	728
844	25	704	492	55	745

$$k_m \cdot 10^5 = 715.$$

Nr. 144.

Zimtsaures n-Propyl=10 g.

 $a=1253 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{20a}=1.0=10\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
981	272			249	74	25	2340
753	228	5	2300	158	91	30	2640
582	171	10	2350	83	75	35	3070
436	146	15	2350	-7	90	—	—
323	113	20	2410	-7	—	∞	—

$$k_m \cdot 10^5 = 2390.$$

Nr. 146.

Zimtsaures n-Butyl=10 g.

 $a=1168 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{22}=0.3=3\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
947	221			114	118	25	3680
728	219	5	2280	28	86	—	—
558	170	10	2300	-2	30	—	—
383	175	15	2620	-2	—	∞	—
232	151	20	3050				

$$k_m \cdot 10^5 = 2650.$$

Nr. 148.

Zimtsaures iso-Amyl = 10 g.

 $a = 1092 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{22} = 0.3 = 3\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
814	278			140	160	15	5090
536	278	5	3620	-1	141	—	—
300	236	10	4340	-1	—	∞	—

$$k_m \cdot 10^5 = 4290.$$

Nr. 149.

Zimtsaures Hexyl = 10 g.

 $a = 1019 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{20a} = 1.0 = 10\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
873	146			190	62	35	1890
712	161	5	1780	129	61	40	2080
588	124	10	1720	86	43	45	2240
477	111	15	1750	54	32	—	—
391	86	20	1750	27	27	—	—
318	73	25	1760	1	17	—	—
252	66	30	1800	1	—	∞	—

Ausgleich der Sperrflüssigkeit.

$$k_m \cdot 10^5 = 1810.$$

Nr. 150.

Zimtsaures Octyl = 10 g.

 $a = 916 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{20a} = 1.0 = 10\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
777	139			123	25	45	1780
636	141	5	1740	99	24	50	1780
518	118	10	1760	79	20	55	1680
410	108	15	1850	63	16	60	1820
332	78	20	1850	44	15	65	1920
272	60	25	1830	32	12	—	—
219	53	30	1830	21	11	—	—
179	40	35	1820	-9	12	—	—
148	31	40	1800	-9	—	∞	—

$$k_m \cdot 10^5 = 1820.$$

Nr. 151.

Zimtsaures Phenyl = 10 g.

 $a = 1085 \text{ cm}^3$ $\text{Kat}_{22} = 0.3 = 3\%$.

$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	Da	z	$k \cdot 10^5$
950	135			180	65	35	2060
811	139	5	1380	128	52	40	2180
674	137	10	1500	85	43	45	2330
554	120	15	1560	50	35	50	2520
443	111	20	1650	19	31	55	—
335	108	25	1810	-3	22	—	—
245	90	30	1960	-3	—	∞	—

$$k_m \cdot 10^5 = 1800.$$

Nr. 154.

Zimtsaures Benzyl=10 g.

 $\alpha=1008 \text{ cm}^3$ Kat₁₇=0'5=5%.

$a-x$	$D a$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	$D a$	z	$k \cdot 10^5$
859	149			177	69	35	1960
710	149	5	1640	117	60	40	2160
597	113	10	1580	64	53	45	2510
494	103	15	1600	23	41	—	—
397	97	20	1680	-6	29	—	—
315	82	25	1750	-6	—	∞	—
246	69	30	1810				

$$k_m \cdot 10^5 = 1770.$$

D) Ölsäure-Ester.

Nr. 157.

Ölsaures Methyl=10 g.

 $\alpha=796 \text{ cm}^3$ Kat_b=0'7=7%.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
728			333	40	850
660	5	860	302	45	849
597	10	860	274	50	850
544	15	848	248	55	852
491	20	855	224	60	854
446	25	853	202	65	858
405	30	850	181	70	863
366	35	851			

$$k_m \cdot 10^5 = 853.$$

Nr. 159.

Ölsaures Äthyl=10 g.

 $\alpha=757 \text{ cm}^3$ Kat_b=0'7=7%.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
702			328	35	943
630	5	940	292	40	953
564	10	950	263	45	949
506	15	946	235	50	950
455	20	940	211	55	950
408	25	943	188	60	954
365	30	945			

$$k_m \cdot 10^5 = 947.$$

Nr. 161.

Ölsaures n-Propyl=10 g.

 $\alpha=727 \text{ cm}^3$ Kat_b=0'7=7%.

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
700			590	20	370
670	5	380	569	25	360
642	10	380	546	30	360
615	15	370	524	35	360

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
502	40	363	420	60	370
480	45	365	402	65	372
459	50	366	383	70	374
438	55	369			

$$k_m \cdot 10^5 = 367.$$

Nr. 163.

Ölsaures n-Butyl=10 g.

$$a = 693 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_b = 0.7 = 7\%.$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
648			405	40	510
610	5	520	382	45	511
575	10	520	360	50	510
542	15	520	338	55	513
512	20	515	318	60	517
482	25	516	300	65	515
457	30	513	282	70	516
429	35	511			

$$k_m \cdot 10^5 = 514.$$

Nr. 165.

Ölsaures iso-Amyl=10 g.

$$a = 667 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_b = 0.7 = 7\%.$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
641			444	40	398
612	5	400	425	45	397
584	10	410	406	50	398
557	15	410	387	55	398
533	20	410	369	60	400
510	25	400	350	65	405
486	30	400	334	70	406
466	35	397			

$$k_m \cdot 10^5 = 405.$$

E) Olivenöl.

Nr. 167.

Olivenöl=10 g.

$$a = 806 \text{ cm}^3 \quad \text{Kat}_{15} = 0.5 = 5\%.$$

$a-x$	z	$k \cdot 10^5$	$a-x$	z	$k \cdot 10^5$
750			360	30	1060
658	5	1140	314	35	1080
587	10	1060	267	40	1120
521	15	1060	226	45	1160
464	20	1040	189	50	1200
412	25	1044			

$$k_m \cdot 10^5 = 1092.$$

2. Auszugsweise mitge-

A) Mit Nickel-

a) Mit

Ver- such Nr.	Substanz	g	Katalysator		z	a	α
			Nr.	g			
3	Ölsäure	10	2	0'06	70	838	806
4	"	10	2	0'10	160	838	789
5	"	10	2	0'15	120	838	774
6	"	10	2	0'20	115	846	764
7	"	10	2	0'25	90	858	752
9	"	10	2	0'30	95	853	756
10	"	10	2	0'30	135	846	754
11	"	10	2	0'40	50	850	741
12	"	10	2	0'50	155	853	739
13	"	10	2	0'60	115	853	765
14	"	10	2	0'70	125	853	764
15	"	10	2	0'90	125	853	780
16	"	10	5	0'20	95	843	766
17	"	10	5	0'40	120	843	684
18	"	10	5	0'60	90	843	677
19	"	10	5	0'80	60	847	644
20	"	10	5	0'90	95	843	668
21	"	10	5	1'00	105	847	678
22	"	10	5	1'20	105	843	721
23	"	10	6	0'50	120	854	695
24	"	10	6	0'80	85	854	642
26	"	10	6	1'20	80	854	642
27	"	10	6	1'40	95	857	665
28	"	10	6	1'60	95	857	670
29	"	10	22	0'20	40	850	743
30	"	10	22	0'30	55	855	663
31	"	10	22	0'40	65	850	689
32	"	10	22	0'50	50	853	695
33	"	10	22	0'70	60	853	727
34	"	10	22	1'00	75	855	731
35	"	10	3	0'40	120	858	784
36	"	10	3	0'50	145	866	774
37	"	10	3	0'50	105	853	767
38	"	10	3	0'50	110	853	765
39	"	10	3	0'60	125	853	769
40	"	10	3	0'70	90	853	780
41	"	10	16	0'30	60	842	711
42	"	10	16	0'50	30	842	703
43	"	10	16	0'50	55	845	708
44	"	10	16	0'70	70	848	718
45	"	10	16	1'00	50	842	737
46	"	10	21	0'50	45	845	746

teilte Versuchsreihen.

katalysator.

Ölsäure.

$\frac{a-x}{\beta}$		$k \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	G	
β	γ				
806	698	282	114	132	fallend
789	321	532	261	282	"
774	168	715	562	578	normal
764	108	894	721	746	"
752	25	796	1228	845	"
756	87	942	1045	978	"
754	14	934	1267	981	"
741	230	1199	1122	1150	"
739	0	1100	1340	1190	"
765	50	863	1040	904	"
764	73	960	854	882	"
780	74	980	680	725	"
798	436	360	293	307	fallend
768	53	971	1035	987	normal
760	82	1020	1140	1060	steigend
746	134	1280	1360	1340	0
758	74	1060	1120	1090	normal
765	57	1000	1170	1030	"
784	78	721	1001	811	steigend
770	83	900	828	839	normal
746	77	1360	1190	1220	"
749	76	1360	1280	1300	"
765	76	1220	1080	1100	"
765	84	1160	1010	1060	"
787	538	500	460	471	"
757	207	1170	1130	1150	0
765	187	893	1095	972	normal
769	312	840	870	858	steigend
785	285	680	810	763	"
788	226	660	774	736	"
784	122	796	680	701	normal
774	73	980	741	783	fallend
767	134	940	747	780	normal
765	117	960	748	769	"
769	94	900	726	754	"
780	199	790	687	706	"
775	311	760	702	711	"
771	493	800	780	786	0
776	308	820	748	778	normal
780	255	690	747	723	"
788	421	520	604	591	"
798	516	580	475	501	fallend

Ver- such Nr.	Substanz	g	Katalysator		z	a	<u>a</u>
			Nr.	g			
47	Ölsäure	10	21	1'00	80	845	732
48	"	10	21	1'50	70	845	759
49	"	10	17	0'40	50	842	689
50	"	10	17	0'50	55	842	677
51	"	10	17	1'00	65	842	712
52	"	10	15	0'30	45	850	741
53	"	10	15	0'50	65	842	691
54	"	10	15	0'70	65	845	708
55	"	10	14	0'30	45	853	720
56	"	10	14	0'50	70	855	670
57	"	10	14	0'70	55	853	682
60	"	5	6	0'50	45	427	310
61	"	7	6	0'70	50	595	439
64	"	20	5	1'60	105	1686	1491
65	"	20	2	1'00	140	1705	1586
66	"	10	1	0'25	60	857	747
67	"	20	1	0'50	120	1712	1586
69	"	10	5	0'80	45	1160	1003
70	"	10	5	0'80	40	680	467
72	"	10	6	1'00	95	1700	1606
73	"	10	6	1'00	95	1133	987
74	"	10	6	1'00	50	677	454
75	"	10	6	1'00	35	567	315
76	"	17	6	0'50	75	3043	2942
77	"	17	6	0'50	55	1960	1755
78	"	17	6	0'50	55	1439	1190
79	"	17	6	0'50	55	949	653
97	"	10	5	0'80	120	867	840
98	"	10	5	0'80	65	850	777
99	"	10	5	0'80	100	847	768
100	"	10	5	0'80	55	847	720
101	"	10	5	0'80	95	847	716
102	"	10	5	0'80	60	850	672
103	"	10	5	0'80	85	850	672
104	"	10	5	0'80	45	847	644
105	"	10	5	0'80	65	847	641
106	"	10	5	0'80	65	847	631
109	"	10	6	1'00	100	865	724
110	"	10	6	1'00	90	857	667
111	"	10	18I	0'50	65	865	744
112	"	10	18I	0'70	50	868	726
113	"	10	18I	1'00	60	865	712
114	"	10	18I	1'20	65	868	720
115	"	10	18II	0'50	55	865	771
116	"	10	18II	1'00	55	868	722
117	"	10	18II	1'40	70	870	733

$\frac{a-x}{\beta}$		$k \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	G		
β	γ					
780	175	560	868	729	steigend	
799	294	440	668	586	"	
761	326	930	815	830	normal	
760	222	1000	1060	1040	steigend	
777	231	740	885	826	normal	
795	450	640	590	605	"	
762	220	808	898	850	"	
776	270	800	721	745	"	
781	434	720	624	637	"	
757	151	968	1080	1008	"	
764	236	935	1020	977	"	
364	78	1380	1690	1610	0	
518	124	1420	1300	1350	normal	
1586	497	580	500	528	fallend	
1586	448	651	417	464	"	
747	247	1190	900	1030	"	
1605	643	651	355	435	"	
1081	648	680	550	579	"	$P=0.75$ Atmosph.
570	133	1720	1800	1780	0	$P=1.25$ "
1660	988	300	250	254	fallend	$P=0.50$ "
1057	330	600	516	541	normal	$P=0.75$ "
562	66	2060	1820	1910	steigend	$P=1.25$ "
433	67	2780	2700	2750	0	$P=1.50$ "
3005	2502	200	120	130	fallend	$P=0.474$ "
1839	1349	420	272	287	"	$P=0.737$ "
1314	580	860	712	744	"	$P=1.00$ "
792	147	1680	1440	1550	"	$P=1.52$ "
865	309	260	388	362	steigend	$T=100^\circ$
822	323	480	777	666	"	$T=120^\circ$
819	168	560	726	686	"	$T=120^\circ$
800	246	940	1020	1000	normal	$T=140^\circ$
791	82	880	1090	1020	steigend	$T=140^\circ$
761	189	1060	1120	1100	0	$T=160^\circ$
755	70	1020	1290	1110	steigend	$T=160^\circ$
746	219	1280	1340	1330	0	$T=180^\circ$
747	100	1320	1450	1370	steigend	$T=180^\circ$
738	122	1350	1260	1340	normal	$T=200^\circ$
785	172	700	624	646	"	Red. Temp. = 345°
763	88	1160	1070	1100	"	" " " = 485°
806	279	700	766	739	steigend	20% Ni im Kat.
790	322	740	871	862	"	20% " " "
789	237	873	950	917	normal	20% " " "
788	233	780	926	887	"	20% " " "
813	494	460	436	440	0	10% " " "
797	302	840	889	865	0	10% " " "
800	241	709	807	758	normal	10% " " "

Ver- such Nr.	Substanz	g	Katalysator		z	a	$\overline{\alpha}$
			Nr.	g			
118	Ölsäure	10	18II	2'00	65	868	752
119	"	10	18III	0'50	70	862	736
120	"	10	18III	0'70	60	865	721
121	"	10	18III	1'00	65	865	715
122	"	10	18III	1'20	65	865	709
123	"	10	18IV	0'50	60	865	775
124	"	10	18IV	1'00	60	873	712
125	"	10	18IV	1'40	65	868	743
126	"	10	18IV	2'00	65	873	752
127	"	10	20a	0'50	60	853	727
128	"	10	20a	1'00	70	855	708
129	"	10	20a	1'20	70	892	835
130	"	10	20a	1'20	65	845	728
131	"	10	20b	0'50	55	845	757
132	"	10	20b	1'00	60	845	727
133	"	10	20b	1'20	60	848	754
169	Ölsäure techn.	10	15	0'50	55	853	763

b) mit verschie-

58	Olivenöl	5	6	0'30	40	403	245
59	"	5	6	0'70	45	403	356
80	"	10	6	1'00	75	1600	1483
81	"	10	6	1'00	55	806	601
82	"	10	6	1'00	60	638	397
83	"	5	6	0'50	70	800	668
84	"	5	6	0'50	30	403	225
85	"	5	6	0'50	30	319	132
86	"	5	6	0'50	20	268	74
87	"	17	6	0'50	65	2745	2624
88	"	17	6	0'50	60	1359	1152
89	"	17	6	0'50	35	906	634
134	Zimtsäure	10	18I	1'00	70	1648	1355
136	Zimtsaures Äthyl	10	18I	1'00	35	1502	980
138	"	10	17	0'50	35	1492	932
139	"	10	22	0'30	30	1461	906
141	"	10	18I	1'00	70	1384	1217
142	"	10	17	0'50	65	1366	1168
143	"	10	22	0'30	80	1355	1190
145	Zimtsaures n-Butyl	10	20a	1'00	70	1168	740
147	" iso-Amyl	10	20a	1'00	45	1085	523
152	" Benzyl	10	18I	1'00	55	1023	691
153	"	10	18III	1'00	40	1023	687
155	"	10	22	0'30	60	998	735
156a	"	10	22	0'30	55	990	701
166	Olivenöl	10	16	0'50	60	799	618
168	"	10	14	0'50	60	802	644

$a-x$		$k \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	G		
β	γ					
805	309	595	698	646	normal	10% Ni im Kat.
800	247	720	800	741	"	20% " " "
797	251	860	914	897	"	20% " " "
797	217	900	982	945	0	20% " " "
784	215	853	936	903	normal	20% " " "
812	477	400	427	419	0	10% " " "
790	253	860	920	882	0	10% " " "
808	262	720	815	776	steigend	10% " " "
810	282	600	768	690	normal	10% " " "
791	314	740	720	727	"	20% " " "
777	216	810	855	829	"	20% " " "
892	351	580	625	610	"	20% " " "
780	325	600	640	620	steigend	20% " " "
794	488	410	425	421	0	10% " " "
783	346	626	657	645	normal	10% " " "
804	395	540	589	565	0	10% " " "
811	443	517	526	521	0	

denen Substanzen.

316	32	2220	2820	2460	steigend	
452	108	1790	1510	1680	fallend	
1553	712	400	484	453	steigend	$P=0.50$
696	103	1280	1660	1420	"	$P=1.00$
511	0	2200	2840	2390	"	$P=1.25$
744	129	830	1171	975	"	$P=0.50$
310	37	2780	369	3220	"	$P=1.00$
215	37	4440	5080	4760	"	$P=1.25$
160	15	6700	6850	6760	"	$P=1.50$
2710	2109	260	183	208	fallend	$P=0.50$
1272	466	860	770	790	0	$P=1.00$
760	183	1580	2060	1840	steigend	$P=1.50$
1487	430	800	827	813	"	
1232	0	2040	3620	2670	"	
1215	0	2260	4410	3090	"	
1177	81	2260	3220	2770	"	
1310	481	610	669	645	normal	
1274	467	760	673	695	"	
1268	291	540	851	720	steigend	
924	0	1920	2900	2060	"	
772	0	3380	5180	3920	"	
856	0	1820	2620	2090	"	
856	113	1790	2510	2110	"	
875	0	1580	2930	1960	"	
843	0	1600	3120	1950	"	
694	163	945	1140	1041	normal	
718	93	940	1610	1207	steigend	

B) Mit Nickel-

Ver- such Nr.	Substanz	g	Katalysator		z	a	$\frac{a}{z}$
			Nr.	g			
156b	Ölsaures Methyl	10	a	0·50	70	801	703
158	„ Äthyl	10	a	0·50	70	768	668
160	„ n-Propyl	10	a	0·50	90	727	677
162	„ n-Butyl	10	a	0·50	80	702	648
164	„ iso-Amyl	10	a	0·50	90	676	640
170	Ölsäure	10	a	0·20	70	850	761
171	„	10	a	0·40	70	853	731
172	„	10	a	0·50	70	850	720
173	„	10	a	0·60	70	855	723

IX. Zusammenfassung.

Es werden Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ölsäure und Zimtsäure und deren Estern bei Anwesenheit von Nickelkatalysatoren gemessen, ferner der Einfluß der Menge des Katalysators und der zu hydrierenden Substanz (bei konstantem Volumen des Reaktionsgefäßes), des Druckes zwischen 0·5 und 1·5 Atmosphären, der Hydrierungstemperatur und der Reduktionstemperatur des Katalysators.

Mit steigender Menge des Katalysators steigen die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten, erreichen einen Höchstwert und sinken dann wieder.

Dieser Höchstwert und der zu dessen Erreichung notwendige Hundertsatz Katalysator waren fast für jeden Katalysator verschieden.

Die monomolekularen Koeffizienten wiesen unter den Versuchsbedingungen (180° C, Reaktionsgefäß von 200 cm³ Inhalt, Tourenzahl der Schüttelmaschine etwa 200 je Minute) bei 5 g und 7 g Substanz einen steigenden, für 10 g keinen oder anfangs einen leicht fallenden, nach mehr als dem halben Umsatz einen leicht steigenden, bei mehr als 10 g Substanz einen fallenden Gang auf. Die Zimtsäure-Ester zeigten fast durchwegs steigende Koeffizienten.

Die Konstanten der Ölsäure und des Olivenöls nehmen unter den Versuchsbedingungen ungefähr proportional dem Quadrat des Wasserstoffdrucks zu.

Bei Erhöhung der Hydrierungstemperatur von 100° auf 120° wird eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden, dann erfolgt ein langsames Ansteigen. Die höchsten Werte

Formiatkatalysator.

$\frac{a-x}{\beta \quad \gamma}$		$k \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	G	
752	311	600	583	587	normal
719	274	650	644	647	0
698	430	260	236	242	normal
674	373	350	337	340	0
658	394	270	252	258	0
805	392	486	471	475	normal
790	282	680	700	686	"
785	250	752	760	758	"
789	256	760	745	749	"

liegen zwischen 180° und 200° . Eine weitere Temperaturerhöhung verkleinert die Hydrierungsgeschwindigkeit.

Die Erhöhung der Reduktionstemperatur des Nickel-Kieselgurkatalysators von 345° auf 485° und 550° hat bei 180° ein Anwachsen der mit der optimalen Katalysatormenge mit 10 g Ölsäure erzielbaren $k_m \cdot 10^5$ von 646 auf 1100 und 1300 zur Folge.

Mit steigender Wirksamkeit der Nickel-Kieselgurkatalysatoren nehmen die von diesen adsorbierten Wasserstoffmengen zu.

Die Konstanten der Hydrierungsgeschwindigkeit der Alkyl-ester sowohl der Zimt- als auch der Ölsäure mit gerader Kohlenstoff-Atomzahl sind höher als die der beiden benachbarten Ester mit ungerader.