

daß die Existenz einer „chemical action“ im Sinne der *Ehrenhaftschen* „Magnetolyse“ bei diesen Versuchsreihen *nicht* festgestellt werden konnte.

Ein ausführlicher Bericht über die hier kurz beschriebenen Versuche und die apparative Anordnung folgt demnächst in dieser Zeitschrift.

## Über die katalytischen Fähigkeiten von Sinterkörpern aus Eisen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

G. F. Hüttig, L. Žagar und E. R. Honak.

Mit 1 Abbildung.

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 19. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Bei allen Versuchen wurden stets 7 g des jeweils untersuchten Eisenpulvers in ein Porzellanschiffchen eingewogen und durch leichtes Klopfen gleichmäßig verteilt. Das Schiffchen wurde in die Mitte eines Porzellanrohres gebracht, das sich in einem elektrischen Ofen befand. Nachdem die Luft vollständig durch reinen, trockenen Wasserstoff ersetzt war, wurde das Schiffchen in etwa 60 Min. im Wasserstoffstrom auf eine Temperatur  $t_1$  (= Sintertemperatur) gebracht und auf dieser Temperatur 2 Stdn. belassen. Hierauf wurde die Ofentemperatur so gesenkt, daß sie nach 90 Min.  $460^\circ\text{C}$  betrug. Bei dieser Temperatur wurde der Wasserstoffstrom abgeschaltet und statt dessen ein reiner, trockener Ammoniakstrom mit einer immer genau eingehaltenen Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/Std. durch die Apparatur geleitet. Nachdem der Wasserstoff vollständig verdrängt war, wurde in den abziehenden Gasen der in Wasserstoff und Stickstoff zersetzte Anteil des Ammoniaks durch geeichte Strömungsmesser bestimmt und durch direkte gasanalytische Methoden kontrolliert. Nach etwa 30 Min. wurde diese Temperatur  $t_2$  (= Katalysentemperatur) wiederum auf eine konstante, aber um etwa  $40^\circ\text{C}$  höher liegende Temperatur gebracht und die Messung der katalytischen Wirkung wiederholt. In dieser Weise wurde eine stufenweise Steigerung der Katalysentemperatur bis etwa  $600^\circ\text{C}$  und daraufhin wieder in der gleichen Weise eine stufenweise Senkung durchgeführt, womit die betreffende Versuchsreihe abgeschlossen war. Die bei einer bestimmten Temperatur im Temperaturanstieg beobachtete katalytische Wirkung war stets derjenigen im Temperaturabfall beobachteten gleich. Für jedes der beiden untersuchten Präparate wurden drei solche Versuchsreihen durchgeführt, welche sich untereinander nur durch die Sintertemperatur  $t_1$  unterschieden; es wurde  $t_1 = 700$  bzw.  $800$  bzw.  $900^\circ\text{C}$  eingehalten. Die für die Untersuchungen als Ausgangsstoff verwendeten Eisenpulver waren a) ein Hametageisenpulver vom Metallwerk Plansee und b) ein nickelfreies Carbonyleisenpulver mit 0,05% Kohlenstoff.

Die katalytische Wirksamkeit der Eisenpulver gegenüber der Reaktion  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  kann in ihrer Abhängigkeit von der Herstellung und Vorgeschichte der Pulver sowie der Sinter- und Kata-

lysentemperatur der Abb. 1 entnommen werden. Dasselbst ist auf der Abszissenachse  $1/T_2$ , das heißt der reziproke Wert der Katalysentemperatur in °K aufgetragen und die Ordinate ist proportional dem Logarithmus der zersetzten Prozent Ammoniak geteilt (*Arrheniussches Diagramm*), wobei vermerkt werden muß, daß Sonderversuche für die Zersetzung des  $\text{NH}_3$  unter den hier gewählten Verhältnissen das Vorliegen einer

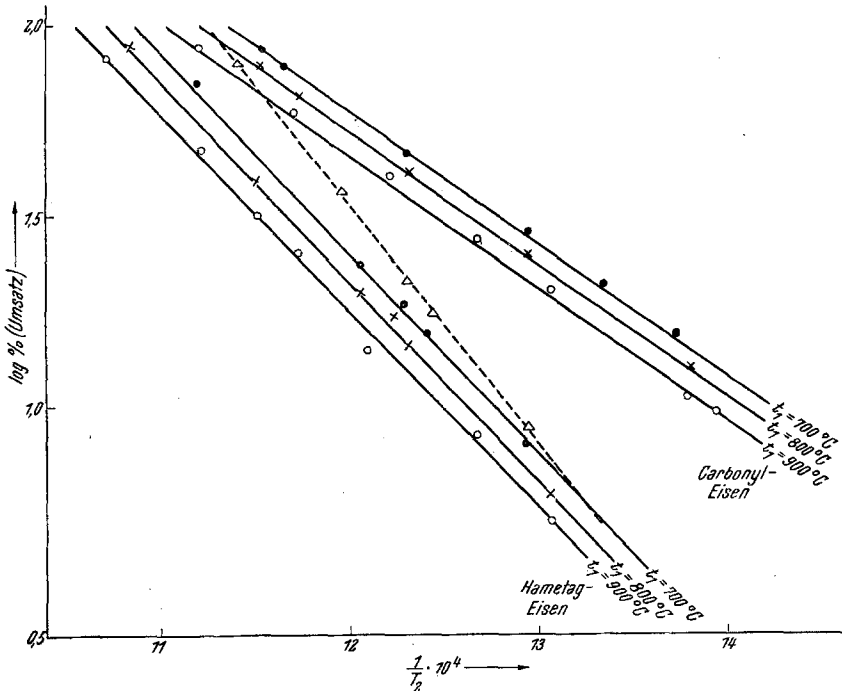


Abb. 1. Darstellung der Ergebnisse im *Arrheniusschen* Koordinatensystem.

Reaktion nullter Ordnung ergaben. Je drei parallel liegende Gerade beziehen sich auf die Versuche mit Hametag- bzw. Carbonyleisen, wobei sich die zu einem parallel gerichteten Bündel gehörigen Geraden durch die Sintertemperatur unterscheiden. Die gestrichelt eingezeichnete Gerade bezieht sich auf Hametageisen, das aber im Gegensatz zu den übrigen mit diesem Pulver angestellten Versuchen statt im Wasserstoffstrom im  $\text{NH}_3$ -Strom reduziert und bei  $800^\circ\text{C}$  gesintert wurde.

Man entnimmt dieser Abbildung folgendes: Da sich in dem hier gewählten Koordinatensystem die zu einer Versuchsreihe gehörenden Daten in einer Geraden liegend abbilden, ist zumindest die formale Gültigkeit des *Arrheniusschen* Gesetzes erwiesen. Die Neigung der Geraden ist ein Maß für das Temperaturinkrement, das hier allenfalls

als Aktivierungsenergie =  $q$  gedeutet werden darf. Alle aus dem gleichen Pulver hergestellten und in gleicher Atmosphäre gesinterten Katalysatoren sind durch die gleiche Neigung der zugehörigen Geraden gekennzeichnet. Die Aktivierungswärme ist also unabhängig von dem Sintergrad bzw. der Sintertemperatur. So ergibt sich für alle im Wasserstoff reduzierten Katalysatoren aus Hametageisen ein  $q = 23\,600$  cal, während der analoge Wert für die aus Carbonyleisen hergestellten Katalysatoren  $q = 15\,700$  cal beträgt. Das würde besagen, daß die *Güte* (Aktivität) der katalysierenden Zentren bei den Sinterkörpern aus Carbonyleisen wesentlich besser als bei denjenigen aus Hametageisen ist. Umgekehrt kann man aus der Länge der Abschnitte auf der Ordinate schließen, daß die *Zahl* der katalysierenden Zentren bei Hametageisen größer ist als bei Carbonyleisen<sup>1</sup> und daß eine fortschreitende Sinterung mit einer Verminderung der Zahl der katalysierenden Stellen (wahrscheinlich entsprechend der Verkleinerung der Oberfläche), aber nicht mit einer Veränderung ihrer Güte verbunden ist.

Als Gesamtergebnis zeigt sich, daß innerhalb des hier den Beobachtungen zugrunde liegenden Bereiches der Katalysentemperaturen das Carbonyleisen stets wirksamer katalysiert als das Hametageisen und daß in beiden Fällen eine Steigerung des Sinterungsgrades die katalytische Wirksamkeit herabsetzt. Wird das Hametageisen statt im Wasserstoffstrom im Ammoniakstrom reduziert und gesintert, so resultieren Katalysatoren, deren katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Ammoniakzerfall erheblich gesteigert ist (Weichenstellereffekt); in den Gebieten höher Katalysentemperaturen erreichen diese Präparate die katalytischen Wirksamkeiten der in Wasserstoff vorbehandelten Carbonyleisen-Katalysatoren.

Schließlich sei auf die neuerliche Bestätigung der paradoxen Erscheinung hingewiesen, daß präparative Verbesserungen der Güte der katalytisch wirksamen Zentren stets von einer Verringerung ihrer Anzahl — und umgekehrt — begleitet sind<sup>2</sup>. — Analoge Versuche, welche an Stelle des  $\text{NH}_3$ -Zerfalles den Zerfall der Ameisensäure beobachteten, mußten wegen Rußabscheidungen auf dem Katalysator aufgegeben werden.

### Zusammenfassung.

Aus Pulvern von Hametag- und Carbonyleisen wurden Sinterkörper von verschiedenem Sinterungsgrad hergestellt und ihre katalytische

<sup>1</sup> Vgl. hierzu die Beobachtungen von *G. Rienäcker*, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 364 (1936), bezüglich der katalytischen Wirkung von mechanisch zerkleinerten Metallen.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu die von *G. Natta*, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **16**, mises au point *D*, 161 (1949), aufgestellten Richtlinien zur Herstellung der besten Katalysatoren für die Ammoniaksynthese.

Wirksamkeit bei verschiedenen Temperaturen gegenüber der Reaktion des Ammoniakzerfalls beobachtet und anschließend die Ergebnisse diskutiert.

## Folicanthin, ein neues Alkaloid aus den Blättern des *Calycanthus floridus* L.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter und O. Svierak.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Das Hauptalkaloid der Samen verschiedener Calycanthaceen ist das Calycanthin. Da die Gewürznelkensträucher in Europa wohl gedeihen, wahrscheinlich aber infolge des Fehlens der zur Befruchtung notwendigen typischen Insektenwelt<sup>1</sup> eine Samenbildung nur sehr spärlich erfolgt, besteht hiermit auch keine Möglichkeit zur Gewinnung des Alkaloids.

Wir haben daher die Blätter des *Calycanthus floridus* auf einen etwaigen Alkaloidgehalt untersucht und nach einer Aufarbeitung, welche in der in Kürze erscheinenden ausführlichen Mitteilung beschrieben wird, in 0,4%iger Ausbeute (berechnet auf luftgetrocknete Blätter) ein säureempfindliches Alkaloid isoliert, für das wir den Namen *Folicanthin* vorschlagen.

Folicanthin besitzt den Schmp. 118 bis 119° (korr.) und ein großes optisches Drehvermögen von  $[\alpha]_D^{21,5} = (-) 364,4^\circ$ . Gemäß den Werten der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* in Bornylamin haben wir die Bruttozusammensetzung zu  $C_{18}H_{23}N_3$  ermittelt (ber. C 76,83, H 8,24, N 14,93, M = 281,39; gef. C 76,88, H 8,02, N 14,84, M = 297). Die Base besitzt ferner zwei N—CH<sub>3</sub>-Gruppen (ber. 10,69; gef. 11,00, 11,08) und kein nach *Zerewitinoff* bestimmbares aktives H-Atom; C-Methylgruppen sind nicht vorhanden. Das Alkaloid bildet sowohl mit Pikrinsäure als auch Pikrolonsäure in Alkohol sehr schwer lösliche Pikrate und Pikrolonate (Schmp. 179 bis 180° u. Zers. und Schmp. 172° u. Zers.), deren Zusammensetzung den Verhältnissen 2 Base : 3 Pikrinsäure bzw. 2 Base : 3 Pikrolonsäure entspricht.

Aus genetischen Gründen war anzunehmen, daß das Alkaloid zur Gruppe der Carbolinalkaloide gehört. Wir konnten dies sowohl durch die Ergebnisse der Mikro-Zinkstaubdestillation als auch durch die saure Hydrolyse des Naturstoffs beweisen.

Die Zinkstaubdestillation des Alkaloids lieferte eine Verbindung, welche eine positive, aber verzögerte *Ehrlichsche* Reaktion (Rotbraun-

<sup>1</sup> *L. Diels*, Ber. dtsch. Bot. Ges. **34**, 758 (1916).