**Die Ölhärtung ohne Überdruck
unter Verwendung von Nickel und seinen
Verbindungen als Katalysatoren;**

von

W. Sigmund und W. Suida.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe
an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

In der Industrie der Öle und jener der Verarbeitung von Ölen spielen seit wenigen Jahren die sogenannten Härtungsverfahren, welche die Überführung der flüssigen Öle in mehr oder weniger feste Fette bezwecken, eine wichtige Rolle. Alle diese verschiedenen Härtungsverfahren basieren auf der von Sabatier und Senderens aufgefundenen Tatsache, daß sich elementarer Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren bei relativ niedriger Temperatur und ebensolchen und sogar gewöhnlichem Druck an olefinische Bindungen organischer Körper unter Bildung gesättigter Körper anlagern läßt. Im wesentlichen sind die verschiedenen Verfahren, welche zur Durchführung der Härtung von Ölen nach dem angegebenen Prinzip vorgeschlagen worden sind, nur verschieden in der Wahl der als Katalysator dienenden Substanz. Während Sabatier und Senderens metallisches Nickel vorschlugen, benützten Bedford-Erdmann-Williams Nickeloxyde, die österr. Patentanmeldung A 4351/12 Nickelcarbonate und Wimmer-Higgins organische Nickelsalze, besonders Nickelformiat. Diese verschiedenen Verfahren sind patentiert worden bzw. sind sie zu Patenten vorgeschlagen und es erscheint bei der Wichtigkeit des zugrunde liegenden Verfahrens begreiflich, daß sich Patentstreitigkeiten ergaben, zu deren entscheidenden Austragung rein wissenschaftliche Versuche ausgeführt werden mußten, zunächst um zu entscheiden, welcher Natur der eigentliche Wasserstoffüberträger (Katalysator) ist, und

welcher Katalysator vom wirtschaftlichen Standpunkt aus der geeignetste ist.

Von industrieller Seite angeregt haben wir es nun im Laufe des Vorjahres unternommen, derartige Versuche auszuführen und soll diese Abhandlung über die Art der durchgeführten Untersuchung und über die gewonnenen Resultate berichten.

Um stets vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden die Versuche in der gleichen Apparatur meist mit einem Öle, mit Wasserstoff stets gleicher Provenienz in möglichst gleicher Art, nur mit verschiedenen Katalysatoren vorgenommen und nur dann noch andere Öle herangezogen, wenn ein spezielles Interesse vorlag.

Es liegen bereits über den gleichen Gegenstand mehrere Publikationen vor, so von Ipatiew¹⁾, Bedford-Erdmann²⁾, Meigen und Bartels³⁾, G. Agde⁴⁾, Normann und Pungs.⁵⁾

Trotzdem erscheint es uns von allgemeinerem Interesse, unsere Erfahrungen auf diesem Gebiete mitzuteilen, da die zu denselben führenden Versuche umfassender waren und vergleichbarere Resultate erzielten.

1. Die Apparatur.

Zur Durchführung der Härtungsversuche wurden prinzipiell nur Gefäße aus demselben Glase von einer Form, wie sie von Bedford und Erdmann⁶⁾ beschrieben worden ist, verwendet. Es wurde absichtlich jedes Metall vermieden, da es mehr als wahrscheinlich ist, daß ein solches beim Härten mit Nickel, dessen Oxyden oder Salzen mit eine Rolle spielt. Der Kolben, dessen Fassungsraum ungefähr einen Liter betrug, wurde in ein durch einen großen Bunsenbrenner erhitztes Ölbad ein-

¹⁾ Ber. 37, 2961 (1904); 40, 1270, 1281 (1907); 41, 991, 993, 996, 1001 (1908); 42, 2089, 2092, 2097 (1909); 43, 3387, 3546 (1910); 44, 3459, 3461 (1911).

²⁾ Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).

³⁾ Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914).

⁴⁾ Inaug.-Diss. der Universität Halle-Wittenberg.

⁵⁾ Chem. Ztg. 39, 29, 41 (1915).

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 87, 429 (1913).

gesenkt. Auf den Kolbenhals wurde mittels eines Korkes ein nicht zu enges, umgebogenes Glasrohr zur Ableitung des Wasserstoffes aufgesetzt. Das Gaszuleitungsrohr war direkt, ohne zwischen geschaltete Waschflaschen, durch einen Schlauch mit der Wasserstoffbombe verbunden. Zur Einhaltung der jeweils richtigen Temperatur diente ein Thermometer im Kolben, und eines, das in das Ölbad eingesenkt war. Die Stärke des Wasserstoffstromes wurde durch ein geeichtes Reduzierventil reguliert.

2. Die verwendeten Materialien.

Die verwendeten Öle waren folgende:

A. Ein Leinöl mit der Jodzahl 176,2 und der Säurezahl 6,07.

B. Ein Leinöl mit der Jodzahl 170,5 und der Säurezahl 3,58.

C. Ein Cottonöl, das zur Entfernung der Aldehyde 6 Stunden lang im Vakuum bei 150° — 160° mit Wasserdampf behandelt, und zum Trocknen im Vakuum 2 Stunden lang bei 140° — 150° unter Wasserstoffeinleiten erhitzt wurde. Jodzahl 99,2, Säurezahl 0,32.

D. Ein Cottonöl mit der Jodzahl 105,8 und der Säurezahl 0,89.

E. Ein Rüböl mit der Jodzahl 101,9 und der Säurezahl 6,61.

F. Ein Sesamöl mit der Jodzahl 102,25 und der Säurezahl 3,44.

Der benutzte Wasserstoff war elektrolytisch hergestellter Wasserstoff aus den Skodawerken in Pilsen; er wurde durch die Firma Muttoné & Co. in Wien bezogen. Er war frei von Kohlenoxyd.

Als Katalysatoren wurden verwendet:

a) Voluminöses Nickeloxydul, das nach Bedford-Erdmann¹⁾ durch Auftropfenlassen einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Nickel, die mit Rohrzucker versetzt war,

¹⁾ D.R.P. Nr. 260009 vom 19. XII. 1911.

auf eine auf schwache Rotglut erhitzte Muffel hergestellt war. Es ergab bei der Untersuchung:

0,1564 g Nickeloxydul (lufttrocken) gaben 0,0024 g CO_2 u. 0,0094 g H_2O .
 0,3095 g Nickeloxydul (lufttr.) gaben 0,2373 g Ni (Elektroanalyse).
 0,3194 g Nickeloxydul (lufttr.) gaben 0,2443 g Ni (Elektroanalyse).

Berechnet für NiO :		Gefunden:	
C	—	0,42	%
H	—	0,66	„
Ni	78,57	76,67	76,48 %.

b) Metallisches Nickel, das durch Reduktion von voluminösem Nickeloxydul im Wasserstoffstrom bei 280° — 290° im reinen Härtungsgefäß unmittelbar vor dem Versuch hergestellt wurde.

c) Basisches Nickelcarbonat, reinst kobaltfrei, von Kahlbaum bezogen, nach der Analyse der Formel:

entsprechend:

0,6621 g gaben 0,1038 g CO_2 und 0,1880 g H_2O .
 0,5082 g gaben bei der Elektroanalyse 0,2183 g Ni.

Berechnet für $\text{NiCO}_3 + \text{NiO} + 4,5\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
C	4,37	4,27	%
H	3,28	3,15	„
Ni	42,78	43,38	„.

d) Nickelformiat, das durch Auflösen von Nickeloxxydul oder besser von basischem Nickelcarbonat in reiner Ameisensäure, durch Erwärmen, Abdunsten der Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren aus schwach mit Ameisensäure angesäuertem Wasser in gut krystallisierter Form gewonnen, und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse ergab die Formel:

0,3742 g gaben 0,1773 g CO_2 und 0,1087 g H_2O .
 0,3402 g gaben bei der Elektroanalyse 0,1072 g Ni.

Berechnet für $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
C	12,99	12,92	%
H	3,24	3,23	„
Ni	31,77	31,51	„.

e) Eine äquivalente Mischung von wie unter b) hergestelltem Nickel mit dem unter c) beschriebenen basischen Nickelcarbonat.

3. Die Durchführung der Härtung.

In das Härtungsgefäß wurde das betreffende Öl eingetragen, dieses im langsamen Wasserstoffstrom im Ölbad auf 120° — 180° erhitzt, hierauf der Katalysator hinzugefügt, der Wasserstoffstrom auf etwa 15—20 Liter pro Minute beschleunigt, gleichzeitig die Temperatur auf etwa 230° — 260° gesteigert und dieselbe innerhalb der ganzen Härtungszeit erhalten. Hierauf wurde im Wasserstoffstrom abgekühlt, der Inhalt des Härtungsgefäßes rasch in ein kleineres Gefäß unter Einleiten von Kohlensäure übergefüllt und in diesem in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt. Die so erhaltenen Reaktionsmassen wurden dann im Warmwasserfilter durch eine Soxhlethülse in einer Kohlensäureatmosphäre filtriert. Das so filtrierte, gehärtete Öl wurde endlich mit etwas Floridaerde erwärmt und wieder warm filtriert, wodurch es frei vom Katalysator erhalten wurde; zur Untersuchung wurde es wohlverschlossen aufbewahrt.

Um den Verlauf der Härtung zu studieren und auch die allmähliche Veränderung des Katalysators kennen zu lernen, wurden bei einzelnen länger dauernden Versuchen innerhalb bestimmter Zeiten kleine Proben entnommen und deren Erstarrungspunkt, bzw. nach erfolgter Reinigung, deren Jodzahl bestimmt. Andere Versuche wurden zu bestimmten Zeiten abgebrochen, um die Änderung in der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Katalysators festzustellen. Von letzterem wurden bei den verschiedenen Versuchen stets solche Mengen genommen, welche gleichem Nickelgehalt entsprechen. Im allgemeinen wurde ein besonderes Gewicht auf die Gleichartigkeit der Durchführung der Versuche, deren Resultate ja verglichen werden sollten, gelegt.

4. Die Ergebnisse der Ölhärtung.
Versuche mit Nickeloxydul als Katalysator.

Tabelle A. Leinöl B und A.

Versuch Nr.	Menge des Öles g	Jodzahl des verwendeten Öles	Menge des Katalysators g	Temperatur während der Härtung im Gefäß	Geschwindigkeit des Wassstoff- stromes L/M	Dauer der Härtung Stunden	Jodzahl des gehärteten Öles	Bemerkungen
XX	250	170,5	2,5	250°—260°	18	1/2	144	
"	"	"	"	"	"	1	111	
"	"	"	"	"	"	1 1/2	86,6	
"	"	"	"	"	"	2	62,4	
"	"	"	"	"	"	3	19,8	
" I	"	176,2	"	240°—260°	"	3 3/4	5,34	Proben gezogen ¹⁾
VI	"	"	5,0	237°—258°	10	19	1,05	

Tabelle B. Cottonöl D.

VIII	450	105,8	4,5	237°	20	1	45,75	
IX	"	"	"	239°—243°	"	2	16,8	
X	"	"	"	244°	"	3	5,93	

Versuche mit basischem Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle C. Leinöl A.

III	500	176,2	10	232°	20	1	66,9	
IV	"	"	"	232°—252°	"	2	45,3	
V	"	"	"	233°—265°	"	3	37,3	
VII	"	"	"	245°—256°	"	4 1/2	25,5	

¹⁾ Nach 2 Stunden erstarrt bei 35,2°; nach 2 1/4 Stunden erstarrt bei 42,5°; nach 3 3/4 Stunden erstarrt bei 47,4°.

Tabelle D. Sesamöl F.

Versuch Nr.	Menge des Öles g	Jodzahl des verwendeten Öles	Menge des Kata- lysatoren g	Temperatur während der Härtung im Gefäß	Geschwindig- keit des Wasserstoff- stromes <i>L/M</i>	Dauer der Härtung Stunden	Jodzahl des gehärteten Öles	Erstarrungspunkt
XII	450	102,3	6,8	241°—248°	20	$\frac{1}{2}$	73,3	18°
"	"	"	"	"	"	1	65,2	25,6°
"	"	"	"	"	"	$1\frac{1}{2}$	58,0	31,6°
"	"	"	"	"	"	2	54,5	34,8°
"	"	"	"	"	"	$2\frac{1}{2}$	50,3	37,7°
"	"	"	"	"	"	3	49,8	39,8°

Tabelle E. Cottonöl C und D. Rüböl E.

	Art usw.			Bemerkungen
II	150	C. 99,2	3,0	68,7
XIV	280	D. 105,8	4,2	26,3
XI	450	E. 101,9	6,8	58,5
				Der Katalysator war nach einer halben Stunde aus- geflockt

Versuche mit einer Mischung von metallischem Nickel und Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle F. Leinöl B.

XV	300	170,5	0,15 reduz. NiO + 5,88 Nickel- carbonat	235°—243°	15	1	38,15
XVI	"	"	"	240°—250°	"	3	8,4

Versuche mit Nickelformiat als Katalysator.

Tabelle G. Leinöl B.

XVIII	300	170,5	8	243°—257°	15	2	24,7
XVII	"	"	"	208°—216°	15—20	3	3,5

Versuche mit metallischem Nickel als Katalysator.

Tabelle H. Leinöl A.

XIII	250	176,2	2,5	242°—252°	15	$\frac{1}{2}$	155,7	Die Substanz blieb selbst nach 3 stündiger Härtung nach dem Erkalten flüssig
"	"	"	"	"	"	1	147,4	
"	"	"	"	"	"	$1\frac{1}{2}$	140,9	
"	"	"	"	"	"	2	134,5	
"	"	"	"	"	"	$2\frac{1}{2}$	126,9	
"	"	"	"	"	"	3	120,4	

Trägt man die, bezüglich des Leinöls¹⁾ gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man folgende Schaulinien:

Aus denselben ersieht man, daß die Härtung der Öle mit Wasserstoff ohne Überdruck sowohl mit metallischem Nickel, als auch mit Nickeloxydul oder basischem Nickelcarbonat oder Nickelformiat gelingt, daß aber hierbei unter sonst gleichen Verhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Nickeloxydul in der Gesamtdauer größer als beim Nickelcarbonat, bei dem sie nur anfangs sehr groß, und beim metallischen Nickel am kleinsten ist. Die Mischung von metallischem Nickel mit Nickelcarbonat zeigt anfangs die größte Reaktionsgeschwindigkeit, wird aber später von der des Nickelformiates übertroffen. Meigen und Bartels²⁾ sagen: „Wenn das Wasser eine Rolle spielt, so muß, wie schon Ipatiew betont, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Nickeloxydul anfangs größer sein, als bei Nickel, da aus dem Oxyd eine größere Menge Wasser gebildet werden kann. Ipatiew glaubt dies auch bei seinen Versuchen bestätigt gefunden zu haben.“ Obige

¹⁾ Der geringe Unterschied in den Jodzahlen der beiden Leinöl-sorten wurde hier vernachlässigt.

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 292 (1914).

Versuche sind ein neuer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. Sie erklärt ohne weiteres, warum bei Verwendung von basischem Nickelcarbonat oder basischem Nickelformiat als Katalysatoren die Anfangsgeschwindigkeit größer als beim Nickeloxydul ist. Daß Nickel + Nickelcarbonat und namentlich Nickelformiat¹⁾ in ihrer reduktionskatalytischen Wirkung sogar das Nickeloxydul um etwas übertreffen, dürfte einerseits in ihrer großen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, andererseits aber darin zu suchen sein, daß bei denselben am ehesten ein sauerstoffarmes Oxyd (Nickelsuboxyd) gebildet wird.

5. Die Untersuchung der Katalysatoren.

a) Die Reinigung.

Die wie unter 3. angegeben in einer Soxhlethülse abgetrennten Katalysatoren wurden in derselben in einem Extraktionsapparat mit Benzol in einer Kohlensäureatmosphäre so lange extrahiert, bis das ablaufende Benzol keinen Rückstand mehr hinterließ, also nichts in Benzol lösliches im Katalysator in der Hülse mehr vorhanden war. Dann wurde der Katalysator im Kohlensäurestrom getrocknet, kalt in ein Fläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel übergefüllt, dieses mit Kohlensäure gefüllt und nach dem Schließen mit Paraffin vergossen und zur Untersuchung aufbewahrt.

b) Die chemische Untersuchung.

Die so gereinigten, gebrauchten Katalysatoren waren im allgemeinen dunkelschwarzgraue Pulver, welche sich mit Wasser schlecht benetzen ließen und im wesentlichen außer Nickel noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielten.

Die quantitative Analyse der Katalysatoren wurde so vorgenommen, daß der Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung und das Nickel durch Elektrolyse bestimmt, der Sauerstoff jedoch aus der Differenz berechnet wurde.

¹⁾ Siehe unter 7. die Versuche der Bildung eines sauerstoffarmen Oxydes bei der Erhitzung von basischem Nickelformiat im Stickstoffstrom.

Nickeloxydul als Katalysator.

Tabelle I. Leinöl A und B. Man vergleiche Tab. A.

Vers. Nr.	Elementaranalyse			Nickelbestimmung		Prozente			
	Angew. Substanz g	Kohlen- dioxyd g	Wasser g	Angew. Substanz g	Nickel g	Ni	C	H	O
I	0,4877	0,0857	0,0367	0,3207	0,2713	84,63	4,79	0,84	9,74
VI	0,6628	0,0967	0,0461	0,2904	0,2458	84,63	3,97	0,77	10,63

Tabelle K. Cottonöl D. Man vergleiche Tabelle B.

VIII	0,3816	0,0574	0,0234	0,3519	0,2516	71,49	4,10	0,68	13,73
IX	0,3875	0,0823	0,0439	0,2934	0,2061	70,12	5,79	1,26	22,83
X	0,8919	0,0984	0,0485	0,3143	0,2180	91,06	3,03	0,60	5,31

Basisches Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle L. Leinöl A. Man vergleiche Tabelle C.

III	0,3798	0,1143	0,0495	0,3034	0,2303	75,91	8,23	1,45	14,41
IV	0,4344	0,1537	0,0563	0,1875	0,1507	80,38	9,64	1,44	8,54
V	0,5591	0,2056	0,0833	0,3044	0,2396	78,71	10,03	1,65	9,61
VII	0,5003	0,1802	0,0797	0,3051	0,2281	74,76	9,82	1,77	13,65

Metallisches Nickel mit basischem Nickelcarbonat
als Katalysator.

Tabelle M. Leinöl B. Man vergleiche Tabelle F.

XV	0,4940	0,2133	0,0976	0,3439	0,2275	66,15	11,77	2,19	19,89
XVI	0,6430	0,2380	0,1073	0,3254	0,2277	69,97	9,88	1,85	18,30

Nickelformiat als Katalysator.

Tabelle N. Leinöl B. Man vergleiche Tabelle G.

XVIII	0,5717	0,1631	0,0717	0,2957	0,2246	75,95	7,78	1,39	14,88
XVII	0,4366	0,2223	0,1021	0,3695	0,2355	63,73	11,55	2,59	22,13

Metallisches Nickel als Katalysator.

Tabelle O. Leinöl A. Man vergleiche Tabelle H.

XIII	0,2274	0,0141	0,0069	0,1922	0,1835	95,46	1,69	0,34	2,51
------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	------	------	------

Aus diesen Analysen der gebrauchten und gereinigten Katalysatoren ist zunächst zu entnehmen, daß alle mehr oder weniger große Mengen organischer Substanz in einer in Benzol unlöslichen Form enthalten. Berücksichtigt man die Tatsache, daß alle in Verwendung genommenen Öle freie Fettsäuren enthalten (dies wird auch in der Praxis stets der Fall sein), so ist wohl der Schluß gerechtfertigt, daß die organische, in den gebrauchten und gereinigten Katalysatoren enthaltene Substanz das Nickelsalz einer Fettsäure ist.¹⁾ Unter dieser Annahme erscheint es nicht befremdend, daß diese Substanz sich nicht in Benzol auflöst. Das atomistische Verhältnis zwischen dem in diesen Katalysatoren enthaltenen Kohlenstoff zu dem ebenfalls darin enthaltenen Wasserstoff macht diese Annahme sehr wahrscheinlich.

Versuch	I	C : H = 1 : 2,10
„	III	C : H = 1 : 2,11
„	IV	C : H = 1 : 1,79
„	V	C : H = 1 : 1,98
„	VI	C : H = 1 : 2,33
„	VII	C : H = 1 : 2,16
„	VIII	C : H = 1 : 1,99
„	IX	C : H = 1 : 2,61
„	X	C : H = 1 : 2,4
„	XIII	C : H = 1 : 2,4
„	XV	C : H = 1 : 2,23
„	XVI	C : H = 1 : 2,25
„	XVII	C : H = 1 : 2,69
„	XVIII	C : H = 1 : 2,15

Unter Berücksichtigung des fernerer Umstandes, daß in den verwendeten Ölen meist hohe Fettsäuren vorkommen, wurde angenommen, daß diese Fettsäuren in den gebrauchten Katalysatoren Palmitinsäure ist, und daß diese an Nickel gebunden sei. Unter dieser Annahme und unter Berücksichtigung dessen, daß der dann noch überschüssige Wasserstoff in Form von Wasser vorhanden sei, gelingt es ohne weiteres, sich ein Bild über das Verhältnis von Nickel zum verbleibenden Sauerstoff zu machen.

Berechnet man aus den gefundenen Prozentzahlen der

¹⁾ Nach ausgeführten Versuchen ist Nickeloleat in Benzol löslich, Nickelstearat in Benzol unlöslich.

Bestandteile der gebrauchten Katalysatoren das atomistische Verhältnis dieser Bestandteile und stellt dieses auf den fast immer in kleinster Menge vorhandenen Kohlenstoff ein, so ergibt sich für die einzelnen Katalysatoren:

Tabelle P.

Nr.	Verwendetes Öl	Verwendeter Katalysator	Atomistisches Verhältnis im gebrauchten und gereinigten Katalysator. (Die Dezimalzahlen sind abgerundet.)	Vergleiche Tabelle
I	Leinöl A	NiO	$C_{1,0}H_{7,1}O_{1,5}Ni_{3,6}$	A und I
VI	"	"	$C_{1,0}H_{2,3}O_{2,0}Ni_{4,4}$	
VIII	Cottonöl D	"	$C_{1,0}H_{2,0}O_{2,5}Ni_{3,6}$	B und K
IX	"	"	$C_{1,0}H_{2,8}O_{3,0}Ni_{2,5}$	
X	"	"	$C_{1,0}H_{2,4}O_{1,3}Ni_{6,2}$	
III	Leinöl A	basisches Nickelcarbonat	$C_{1,0}H_{2,1}O_{1,3}Ni_{1,8}$	C und L
IV	"	"	$C_{1,0}H_{1,8}O_{0,7}Ni_{1,4}$	
V	"	"	$C_{1,0}H_{2,0}O_{0,7}Ni_{1,8}$	
VII	"	"	$C_{1,0}H_{2,8}O_{1,2}Ni_{1,5}$	
XV	Leinöl B	Nickel + basisches Nickelcarbonat	$C_{1,0}H_{2,2}O_{1,3}Ni_{1,3}$	F und M
XVI	"	"	$C_{1,0}H_{2,3}O_{1,4}Ni_{1,6}$	
XVIII	"	Nickelformiat	$C_{1,0}H_{2,1}O_{1,4}Ni_{1,98}$	G und N
XVII	"	"	$C_{1,0}H_{2,6}O_{1,4}Ni_{1,14}$	
XIII	Leinöl A	Nickel	$C_{1,0}H_{2,4}O_{1,1}Ni_{11,6}$	H und O

Multipliziert man nun das gefundene atomistische Verhältnis mit 32 und zieht von diesem Multiplum $C_{32}H_{62}O_4Ni$ ab, berechnet man dann noch den für den restierenden Wasserstoff für Wasser benötigten Sauerstoff und zieht diesen von dem restierenden Sauerstoff ab, so verbleibt stets noch Sauerstoff und Nickel, und zwar in nachstehendem Verhältnisse (Tabelle Q).

Diese Art der Berechnung erscheint gewiß nicht einwandfrei, insbesondere bei den Nickelcarbonatkatalysatoren, da in letzteren möglicherweise noch Kohlensäure enthalten sein kann. Doch erreicht man durch diesen Vorgang ein Bild darüber, ob nach vollzogenem Gebrauch der Katalysator noch Sauerstoff enthält, welchen man als an Nickel gebunden annehmen kann.

Tabelle Q.

Nr.	Verwendetes Öl	Verwendeter Katalysator	Restierendes atomistisches Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff	Vergleiche Tabelle
I	Leinöl A	NiO	Ni _{2,75} O	} A und I
VI	"	"	Ni _{2,56} O	
VIII	Cottonöl D	"	Ni _{1,49} O	} B und K
IX	"	"	Ni _{0,97} O	
X	"	"	Ni _{6,40} O	
III	Leinöl A	basisches Nickelcarbonat	Ni _{1,66} O	} C und L
IV	"	"	Ni _{2,56} O	
V	"	"	Ni _{2,72} O	
VII	"	"	Ni _{2,18} O	
XV	Leinöl B	Nickel + basisches Nickelcarbonat	Ni _{1,13} O	} F und M
XVI	"	"	Ni _{1,28} O	
XVIII	"	Nickelformiat	Ni _{1,62} O	} G und N
XVII	"	"	Ni _{1,15} O	
XIII	Leinöl A	Nickel	Ni _{15,09} O	H und O

Es kann nun der Einwand erhoben werden, daß in dem von fettsaurem Nickel befreiten, gebrauchten Katalysator neben unverändertem Nickeloxydul sich noch metallisches Nickel vorfindet, welches letztere eigentlich die Härtung des Öles vermittelt.

Überblickt man das in der Tabelle Q aufgestellte atomistische Verhältnis von Nickel zu Sauerstoff, so findet man, daß dieses mit Ausnahme der Versuche X und XIII in keinem Falle auch nur das Verhältnis von Ni₃O, also des Suboxydes erreicht, sondern daß stets noch mehr Sauerstoff vorhanden ist.

Im Versuch X mit Cottonöl und Nickeloxydul hat die Untersuchung ergeben, daß bereits metallisches Nickel, etwa 2,5%, im gebrauchten Katalysator vorhanden ist. Dieser Versuch X dauerte 3 Stunden lang und war in dieser Zeit die Jodzahl des verwendeten Cottonöles von 106,2 auf 5 herabgegangen. Es erscheint somit wahrscheinlich, daß in diesem Zeitpunkte des Abbruches des Versuches X eben die Reduktion der Nickeloxyside zu metallischem Nickel begonnen hat.

c) Die physikalischen Eigenschaften.

Alle gebrauchten Katalysatoren wurden mehr oder weniger leicht vom Magneten unter Bildung der üblichen charakteristischen Büschel angezogen. Sie enthielten alle, wie die Analyse gezeigt hat, relativ viel organische Substanz und zwar als fettraures Nickel. Diese organische Substanz stört die physikalische Untersuchung der gebrauchten Katalysatoren leider sehr stark. Trotzdem wurden die gebrauchten und gereinigten Katalysatoren unter möglichst gleichem Druck zu Pastillen gepreßt und deren Leitungswiderstand bzw. deren Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Dimensionen der Pastillen bestimmt. Diese Bestimmungen wurden im Elektrotechnischen Institute in Anwesenheit des Herrn Konstrukteur Dr. Karl Haubner ausgeführt und statten wir demselben auch an dieser Stelle für seine Bemühungen unseren verbindlichsten Dank ab. Ferner wurde auch das spezifische Gewicht der gebrauchten Katalysatoren bestimmt. Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die bei den Untersuchungen erhaltenen Resultate.

Nr.	Leitfähigkeit bei 17°—18° C	Spezifisches Gewicht bei 17,5° C	Restierendes atomistisches Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff ¹⁾	Öl und Katalysator
I	0,12	5,299	Ni _{2,75} O	} Leinöl A, Nickeloxydul
VI	0,12	5,075	Ni _{2,36} O	
VIII	0,058	5,431	Ni _{1,40} O	} Cottonöl D, Nickeloxydul
IX	0,32	—	Ni _{0,97} O	
X	0,05	5,768	Ni _{6,40} O	} Leinöl A, bas. Nickelcarbonat
III	0,13	3,486	Ni _{1,06} O	
IV	0,008	3,710	Ni _{2,56} O	
V	0,58	3,799	Ni _{2,72} O	
VII	0,009	3,548	Ni _{7,18} O	
XV	0,06	2,809	Ni _{1,18} O	} Leinöl B, Nickel + bas. Nickelcarbonat
XVI	0,06	3,231	Ni _{1,28} O	
XVIII	sehr klein	3,809	Ni _{1,82} O	} Leinöl B, Nickelformiat
XVII	sehr klein	3,349	Ni _{1,18} O	
XIII	13,97	7,928	Ni _{18,06} O	Leinöl A, metall. Nickel

¹⁾ Vgl. Tabelle Q.

Zum Vergleich wurde in gleicher Weise das spezifische Gewicht von dem als Katalysator verwendeten Nickeloxydul und Nickelcarbonat bestimmt.

Katalysator	Spezifisches Gewicht gefunden	Nach Landolts Tabellen	
		Leitfähigkeit	Spez. Gewicht
Nickelformiat . . .	—	—	2,15
Nickelcarbonat . .	2,366	—	—
Nickeloxydul . . .	5,278	—	6,6
Nickel	—	14,42	8,7—8,9

Bezüglich der Leitfähigkeitsversuche muß bemerkt werden, daß dieselben die Anwesenheit geringer Mengen von metallischem Nickel in den Katalysatoren kaum werden erkennen lassen, und zwar infolge der Anwesenheit nichtleitender Nickeloxye und vielleicht auch des fettsauren Nickels.¹⁾ Andererseits werden alle Katalysatoren unter den gegebenen Umständen infolge ihres geringen, schwer entfernbaren Feuchtigkeitsgehaltes eine ganz geringe Leitfähigkeit besitzen müssen. Leitfähigkeitsbestimmungen werden nur dann einen ganz richtigen Wert besitzen, wenn es gelingt, das fettsaure Salz ohne Veränderung der anderen Bestandteile aus dem Katalysator zu entfernen. Nur große Differenzen in den Leitfähigkeiten können hier maßgebend sein, wie solche beim Versuch XIII zum Ausdrucke kommen. Daraus ergibt sich aber auch ohne weiteres, daß mit Ausnahme des Katalysators XIII alle anderen Katalysatoren keine irgendwie bedeutende Mengen leitfähiger Bestandteile enthalten können.

6. Das Verhalten des Nickelcarbonates bei höheren Temperaturen.

Aus der Literatur ist über Nickelcarbonat folgendes bekannt:

Normales Nickelcarbonat, NiCO_3 , wird durch Erhitzen einer Nickelchloridlösung mit Calciumcarbonat auf 150° , oder aus gesättigten Lösungen von Nickelnitrat, Natriumbicarbonat

¹⁾ Es sei hier auf die Ausführungen von H. Holde in den Ber. 48, 14 (1915) verwiesen. Aus diesen geht hervor, daß die Gegenwart von Seifen die Leitfähigkeit von Schmierölen wesentlich erhöht.

und Kohlensäure bei Winterkälte erhalten. Nickelsalzlösungen und Alkalicarbonate geben basische Nickelcarbonate von wechselnder Zusammensetzung. Das normale Nickelcarbonat ist sehr zersetzlich.¹⁾ Bis zu 300° erhitzt, verliert das Nickelcarbonat seine Kohlensäure vollständig, sein Wasser aber nicht vollständig und es bildet sich eine Verbindung von Nickoxydul (NiO) mit Nickelsuperoxyd (Ni₂O₃) von schwarzer Farbe.²⁾

Über Nickelsuboxyd Ni₃O.2H₂O vgl. Chemical News, Bd. 71 S. 81 und Dammer, Anorg. Chemie IV. Bd. (1903).

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß Nickelcarbonat, NiCO₃, eine schwer zu erhaltende und zersetzliche Substanz ist, und daß basische Nickelcarbonate sich bei Temperaturen unter 300°, also bei Temperaturen, wie sie bei der Ölhärtung stets in Frage kommen, unter Bildung von Nickeloxyden zersetzen.

Nachweis der entstehenden Kohlensäure beim
Erhitzen von basischem Nickelcarbonat im Öl im
Wasserstoffstrom.

Zu diesem Versuche wurde reinstes Cottonöl wie unter 2 C, basisches Nickelcarbonat wie unter 2 c angegeben, und elektrolytischer Wasserstoff verwendet. Der Wasserstoff passierte zunächst eine mit Barytwasser beschickte Waschflasche, dann einen mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten Trockenturm, gelangte dann unten in das im Ölbad erhitzte und mit Cottonöl und dem Nickelcarbonat beschickte Härungsgefäß; dieses letztere verließ der Gasstrom am Halse, um in einen Liebig'schen Kühler, aus diesem durch ein ziemlich großes, mit Kohlensäureschnee gekühltes, mit Bimsteinstücken gefülltes U-förmiges Rohr, dann durch zwei Chlorcalciumröhren in den gewogenen Kaliapparat zu treten, und nach dem Passieren eines weiteren Chlorcalciumrohres das Freie zu gewinnen. Es sei hier bemerkt, daß selbst weit kompliziertere Apparaturen ohne Anwendung von sehr niedriger Temperatur zu keinem Ziele führen, da mit dem das Härungsgefäß verlassenden

¹⁾ Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. der anorg. Chemie, III. Aufl., II. Bd., S. 809; Dammer, Anorg. Chem. 3, 516 (1893); H. Erdmann, Lehrb. der anorg. Chem. S. 628 (1898); Muspratt, Enzyklopäd. Handb. d. techn. Chemie, IV. Aufl., S. 1316 und 1317 (1898).

²⁾ Muspratt, a. a. O. S. 1316, 1317.

Gasstrom, selbst bei nicht sehr großer Geschwindigkeit des letzteren, stets sehr viele flüchtige Produkte in den Kaliapparat gelangen. Unter Anwendung obiger Apparatur gelang es aber ohne Schwierigkeit nur ein Gas zu erhalten, welches unter normalem Druck nicht kondensierbar war. Die Temperatursteigerung geschah in der ersten halben Stunde von 100° — 250° , worauf die Temperatur von 250° während einer weiteren halben Stunde erhalten wurde. Nach dieser Zeit wurde der Kaliapparat ausgeschaltet und durch einen Apparat mit Barytwasser ersetzt.

Der Kaliapparat hatte während dieser einen Stunde um 0,2090 g zugenommen, welcher Wert etwa 5,23% CO_2 , d. h. etwa einem Drittel der in ursprünglichem Carbonat enthaltenen Kohlensäure entspricht. Der später eingefügte Apparat mit Barytwasser war in wenigen Minuten von Baryumcarbonat erfüllt. Beim Ansäuern des Inhaltes des Barytwasserapparates mit verdünnter Salzsäure trat vollständige Klärung der Flüssigkeit unter starker Gasentwicklung ein. Ein Blindversuch in Abwesenheit von Nickelcarbonat ergab keine Gewichtszunahme des Kaliapparates; vorgelegtes Barytwasser wurde nicht getrübt.

Dieser Versuch ergibt somit einwandfrei, daß beim Erhitzen von Nickelcarbonat auch im nahezu ganz säurefreien Öle im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd in großen Mengen entweicht, daß Nickelcarbonat somit in gleicher Weise unter Bildung von Nickeloxydul, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, wie außerhalb des Öles und der Wasserstoffatmosphäre. Bei Anwendung technischer, also nicht säurefreier Öle wird jedoch stets zuerst die Bildung von fettsaurem Nickel und von Kohlendioxyd, eventuell auch von Wasser eintreten.

7. Das Verhalten des Nickelformiates bei höheren Temperaturen.

Über das Verhalten von Nickelsalzen mit organischen Säuren läßt sich aus der Literatur folgendes entnehmen:

Nickelformiat, $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wurde zuerst von Helena Stallo¹⁾ beschrieben; desgleichen Nickelacetat, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ von Rammelsberg, Schabus und auch von H. Stallo. Milchsäures Nickel besitzt die Formel $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.²⁾

¹⁾ Ber. 11, 1505.

²⁾ Beilsteins Handb. d. org. Chemie 1883 S. 423.

Riban¹⁾ fand, daß Nickelformiat mit Wasser schon bei 175° im luftleeren Raume Nickeloxyde liefert. Bedford und Erdmann²⁾ fanden, daß bei der Härtung von Ölen mit Nickelformiat, Nickelacetat, ölsaurem Nickel und linolsaurem Nickel im Wasserstoffstrome zuerst bei höherer Temperatur eine Zersetzung dieser Salze unter Schwarzfärbung der Reaktionsmasse eintritt; sie führen dieses Verhalten auf die zuerst von Ipatiew und Werschowsky³⁾ beobachtete Verdrängung von Metallen aus ihren Salzen durch Wasserstoff in Gegenwart von Wasser (2. Phase, Bildung des Hydroxydes oder Oxydes des Metalles) zurück.

Die leichte Zersetzlichkeit von Formiaten und Acetaten anderer Schwermetalle ist sehr häufig beobachtet worden, speziell der Kupfer-, Eisen-, Quecksilber- und Silberformiate. Es würde zu weit führen, die betreffenden Literaturstellen hier aufzuführen. Nur sei hier noch der Beobachtung von Riban⁴⁾ gedacht, daß auch Nickelacetat sich beim Erhitzen der wäßrigen Lösung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd zersetzt.

Geht aus diesen Literaturstellen auch unzweifelhaft hervor, daß Formiate und Acetate leicht veränderliche, besonders der Hitze gegenüber (auch in Gegenwart von Wasser) wenig Widerstand bietende Substanzen sind, welches Verhalten ja auch durch die Doppelnatur der Ameisensäure mit bedingt wird, so konnte auf Grund dieser bekannten Tatsachen noch kein einwandfreies Bild von der Zersetzung von Nickelformiat beim Erhitzen gewonnen werden.

Aus diesem Grunde wurden folgende Versuche ausgeführt:

Nickelformiat, zusammengesetzt wie unter 2 d angegeben, wurde im indifferenten Stickstoffstrom allmählich bis auf 250° im Metallbade erhitzt. Dauer des Erhitzens 1 Stunde. Die entweichenden Gase wurden über glühendes Kupferoxyd und dann durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und einen gewogenen Kaliapparat geleitet.

Berechnet für $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
CO_2 . .	47,37 % (= 12,92 % C)	47,23 % (= 12,88 % C)
H_2O . .	29,16 „ (= 3,23 „ H)	28,10 „ (= 3,12 „ H)
Rückstand . . .	33,83 %.	

¹⁾ Compt. rend. 93, 1025 (1881).

²⁾ Dies. Journ. 87, 449 ff. (1913).

³⁾ Ber. 42, 2080 (1909).

⁴⁾ Compt. rend. 93, 1140 (1881).

Nickelformiat wurde im Stickstoffstrome $1\frac{1}{2}$ Stunden lang wie oben allmählich auf 250° im Metallbade erhitzt. Die entweichenden Gase wurden direkt, ohne vorheriges Überleiten über Kupferoxyd, im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat vom Wasser und dem Kohlendioxyd befreit.

Berechnet für $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
CO_2 . . 47,37 % (= 12,92 % C)	42,30 % (= 11,54 % C)
H_2O . . 29,16 „ (= 3,23 „ H)	18,62 „ (= 2,07 „ H)
Rückstand . . .	34,27 %.

Da nun nach dem ersten Versuch beim Erhitzen der gesamte Kohlenstoff mit den Gasen fortgeht und nahezu der ganze im Nickelformiat enthaltene Wasserstoff entweicht, so muß in den unter den Bedingungen des zweiten Versuches entwichenen Gasen 3,13% Kohlendioxydgas und nahezu das ganze Krystallwasser (berechnet 19,49%) nebst 1,05% Wasserstoff enthalten gewesen sein.

Das Nickelformiat zerlegt sich demnach durch einfaches Erhitzen auf 250° in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff und es verbleibt ein Rückstand, welcher im wesentlichen außer 31,51% Nickel des verwendeten Formiates noch Sauerstoff enthält. Die Menge des im Rückstande verbleibenden Sauerstoffes würde sich durch einfache Rechnung aus dem Gesamtsauerstoff und dem als Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichenden Sauerstoff ergeben; sie würde 2,89% betragen. Da nun im Rückstand 31,51% Nickel des Formiates vorhanden sind, so ergäbe sich aus dieser Zahl und 2,89% Sauerstoff ein Gesamtrückstand von 34,40% des verwendeten Formiates; gefunden wurden

im ersten Versuche	33,83 %	Rückstand,
„ zweiten „	34,27 „	„ .

Die Berechnung stimmt somit hinreichend genau mit dem Befund und beide ergeben, daß der Rückstand sauerstoffhaltig sein muß. Berechnet man dann das atomistische Verhältnis von Nickel und Sauerstoff im Rückstande, so ergibt sich, daß auf 1 Atom Sauerstoff 2,9 Atome, also nahezu 3 Atome Nickel kommen.

Dieser Rückstand ist dunkelgrauschwarz gefärbt und magnetisch. Sein spezifisches Gewicht beträgt 5,788 bei 20° , seine Leitfähigkeit ist Null.

Um das Verhalten des Nickelformiates bei etwas niedrigerer Temperatur kennen zu lernen, wurde dasselbe wie beim zweiten Versuche $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Metallbade im Stickstoffstrome, aber nur bis auf 200° erhitzt. In dieser Zeit konnten in den vorgelegten Apparaten bereits $9,63\%$ Kohlendioxyd und $11,17\%$ Wasser aufgenommen werden. Man ersieht aus diesem Versuche, daß sich Nickelformiat schon bei Temperaturen unter 200° zu zersetzen beginnt.

8. Versuche mit Kohlenoxyd.

Wie durch die Versuche unter 7 gezeigt wurde, erhält man durch längeres Erhitzen von Nickelformiat in einem indifferenten Gasstrom bis auf 250° einen Rückstand, der sowohl bezüglich seiner Eigenschaften als auch seiner Zusammensetzung nach einem Nickelsuboxyd von der Formel Ni_3O sehr nahe kommt, wenn nicht mit diesem identisch ist. Obwohl dieser Rückstand keine elektrische Leitfähigkeit zeigt, so könnte doch, bei der Unverläßlichkeit, sehr kleine Mengen metallischen Nickels durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachzuweisen, die Frage aufgeworfen werden, ob dieser Rückstand nicht ein Gemenge eines sauerstoffarmen Nickeloxydes mit metallischem Nickel sei.

Um diese Frage zu entscheiden, schien uns der Nachweis von metallischem Nickel mittels Kohlenoxydgas als Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, am zweckmäßigsten. Th. Moore¹⁾ gibt an, daß Kohlenoxyd, wenn nicht hoch erhitzt, ohne irgend welche Einwirkung auf Nickelsuboxyd ist, und daß nur metallisches Nickel Nickelcarbonyl bildet.

Um die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Bildung des Nickelcarbonyls und eines Nickelspiegels durch Zersetzung desselben beim Erhitzen stattfindet, wurde zuerst Kohlenoxydgas auf metallisches Nickel, das durch Reduktion von Nickelformiat, im Wasserstoffstrom gewonnen wurde, einwirken gelassen. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Nickelformiat von der Zusammensetzung wie unter 2 d angegeben, wurde fein verteilt zwischen Glaswolle in einem U-Rohr im trockenen Wasserstoffstrome bei etwa 250° reduziert. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde das U-Rohr einer-

¹⁾ Chem. News 71, 82 (1895).

seits mit einem sorgfältig gereinigten, in eine Spitze ausgezogenem Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase, wie es bei Arsenbestimmungen üblich ist, verbunden; andererseits wurde aus einem Gasometer Kohlenoxyd, das durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung und einem mit Chlorcalcium und Natronkalk beschickten Trockenturm geschickt wurde, durchgeleitet. Das Kohlenoxydgas¹⁾ wurde durch Eintropfen von reiner konzentrierter Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure, die auf dem Wasserbade warm gehalten wurde, hergestellt. Nachdem die Luft durch das Kohlenoxydgas aus der Apparatur vollständig verdrängt war, wurde dieses an der Austrittsstelle entzündet und das U-Rohr langsam auf etwa 50° bis 60° in einem Wasserbade erwärmt. Das Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wurde während dieser Zeit durch einen Bunsenbrenner an einer Stelle erhitzt.

Die Bildung von Nickelcarbonyl konnte weder an der Änderung der blauen Kohlenoxydgasflamme, noch am Entstehen eines Nickelspiegels beobachtet werden. Da, wie bekannt, die Carbonylreaktion sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, so wurde der Versuch in einer Apparatur, wie sie im Handbuch der präparativen Chemie von L. Vanino I. Band S. 527 angegeben ist, wiederholt. Diese Apparatur ist im allgemeinen so wie die oben beschriebene, nur ermöglicht die Einschaltung zweier Dreiweghähne, den zur Reduktion des Nickelsalzes zu metallischem Nickel benötigten Wasserstoff direkt, ohne Zutritt von Luft, durch luftfreies Kohlenoxydgas zu verdrängen. Im übrigen wurde wie oben angegeben verfahren, und es konnte Nickelcarbonyl deutlich an der Bildung eines Nickelspiegels und dem Leuchtendwerden der Kohlenoxydgasflamme erkannt werden.

Aus diesen Versuchen geht klar hervor, daß bei der Darstellung von Nickelkohlenoxyd jeder Luftzutritt auf das sorgfältigste zu vermeiden ist. Diese Erfahrung wurde nun bei der Untersuchung des Zersetzungsrückstandes, den man beim Erhitzen von Nickelformiat im Stickstoffstrom erhält, berücksichtigt. Der Versuch wurde daher wie oben angegeben und in derselben Apparatur ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß das Nickelformiat nicht im Wasserstoffstrom, sondern im

¹⁾ Chem. Ztg. 32, 983 (1908).

sauerstofffreien Stickstoffstrom ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf etwa 250° erhitzt wurde. Hierauf wurde das U-Rohr auf 30° im Stickstoffstrom abgekühlt, und durch Umschalten der Dreiweghähne der Stickstoff, ohne Zutritt von Luft, durch luftfreies Kohlenoxydgas verdrängt. Nickelcarbonyl konnte nicht, weder bei 30° , noch beim allmählichen Erhitzen des U-Rohres im Wasserbad bis 90° , durch Spiegelbildung und Flammenfärbung nachgewiesen werden. Es erscheint somit die Abwesenheit von metallischem Nickel in dem untersuchten Zersetzungsrückstand als erwiesen.

9. Ist Nickel oder ist eine Nickelsauerstoffverbindung der Wasserstoffüberträger?

Wie durch Analysen der gebrauchten Katalysatoren gezeigt wurde, weisen dieselben, sofern unter Verwendung von Nickeloxyd oder Nickeloxyde bildenden Nickelsalzen gehärtet wurde, eine ziemlich gleiche Zusammensetzung auf. Faßt man nur die aus Nickeloxydul entstehenden gebrauchten Katalysatoren ins Auge, so ergibt sich auf Grund der Untersuchungen, daß dieselben der Hauptsache nach, im Mittel 91% , aus einem sauerstoffarmen Nickeloxyd von der Formel Ni_2O (im Mittel aus Versuch I, VI, VIII und IX $\text{Ni}_{1,95}\text{O}$) bestehen; ferner enthalten sie ca. 7% Nickelseife und ca. 2% Wasser. Bei Versuch X ergab sich durch Rechnung aus den Analysendaten ein Gehalt an metallischem Nickel zu etwa $2,5\%$. Wie schon erörtert wurde, lag in diesem Falle Überhärtung vor, d. h. das Fett war bereits in den gesättigten Zustand übergegangen und vermochte daher keinen Wasserstoff mehr aufzunehmen, und dieser wirkte daher dann auf das Nickeloxyd reduzierend. Wie man also sieht, gibt sich ein Gehalt von $2,5\%$ Nickel ohne weiteres durch die Elementaranalyse zu erkennen, auch im spezifischen Gewicht kommt derselbe deutlich zum Ausdrucke. Die Leitfähigkeitsbestimmung ist in der von uns ausgeführten Weise viel zu unsicher, um einen so geringen Gehalt nachzuweisen. Die Nickelcarbonylbildung kann bei dem bereits isolierten Katalysator und zwar aus Gründen, wie sie unter 8 angegeben wurden, zum Nickelnachweis auch nicht herangezogen werden. Dies bestätigen auch Normann und Pungs.¹⁾ Sie schieden daher den Katalysator

¹⁾ Chem. Ztg. 39, 29, 41 (1915).

gar nicht ab, sondern lassen gleich nach der Härtung im Wasserstoffstrom abkühlen und ersetzen diesen dann direkt durch Kohlenoxydgas. Daß sich auf diese Weise die geringsten Spuren metallischen Nickels nachweisen lassen, liegt auf der Hand. Diese Reaktion dürften auch die von uns verwendeten Katalysatoren gegeben haben, da leicht einzusehen ist, daß sich Spuren von metallischem Nickel bilden. Irgendwie bedeutende Mengen von Nickel können aber nicht entstehen, da diese bei den Analysen und auch den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes sicher zum Ausdrucke gekommen wären. Normann und Pungs¹⁾, welche sich bemühten, die Carbonylreaktion zu einer quantitativen Nickelbestimmung auszugestalten, wollen 4,6% Nickel gefunden haben. Dies ist nach unserem Befunde aber entschieden viel zu hoch und dürfte, da der Versuch 4 Tage lang dauerte, andere Ursachen haben.

Es ist also die Frage zu beantworten, welcher Bestandteil des Katalysators eigentlich die Härtung bewirkt. Meigen und Bartels, Normann und Pungs, nehmen an, daß es jene geringen Mengen Nickel, von welchen eben die Rede war, sind. Wie aber die Schaulinien unter 4 zeigen, geht die Härtung mit metallischem Nickel, das wie beschrieben durch Reduktion von voluminösem Nickeloxydul bei möglichst niedriger Temperatur als schwarzes Nickel erhalten wurde, gegenüber der mit Nickeloxydul, unter genauer Einhaltung von sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen, unvergleichlich langsamer vor sich. Meigen und Bartels finden gerade das Gegenteil. Sie geben bloß an, daß sie in einem Rührbecher aus Kupfer arbeiten. Abgesehen davon, daß die Anwendung eines Metallgefäßes für derartige Versuche durchaus nicht einwandfrei ist, findet sich nirgends eine Angabe, ob ohne Druck oder mit geringem Überdruck gearbeitet wurde. Die Anwendung von Druck ändert natürlich die Verhältnisse wesentlich. Nun wäre noch die Möglichkeit, die bessere Wirksamkeit des Nickeloxydulkatalysators zu erklären, durch die Annahme gegeben, daß das gebildete niedere Nickeloxyd jenen geringen Mengen Nickel als Träger dient und dadurch dessen Wirksamkeit so bedeutend steigert. Man müßte also durch Zusatz von metallischem Nickel zu einem niedere Nickeloxyde bildenden Katalysator äußerst

¹⁾ A. a. O.

wirksame Wasserstoffüberträger erhalten. Dies ist auch der Fall, doch läßt sich das zugesetzte metallische Nickel im gebrauchten Katalysator nicht mehr nachweisen; wie Versuche XV und XVI zeigen ist es vollständig verschwunden, wie aus den Analysen und besonders aus den spezifischen Gewichten hervorgeht, es hat also sogar eine Oxydation stattgefunden. Man hat daher kein Mittel an der Hand, solange das Fett noch im ungesättigten Zustande ist, jene minimalen Mengen Nickel so zu steigern, daß sie deutlich nachweisbar werden, oder nach Normanns Ansicht einen besonders wirksamen Katalysator zu erzeugen. Erst wenn das Fett vollständig gehärtet ist, findet die Bildung von metallischem Nickel statt. Ein metallisches Nickel enthaltender Katalysator ist aber unter den von uns eingehaltenen Härtingsbedingungen (ohne Druck) zur Hydrogenisation von Ölen ganz ungeeignet. All dies drängt zu dem Schluß, daß der ungesättigte Zustand des Öles die weitere Reduktion der Nickelsauerstoffverbindung zu metallischem Nickel verhindert. Wie dies stattfindet, entzieht sich vorläufig noch unserer Kenntnis; doch ist die Annahme von Erdmann¹⁾, der Bildung von Additionsverbindungen des Nickelsuboxyds, durch Anlagerung desselben an die Doppelbindungen des Fettes durchaus annehmbar, wenngleich wir dem stets vorhandenen Wasser auch eine Rolle zuteilen möchten. Es ist somit erwiesen, daß Nickel, wenn es überhaupt gebildet wird, nur in minimalen Mengen entsteht und dann an der Härtung keinen Anteil nimmt. Die Nickelseifen beteiligen sich, wie jedes organische Nickelsalz, als solche, wie Bedford und Erdmann und auch wir nachwiesen, auch nicht an der Härtung. Es bleiben somit nur noch das gebildete niedere Nickeloxyd und das Wasser übrig, die die Hydrogenisation bewirken können. Daß das Wasser hierbei eine Rolle spielt, wurde unter 4 gezeigt. Die eigentlich als Katalysator wirkende Substanz wird aber das niedere Nickeloxyd sein. Man kann vollkommen der Ansicht Ipatiew's beistimmen, daß dieses Oxyd unter fort wechselnder Oxydation — unter Mitwirkung des Wassers — zu Oxydul, und Wiederreduktion zu Suboxyd, die Übertragung von Wasserstoff an das Öl vollführen wird.

Über niedere Oxyde des Nickels, Nickelsuboxyde, ist der Literatur folgendes zu entnehmen:

Tupputi²⁾ hat beim Glühen von Nickel an der Luft eine braune, spröde Masse erhalten, die er als Nickelsuboxyd ansprach. W. Müller³⁾ folgert aus seinem Versuche der Reduktion von Nickeloxydhydrat durch Wasserstoff bei Abschluß von

¹⁾ Österr. Chem. Ztg., 16. Jahrg., S. 293 (1913).

²⁾ Ann. Chim. 79, 153 (1841).

³⁾ Pogg. Ann. 136, 59 (1869).

Luft, daß eine zwischen metallischem Nickel und dem Oxydul stehende Oxydationsstufe von der Formel Ni_2O gebildet werden muß, die erst bei 270° in Metall übergeführt wird. Er findet folgende für die Reduktion notwendigen Temperaturen, und zwar für Nickeloxyd 105° , für Nickeloxydul 194° und für Nickelsuboxyd 270° . Nach L. Bell¹⁾ wird Ni_2O durch Erhitzen von Nickeloxyd im Kohlenoxydgasstrom unter Abscheidung von Kohle gebildet. F. Glaser²⁾ bekam durch Reduktion von Nickeloxyd durch Wasserstoff bei 230° ein schwarzes Nickelsuboxyd Ni_2O . Er gibt folgende Reduktionstemperaturen an: $\sim \text{Ni}_2\text{O}_3$ 188° , Ni_3O_4 198° , NiO 230° und Ni_2O 339° . Er gibt auch eine einfache Darstellung des Suboxyds bekannt: Man erhitzt reduziertes Nickel vorsichtig im Sauerstoffstrom, bis ein Aufglühen der ganzen Masse erfolgt, und kühlt dann rasch ab. Ein so gewonnenes Produkt enthielt 87,76% Nickel. Für Ni_2O berechnen sich 88,01% Nickel. Th. Moore³⁾ erhielt durch Reduktion von Kaliumnickelcyanid das Hydrat eines Nickelsuboxydes, dem er die Formel $\text{Ni}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erteilte. Senderens und Aboulec⁴⁾ nehmen auch die Bildung eines Nickelsuboxyds an. Sabatier und Espil⁵⁾ stellen durch ihre Untersuchungen fest, daß bei der Reduktion von Nickeloxydul bei Temperaturen von 180° , 200° ein Nickelsuboxyd als Zwischenphase entsteht; sie berechnen für dasselbe die Formel Ni_4O .

Nachdem Bellucci und Corelli⁶⁾ durch die Darstellung eines Kaliumnickelsubcyanids von der Formel $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$ die Existenzfähigkeit einer Verbindung einwertigen Nickels erwiesen haben, wird für das Nickelsuboxyd die Formel Ni_2O in erster Linie in Betracht zu ziehen sein.

10. Gesamtergebnisse.

1. Unter gewöhnlichem Druck geht die Fetthärtung bei Anwendung von Nickeloxydul unvergleichlich schneller vor sich als mit metallischem Nickel.

2. Bei Verwendung von Nickelcarbonat und Nickelformiat als Katalysatoren verläuft die Fetthärtung genau so wie bei Verwendung von Nickeloxydul.

3. Die unter Anwendung von Nickeloxydul, Nickelcarbonat, Nickelformiat und metallischem Nickel + Nickelcarbonat er-

¹⁾ Chem. News 23, 258, 267; J. B. 265 (1871).

²⁾ Z. anorg. Chem. 36, 1 (1903).

³⁾ Chem. News 71, 81 (1895); Chem. Centr. 1895, I, S. 680.

⁴⁾ Bull. soc. chim. 11, 641 (1912).

⁵⁾ Compt. rend. 158, 668 (1914); 159, 137 (1914).

⁶⁾ Z. anorg. Chem. 86, 88 (1914).

haltenen gebrauchten Katalysatoren zeigen annähernd gleiche Zusammensetzung.

4. Die Fetthärtung mit Nickelcarbonat, Nickelformiat oder einer Mischung von Nickel + Nickelcarbonat ist identisch mit der Härtung bei Verwendung von Nickeloxydul. Bei dieser Härtung ist ein niederes Oxyd des Nickels der Überträger des Wasserstoffs. Diese Härtung ist wesentlich verschieden von einer mit metallischem Nickel ausgeführten.

5. Bei Härtungen, bei welchen ein niederes Nickeloxyd der Wasserstoffüberträger ist, spielt Wasser eine Rolle.

**Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn
R. von Walther „Über Gewinnung von Pikraten
des Alkylpyridoniums und analoger Basen“;**

von

Moritz Kohn.

Herr R. von Walther¹⁾ teilt in dem mir soeben zugekommenen Hefte des Journals für praktische Chemie mit, daß Pikrinsäureäthyläther mit Pyridin leicht reagiert unter Bildung des Äthylpyridoniumpikrats, und daß Chinolin in gleicher Weise das Äthylchinoliniumpikrat liefert. Er spricht die Vermutung aus, daß die Analogen des Pikrinsäureäthyläthers sich vielleicht für die gleiche Umsetzung heranziehen lassen werden, und daß ferner eine ganze Reihe von stärkeren tertiären Basen mit Pikrinsäureäther reagieren könnte.

Ich sehe mich veranlaßt festzustellen, daß ich in einer bereits im Jahre 1913 veröffentlichten Abhandlung²⁾ berichtet habe, daß das Trinitroanisol (Pikrinsäuremethylether) mit tertiären Basen der verschiedensten Struktur, wie Trimethylamin, Triäthylamin, Pyridin, Chinolin, Cinchonin, glatt die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen liefert. Ich habe schon damals auf die Bedeutung der Reaktion zur Charakterisierung tertiärer Basen hingewiesen und aufmerksam gemacht, daß man so die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen direkt aus den tertiären Basen erhält, ohne erst Jodmethyl oder Dimethylsulfat addieren zu müssen.

Wien, den 10. Mai 1915, Chemisches Laboratorium der
Wiener Handelsakademie.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 329 ff. (1915).

²⁾ M. Kohn u. F. Grauer, Wien. Mon. 1913, S. 1751 ff.