

244. C. Paal und Conrad Amberger: Ueber die Activirung des Wasserstoffs durch colloidales Palladium.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. März 1905.)

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene leichte Bildungsweise des colloidalen Palladiumwasserstoffs legte die Frage nahe, ob nicht auch das flüssige Palladiumhydrosol befähigt sei, Wasserstoff zu absorbiren. Bei der grossen Oxydirbarkeit des Palladiumwasserstoffs und seiner Unbeständigkeit in vacuo schien es ausgeschlossen, dass sich das eventuell entstandene flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs in den festen Zustand überführen lassen würde. Die Entstehung des flüssigen Palladiumwasserstoffhydrosols musste sich jedoch gegebenen Falles indirect durch die bekannten, dem Palladiumwasserstoff eigenen Reductionswirkungen zu erkennen geben.

Schon vor mehr als 30 Jahren stellte M. Saytzeff¹⁾ auf Veranlassung H. Kolbe's Versuche über die reducirende Wirkung gasförmigen Wasserstoffs bei Anwesenheit feinvertheilten Palladiums an und gelangte bei Benzoylchlorid, Nitrobenzol und Nitromethan, die er in Dampfform mit Wasserstoff gemischt über erhitztes Palladiumschwarz streichen liess, zu positiven Resultaten.

Während bei diesen Versuchen jedoch höhere Temperaturen und die Ueberführung der zu reducirenden Substanzen in Dampfform erforderlich waren, schien es möglich, bei Anwendung von colloidalen Palladium derartige Reductionen in wässriger bzw. wässrig-alkoholischer Lösung auszuführen.

Wir haben vorerst Nitrobenzol in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Als eine kleine Menge eines unserer colloidalen Palladiumpräparate, in wenig Wasser gelöst, mit einer alkoholischen Nitrobenzollösung vermischt und dann bei Zimmertemperatur Wasserstoff eingeleitet wurde, war schon nach 15 Minuten durch die Indophenol- und Isonitril-Reaction Anilin deutlich nachzuweisen.

Für die folgenden Versuche (s. u.) wurden verschiedene Mengen der colloidalen Palladiumpräparate²⁾, in je 10 ccm Wasser gelöst, und je 2 g Nitrobenzol, in 10 ccm Alkohol gelöst, zugegeben. Die Menge des absoluten Alkohols war hinreichend, um das Nitrobenzol auch nach dem Vermischen mit

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 4, 418; 6, 128.

²⁾ Diese Berichte 37, 124 [1904]; s. u. die vorhergehende Mittheilung.

dem flüssigen Palladiumhydrosol in Lösung zu erhalten. Die Mischungen kamen in Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Bohrung ein aufrecht stehender Kühler, durch die andere ein in die Flüssigkeit tauchendes Glasrohr ging, das zum Einleiten des Wasserstoffs diente. Die Einwirkung des Wasserstoffs vollzog sich theils bei Zimmertemperatur (20°), theils erwärmten wir die Lösungen während der Versuche auf 70°.

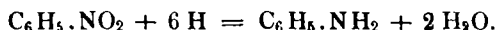
Zur Isolirung des Anilins wurde bei den ersten 2 Versuchen (s. d. Tabelle) die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wobei das Palladium als schwarzer, flockiger Niederschlag, der das Hydrosol neben freier Protalbinsäure enthielt (l. c.), ausfiel. Nach dem Uebertreiben des unangegriffenen Nitrobenzols im Wasserdampfstrom wurde alkalisch gemacht, wieder mit Wasserdampf destillirt, das übergegangene Anilin mit Salzsäure eingedampft und als Chlorhydrat gewogen. Die Methode ist jedoch sehr ungenau, da sich erhebliche Mengen Anilin während des Eindampfens trotz Anwesenheit überschüssiger Säure verflüchtigen.

Bei den späteren Versuchen wurde daher, nachdem wir uns durch einen Versuch mit abgewogenen Mengen Anilin von der hinreichenden Genauigkeit des Verfahrens überzeugt hatten, das Reductionsproduct in folgender Weise bestimmt:

Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, vom Palladiumniederschlag abfiltrirt, dieser mit wenig Alkohol nachgewaschen, das Filtrat mit Wasser verdünnt und das Nitrobenzol dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Anilin konnte in dem ätherischen Auszug nicht nachgewiesen werden. Dann wurde die wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt und das Anilin der Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Die vereinigten, ätherischen Auszüge versetzte man nach dem Trocknen mit alkoholischer Salzsäure, destillirte den Aether vorsichtig ab, trocknete den Rückstand von Anilin-chlorhydrat in vacuo und brachte ihn zur Wägung.

Dass in der That Anilin vorlag, wurde durch die Chlorkalk- und Indophenol-Probe, die Isouitrilreaction, den Schmelzpunkt des Chlorhydrats und die Ueberführung in Benzanilid festgestellt. Nebenproducte waren bei der Reduction nur in unwesentlicher Menge entstanden.

In der Tabelle auf Seite 1408 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. In der vorletzten Verticalreihe sind die Mengen des Wasserstoffs angegeben, die durch das Palladiumhydrosol activirt wurden, d. h. zur Reduction der den ermittelten Anilinmengen entsprechenden Quantitäten von Nitrobenzol nach der folgenden Gleichung erforderlich waren:



In der letzten Reihe ist das Volumverhältniss des activirten Wasserstoffs zum Volumen des angewandten Palladiumhydrosols angeführt, wobei die Dichte des letzteren zu 12 angenommen wurde.

Ver- such	Präparat	Ge- wicht der Sub- stanz g	darin ent- haltenes Pd- Hydrosol g	Ver- suchs- tempe- ratur	Menge des $C_6H_5.NH_2.HCl$	Aus- beute an $C_6H_5.NH_2$ in pCt. der theoret. Menge	Vo- lumen des acti- virten H ccm	Volumen des activ. H auf 1 Vol. Pd- Hydrosol
I.	Präparat mit 61.76 pCt. Pd	0.0405	0.025	20°	0.031 g = 0.0223 g $C_6H_5.NH_2$ 0.16 g =	1.5	16	7 600 : 1
II.	desgl.	"	"	70°	0.115 g $C_6H_5.NH_2$ 0.168 g =	7.6	82.8	39 400 : 1
III.	Präparat mit 47.15 pCt. Pd	0.106	0.05	70°	0.121 g $C_6H_5.NH_2$ 0.012 g =	8	87.1	20 800 : 1
IV.	Präparat mit 55.96 pCt. Pd	0.045	0.025	20°	0.0086 g $C_6H_5.NH_2$ 0.085 g =	0.57	6.2	2 950 : 1
V.	desgl.	0.09	0.05	20°	0.064 g $C_6H_5.NH_2$ 0.095 g =	4.23	46.1	11 000 : 1
VI.	desgl.	0.18	0.1	20°	0.0682 g $C_6H_5.NH_2$ 0.08 g =	4.5	49.1	5 900 : 1
VII.	desgl.	0.045	0.025	70°	0.0575 g $C_6H_5.NH_2$ 0.608 g =	3.8	41.4	19 700 : 1
VIII.	desgl.	0.09	0.05	70°	0.437 g $C_6H_5.NH_2$ 0.74 g =	28.9	314.8	74 000 : 1
IX.	desgl.	0.134	0.075	70°	0.531 g $C_6H_5.NH_2$	35.2	383	63 000 : 1

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich der grosse Einfluss, welchen, wie auch zu erwarten, die Menge des angewandten Palladiums und die Temperatur auf den Verlauf des Processes ausüben. Auffallend ist, dass mit steigenden Mengen Palladiumhydrosol die Menge des activirten Wasserstoffs nicht in ähnlichem Verhältniss zunimmt. Vergleicht man die Resultate der Versuche V und VI, sowie VIII und IX, in denen 0.05 und 0.1 g, resp. 0.05 und 0.075 g Palladiumhydrosol zur Anwendung kamen, so findet man, dass der Vermehrung an activirender Substanz nur eine geringe Zunahme an activirtem Wasserstoff entspricht, die auch bei einem Vergleich der in der letzten Verticalreihe angegebenen Volumverhältnisse in einem recht beträchtlichen Sinken der Zahlen zum Ausdruck kommt, welche die Menge des activirten Wasserstoffs im Verhältniss zum Volumen des angewandten Palladiums angeben. Eine Erklärung für dieses Verhalten können wir vorläufig nicht finden. Bei einem Versuch, in welchem

wir 0.1 g Palladiumhydrosol anwandten, der in der Tabelle nicht angeführt ist, wurde die Reduction unter den obigen Versuchsbedingungen bei 70° ausgeführt. Nach einiger Zeit schied sich das Palladium als Gel ab, und dementsprechend war auch die Ausbeute an Anilin recht gering. Das Palladium vermag also nur als Hydrosol Wasserstoff zu absorbiren. Bei den Versuchen VI und IX war aber keine Gelbildung eingetreten, sie kann daher auch nicht die Ursache der geringeren Wirksamkeit in den letztgenannten Versuchen sein.

Bemerkenswerth ist ferner der Unterschied in der Wirksamkeit der einzelnen Präparate. Das Präparat mit dem geringsten Palladiumgehalt (47.15 pCt. Palladium, Versuch III) war schon vor längerer Zeit dargestellt worden, aber noch vollständig colloidal löslich und gab die geringste Ausbeute an Anilin. Das Alter der Präparate scheint von Einfluss auf ihre activirende Wirkung zu sein und ist wohl auf die mit der Zeit zunehmende Oxydation des Palladiumhydrosols zurückzuführen (s. die vorhergehende Mittheilung).

Um festzustellen, ob auch Palladiumschwarz unter den obigen Versuchsbedingungen Wasserstoff zu activiren vermag, wurden in der angegebenen Weise wechselnde Mengen von fein vertheiltem Palladium, theils durch Reduction mit Wasserstoff, theils mittels Hydrazin dargestellt, in wässrig alkoholischen Nitrobenzollösungen suspendirt und Wasserstoff bei 20° und 70° eingeleitet. Nach dreistündiger Einwirkung konnte kein Anilin nachgewiesen werden. Palladiumschwarz ist demnach ebensowenig wie Palladium-Gel im Stande, in wässrig-alkoholischer Suspension Wasserstoff zu absorbiren.

245. Hugo Ditz:

Ueber die oxydierende Wirkung des unreinen Aethers.

(Eingegangen am 11. März 1905.)

Vor kurzem brachte A. J. Rossolimo¹⁾ eine Mittheilung unter gleichem Titel und bemerkt nach Anführung seiner Beobachtung der Bildung von Perjodiden durch Einwirkung von unreinem Aether auf Caffeinjodalkylat, dass die oxydierende Wirkung des unreinen Aethers den Beimengungen desselben, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Aethylperoxyd, zu verdanken ist. Seine Versuche zeigten ferner, dass wasserstoffsuperoxydhaltiger Aether im Stande ist, obwohl etwas schwächer,

¹⁾ Diese Berichte 38, 774 [1905].