

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].

diese Erscheinung hervorzurufen, sodass dem Aethylperoxyd eine stärkere Oxydationswirkung zukommen dürfte.

Es sei mir gestattet, auf eine, was die oxydirende Wirkung des unreinen Aethers anbelangt, ganz ähnliche Beobachtung hinzuweisen, die ich bereits vor mehr als 4 Jahren in einer Arbeit¹⁾, betitelt »Ueber einige Reactionen des Kobalts und Eisens und den Einfluss der Alkohole und anderer organischer Stoffe auf die elektrolytische Dissociation in wässriger Lösung« kurz angeführt hatte.

Ich habe nämlich beobachtet, dass die eintretende Entfärbung der blauen Lösung von Kobaltoxydul in sehr concentrirter Kalilauge bei Zusatz von Aether nur dann erfolgt, wenn unreiner, superoxydhaltiger Aether angewendet wird. Wird gereinigter, superoxydfreier Aether auch in grösserer Menge zu der alkalischen Kobaltoxydullösung hinzugesetzt, so bleibt dieselbe vollständig unverändert. Nicht der Aether also, wie Cl. Winkler²⁾ seiner Zeit annahm, sondern die in demselben vorhandenen Superoxyde verursachen die eintretende Reaction.

In der genannten Abhandlung habe ich ferner die Beobachtung angeführt, dass bei Zusatz von einigen Tropfen des unreinen Aethers sofort Entfärbung unter Abscheidung des braunen Niederschlages eintritt³⁾, dass aber bei Zusatz einiger Tropfen des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds beim Schütteln erst nach einiger Zeit Entfärbung eintritt. Die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit lässt, wie ich in der angeführten Arbeit bemerkt habe, die Vermuthung aufkommen, dass das im Aether enthaltene oxydirende Agens in einer wirkungssameren Form vorhanden sei, als das in der wässrigen Lösung enthaltene Wasserstoffsuperoxyd.

Es stimmt dies also auch mit der angegebenen Beobachtung von Rossolimo überein.

Brünn, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

¹⁾ Chemiker-Ztg. 25, 111 [1901].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 91, 358 [1864].

³⁾ Die Entfärbung der blauen, alkalischen Kobaltoxydullösung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braunen Niederschlages erfolgt ausser beim Verdünnen mit Wasser (nach einiger Zeit), wenn das Kobalt in ein complexes Salz übergeführt, oder wenn das gelöste Oxydul höher oxydirt wird (langsam bei Luftzutritt, rascher durch Wasserstoffsuperoxyd bezw. Aethylperoxyd).