

(0.6 g) wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol in prachtvollen rothen Nadeln oder länglichen Blättchen erhalten 0.46 g), die den richtigen Schmelzpunkt (193°) zeigten.

0.1682 g Sbst.: 0.4303 g CO₂, 0.0470 g H₂O.

C₁₄H₈O₄. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.77, » 3.14.

Selbstverständlich wurden die qualitativen Proben auf Chinizarin (Lösungsfarbe in Alkali, spektroskopischer Nachweis, sehr geringes Anfärben der gewöhnlichen oxydischen Beizen) gleichfalls angestellt. und durchaus bestätigt gefunden.

Organ. Labor. d. Tech. Hochschule zu Berlin.

559. Lothar Wöhler, A. Foss und W. Plüddemann: Zur Kenntniss des Schwefelsäure Contactprozesses.

(Eingeg. am 1. October 1906; mitgeth. in d. Sitzg. v. Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Oberhalb 450° beginnt die deutliche Zersetzung von Schwefeltrioxyd¹⁾. Der beste Katalysator wird daher unterhalb 450° seine Wirksamkeit auf das Contactgemisch bethätigen müssen. Platin zeigt das Maximum seiner katalytischen Fähigkeit nach Knietsch bei 400°. Da dieses also mit dem Gleichgewicht quantitativer Ausbeute zusammenfällt, so ist Platin in Bezug auf Ausbeute der beste Katalysator für den Contactprozess. Die Frage nach der Ursache dieser katalytischen Wirkung des Platins ist noch offen.

C. Engler und L. Wöhler²⁾ vertreten unter Hinweis auf Analogiefälle die Ansicht einer Platinperoxydbildung als Zwischenreaction, die nach Darstellung reinen Platinoxids³⁾ aus Metall und Sauerstoff bei der Temperatur des Contactprozesses (400 – 500°) recht wahrscheinlich wurde. Gelegentlich einer Deutung der platinanodischen Ueberspannung durch solches Peroxyd von anderer Seite ist dann von L. Wöhler⁴⁾ darauf hingewiesen worden, dass für viele abnorm grosse Oxydationsbeschleunigungen die Annahme eines immerhin hypothetischen Peroxyds überflüssig wird, da das bei der Oxydation entstehende gewöhnliche Oxydul, PtO, bereits die erforderliche stark oxydirende Fähigkeit besitzt⁵⁾. Doch wurde zugleich darauf

¹⁾ Knietsch, diese Berichte 34, 4099 [1901]; Bodenstein, Zeitschr. für Elektrochem. 11, 384 [1905].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 29, 1 [1901].

³⁾ L. Wöhler, Zeitschr. für Elektrochem. 11, 844 [1905].

⁴⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 9, 644 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 3490 [1903]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 40, 461 [1904].

hingewiesen, dass die katalytische Zersetzung von Hydroperoxyd durch sauerstoffreien Platinmohr weit lebhafter verläuft als durch Platin-oxydul oder -dioxyd, so dass hierbei wenigstens Oxydbildung keine wesentliche Rolle spielt.

Die Reduction von PtO durch SO₂ beginnt schon bei 130°, verläuft lebhaft bei 200° und überaus schnell bei 400°. Die günstigste Oxydationstemperatur des Platins muss, wenn nur seine Oxydation im Contactprozess messbare Zeit erfordert, gleichzeitig die beste katalytische Wirkung bedingen; und fällt sie mit der beobachteten Temperatur von 400° zusammen, so kann mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Zwischenbildung dieses Oxyds als Ursache der katalytischen Wirkung geschlossen werden. Die günstigste Oxydationstemperatur unter den vorhandenen Umständen aber ist diejenige, bei welcher der Sauerstoffdruck des Oxyduls noch eben unterhalb des Partialdrucks vom Sauerstoff im Röstgas bleibt.

Die anderen Ortes¹⁾ nachgewiesenen starken Druckerniedrigungen in Folge Bildung fester Lösung verhindern zwar die genaue Bestimmung der Sauerstoffdrucke von oberflächlich gelöstem Platinoxydul, sie zeigen aber auch, dass die Möglichkeit ihrer Bildung selbst bis zu 900° noch gegeben ist, bei welcher Temperatur noch katalytische Wirkung des Platins auf Contactgas beobachtet wird. Am Palladiumoxydul war feste Lösung in weitaus geringerem Maasse wahrgenommen worden. Es wurde desshalb geprüft, ob Palladium bei Temperaturen, bei denen der Zersetzungsdruck des Oxyduls weit grösser ist als der Sauerstoffpartialdruck eines benutzten Contactgemisches, noch katalytisch wirkt. Ein negatives Resultat hätte eindeutig für Zwischenbildung von Oxydul gesprochen. Da der Versuch aber noch sehr deutlich katalytische Wirkung ergab, so war es immerhin noch möglich, dass auch hier feste Lösung die Bildung kleiner Mengen Oxydul ermöglicht hatte. Es musste daher die gleiche Menge Platin in Gestalt von Metall, Oxydul und Dioxyd — das Sesquioxyd, Pt₂O₃, wurde als Mitteloxyd nicht untersucht — in ihrer katalytischen Wirkung direct verglichen werden.

Dabei ergab sich, dass bei der gleichen Menge Platin in annähernd gleicher Vertheilung bei derselben Temperatur und ähnlicher Geschwindigkeit des Gasgemisches das Oxydul zu Anfang nur etwa ein Fünftel der Wirkung des Metalls zeigte. Es wurde dabei die weitere Beobachtung gemacht, dass die Wirkung des Metalls ziemlich constant blieb im Laufe der Untersuchung, die des Oxyduls dagegen sich wesentlich verbesserte, bis die Wirkung des Metalls fast

¹⁾ L. Wöhler, Zeitschr. für Elektrochem. 12 [1906].

erreicht war. Durch Analyse des Katalysators liess sich zeigen, dass es in dem Maasse geschah, als das Oxydul durch das Contactgemisch zu besser wirkendem Metall reducirt wurde.

Noch geringer als die Wirkung des Oxyduls war die des Dioxys, die indessen ebenfalls, wenn auch weit langsamer, sich steigerte, und auch hier konnte die Reduction durch Analyse nachgewiesen werden.

Zur Bestätigung dieses wichtigen Resultats wurde derselbe Versuch mit Palladium als Metall und Oxydul ausgeführt — das Dioxyd ist oberhalb 200° schon völlig zerfallen und wasserfrei überhaupt nicht beständig¹⁾ —, in der wohl berechtigten Voraussetzung, dass die katalytische Wirkung der beiden sehr ähnlichen Metalle gleiche Ursachen hat. Das Resultat war denn auch ganz völlig analog dem am Platin gewonnenen.

Beruhete die katalytische Wirkung des Metalls auf Zwischenbildung von PtO oder PtO₂, so wäre ein besseres Resultat bei ihrer Anwendung als Katalysator zu erwarten gewesen als beim Metall. Keinesfalls aber hätte sich die Wirkung durch Reduction der Oxyde erhöhen dürfen. Zu Anfang verläuft dabei der Prozess nach der Gleichung:



worauf das entstandene Metall katalytisch zu wirken vermag. Es herrschen demnach ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Zersetzung des Hydroperoxyds durch Platin- und Palladium-Oxyde²⁾, die dabei ebenfalls zu Metall reducirt werden, das ausserordentlich viel stärker wirkt als die Oxyde zu Beginn der Zersetzung.

Die Palladium- und Platin-Oxyde sind demnach nur Pseudokatalysatoren. So möchten wir die Klasse von Substanzen nennen, welche durch chemische Reactionen erst zu wirklichen Katalysatoren im Laufe des Processes umgewandelt werden, nachdem man mit Recht diese Bezeichnung für Uebertragungskatalysen fallen gelassen hat.

Durch eine Untersuchung der Einwirkung der drei ähnlichen Metalle Platin, Palladium und Iridium bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450° und 750° unter völlig gleichen Bedingungen auf ein Contactgemisch liessen sich ferner die Curven ihrer katalytischen Wirksamkeit konstruiren. Ihr Vergleich mit den früher³⁾ studirten Sauerstoffdrucken der Oxyde dieser Metalle lässt dann noch weiter erkennen, dass ein Zusammenhang zwischen Oxydirbarkeit und katalytischer Maximalwirkung nicht einmal in der Reihenfolge dieser

¹⁾ L. Wöhler u. König, Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 332 [1905].

²⁾ L. Wöhler, Zeitschr. für anorgan. Chem. 40, 425 [1904]; 46, 323 [1905].

³⁾ L. Wöhler, Zeitschr. für Elektrochem. 11, 836 [1905]; 12, [1906].

beiden Eigenschaften besteht. Das Platin offenbart sein katalytisches Maximum, d. h. die Maximalausbeute in Procenten des erreichbaren Gleichgewichts bei 400°, das Palladium bei 700°, oberhalb und unterhalb stark abfallend. Diese Zahlen lassen sich zur Noth noch mit den Dissociationsverhältnissen des Platin- und Palladium-Oxyduls in Einklang bringen. Iridium dagegen hat sein Maximum zwischen 550° und 600°, während die Zersetzung des Iridiumdioxyds erst bei 950° $\frac{1}{10}$ Atmosphäre erreicht, das Sesquioxid, Ir_2O_3 , noch niedere Drucke aufweist. Besondere Versuche zeigten, dass die Ausbeute mit der Geschwindigkeit des Gasstromes oder proportional der Katalysatormenge sich natürlich ändert, nicht aber die Temperatur der Maximalwirkung, sodass die Anwendung äquivalenter Mengen Metall das Resultat nicht beeinflusst.

Während daher die Oxydbeständigkeit wächst vom Platin über Palladium zum Iridium, ist die Temperatur des Maximums katalytischer Wirkung am höchsten beim Palladium; Iridium hat zwischen den beiden andern seinen Platz, so dass die drei Metalle sich folgen wie in der Spannungsreihe: Platin \longrightarrow Iridium \longrightarrow Palladium.

Danach ist ein exothermes Oxyd der Platinmetalle als wirksames Zwischenproduct des Contactprocesses ausgeschlossen. In den Vordergrund rückt dafür die Deutung durch ein endothermes Oxyd, als welches das von Engler und Wöhler angenommene Peroxyd um so mehr in Betracht kommt, als bereits die Katalyse des Hydroperoxyds durch Zwischenbildung eines Platinperoxyds gedeutet werden musste, dessen Existenz durch einige Reactionen wahrscheinlich gemacht wurde¹⁾ und durch analoge Zwischenoxyde bei der Hydroperoxydzersetzung gestützt wird, wie durch das kinetisch nachgewiesene Molybdänsäure- und Wolframsäure-Peroxyd, das gelbe Kupferperoxyd, sowie das jüngst von Bredig²⁾ aufgefundene Quecksilberperoxyd. Für die Bildung solcher endothermischen Oxyde bei höherer Temperatur liegen viele Anzeichen vor — die Verflüchtigung und Verstäubung des Platins und Iridiums in oxydirenden, nicht in reducirenden Gasen, das Spratzen von Platin, Palladium und Silber bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen —, und die Untersuchung darüber ist im Gange.

¹⁾ L. Wöhler, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901, 77–82 und 103–114; Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 346 [1905]. — L. Liebermann, Archiv für Physiol. 104, 151 [1904]. — Kastle und Loewenhardt, Am. chem. Journ. 29, 563 [1903].

²⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 12, 585 [1906].

Experimenteller Theil.

1. Vergleich der katalytischen Wirkung von Platin als Metall, Oxydul und Dioxyd.

Methode. Unter der Voraussetzung, dass die Oxyde des Platins die wirksamen Katalysatoren im Contactproceß sind, war infolge der Abhängigkeit der Reactionsbeschleunigung von der Katalysatormenge bei Anwendung der Platinoxide als Katalysatoren zu Anfang eine viel bessere Wirksamkeit zu erwarten, als bei Anwendung von Platinmetall. Als relative Wirksamkeit wurde die umgesetzte Menge Gasgemisch angesehen, wobei durch richtige Abmessung der Gasstromgeschwindigkeit Gleichgewicht vermieden, die Ausbeute vielmehr beträchtlich darunter gehalten werden muss. Zur feinen Vertheilung wurde als Unterlage Asbest gewählt, dessen Angreifbarkeit durch Schwefelsäure für vergleichende Bestimmungen bei niedriger Versuchstemperatur nicht hindert. Die Contactmasse mit gleichem Platingehalt als Metall, Oxydul und Dioxyd im Volumen von 27 ccm wurde im elektrischen Röhrenofen auf die gleiche Temperatur gebracht und dieselbe Menge des theoretischen Gasgemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter annähernd gleichem Druck und in gleicher Zeit darübergelitet, die mit der Renn-Uhr gemessen wurde. Nach dem Versuch wurde jeweils das Rohr mit Kohlendioxyd unter gleichem Druck durchspült, die Menge umgewandelten Schwefeldioxyds bestimmt und daraus auf die Wirksamkeit des Katalysators geschlossen.

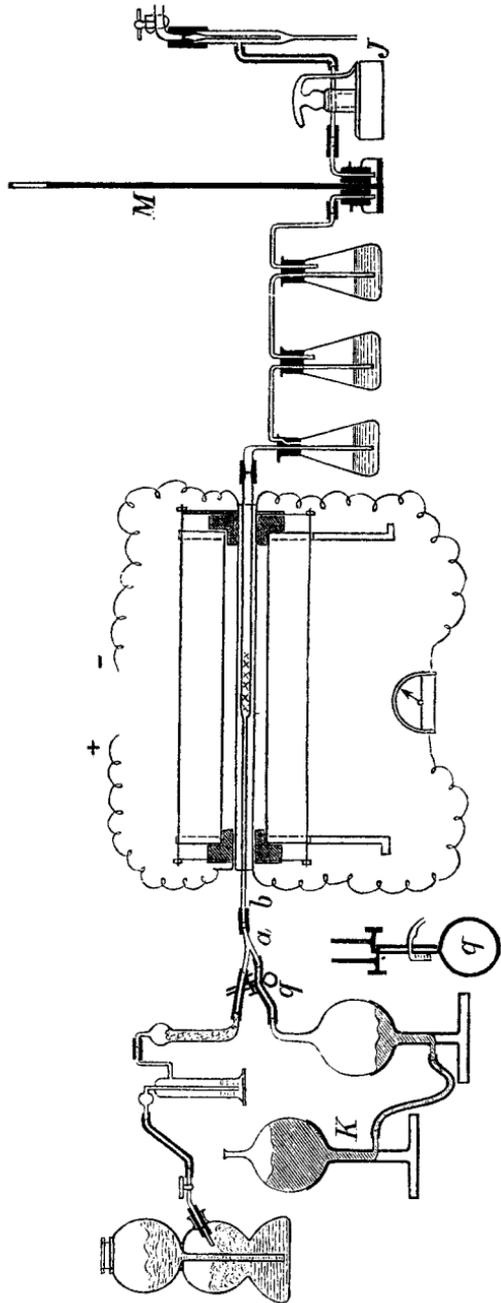
Versuchsordnung (s. Abbildung). Das Reactionsrohr von Jenaer Glas war an der Eintrittsstelle des Gasgemisches mit langer Kapillare versehen, um Diffusion des Reactionsproducts mit dem Contactgemisch zu hindern. An der andern Seite war durch Schlift ein Knierohr angebracht, das in die Vorlagen führte. Durch besondern Versuch wurde festgestellt, dass in dem erhitzten Theile des Glasrohrs, der Contactmasse nicht enthielt, selbst bei 800° eine Einwirkung nicht stattfand. Die zwei ersten Vorlagen waren mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, die letzte mit Jodkalium zur Absorption von Jod versehen. Das Quecksilbermanometer *M* gestattete in Verbindung mit dem Michael'schen Regulirhahn *J*¹⁾ und dem Niveau des Quecksilberreservoirs *K* die Gasstromgeschwindigkeit nach Wunsch zu reguliren. Quecksilberdämpfe, welche durch Amalgambildung den Katalysator bis zur vollen Vernichtung seiner Wirksamkeit beeinflussen, wurden durch Goldblatt in den Capillaren *a* und *b* zurückgehalten. Andere Sperrflüssigkeiten anstatt Quecksilber, wie Petroleum und sogen. Kaiseröl, Paraffinöl, Toluol, Xylol, Olivenöl oder concentrirte Schwefelsäure absorbiren, wie wir fanden, viel Schwefeldioxyd, waren also unbrauchbar. Gasgemisch und Kohlensäure waren durch Schwefelsäure getrocknet. Ihre Zuleitung wurde durch den besonders dafür hergerichteten Quetsch-

¹⁾ Anschütz, Vacuumdestillation, Bonn 1895, S. 20.

hahn q ¹⁾ durch einen Druck geöffnet bzw. gesperrt, sodass mit der anderen Hand die Stop-Uhr bedient werden konnte zur genauen Feststellung der Strömungsgeschwindigkeit. Die Lage des Contactmaterials wurde durch einen Asbeststopfen fixirt.

Völlige Temperaturconstanz war in dem Heraeus'schen Röhrenofen mit 50 cm Wicklung für die ganze Länge der Contactzone zwar keineswegs vorhanden, wie abweichend von anderen Angaben leider zu spät festgestellt wurde, doch war die Lage des Thermoelements in der Mitte des Rohres stets die gleiche, sodass jedenfalls Gleichartigkeit der Bedingungen in den zu vergleichenden Versuchen gewährleistet ist. Für die späteren Vergleichsversuche zwischen Platin-, Palladium- und Iridium-Metall war natürlich völlig constante Temperatur in der ganzen Contactzone nöthig und auch vorhanden.

Contactsubstanz. Der Platinasbest der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik enthält, wie wir in einer uns gütigst überlassenen Probe feststellten, 10.3 pCt. Platin, daneben allerdings 4.2 pCt. Eisen als Oxyd. Wir tränkten daher zur Herstellung reinen Materials 20 g kurz-



¹⁾ Zu beziehen durch Dr. Bender & Dr. Hobein, Karlsruhe.

faserigen, eisenfreien Asbest mit einer concentrirten, alkalischen Lösung von Chlorplatin säure, entsprechend 2 g Metall, brachten es zur Trockne, sättigten mit Hydrazinsulfatlösung und dampften wieder ein. Der nunmehr schwarze Asbest wurde gewaschen und bis zur Konstanz getrocknet. Die Analyse ergab im Königswasserauszug 9 pCt. Metall.

Für Platindioxydasbest¹⁾ wurden 20 g Asbest mit 11 g Chlorplatin säure eingedampft, mit gesättigter Sodalösung eingetrocknet, auf 200° erhitzt, um das Dioxyd säureunlöslich zu machen, und dann mit Soda und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht zur Umwandlung von Chlorid- und Platinat-Resten in Dioxyd. Der Gehalt an Metall betrug 9.55 pCt. Die Sauerstoffbestimmung durch Glühen in Kohlensäure ergab den theoretischen Gehalt von 14.1 pCt.

Für Platinoxydulmasse wurden 20 g Asbest mit 4.3 g Kaliumplatinchlorürlösung zur Trockne gebracht, mit concentrirter Sodalösung eingedickt und zur völligen Umwandlung bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Asbest mit Soda gekocht. Der Platingehalt des Oxydulbests betrug dann nur 6.7 pCt., der Sauerstoffgehalt 8.2 pCt. (ber. 7.6 pCt.), da Oxydul sich leicht etwas zu Sesquioxyd, Pt₂O₃, oxydirt.

Um den Contactraum mit je 0.5 g Platinmetall zu versehen, wurden auf den gleichen Raum verteilt: 5.55 g Platinasbest, 5.23 g Platindioxydasbest und 7.92 g Platinoxydulbest.

Der Versuch. Durch Vorversuch mit Platinasbest wurde als geeignet bei der Versuchstemperatur von 330° eine Gasstromgeschwindigkeit von 180 ccm in der Minute festgestellt, die zu etwa der Hälfte der Gleichgewichtsausbeute führt. Mit trockener Kohlensäure wurde vor jedem Versuch das erhitzte Contactrohr von Luft, Feuchtigkeit und Schwefeltrioxyd befreit, die nach Knietsch und nach Bodenstein²⁾ von sehr ungünstigem Einfluss sind, wie wir bestätigen können. 320 ccm Schwefeldioxyd, der Bombenflüssigkeit (94 pCt. Schwefligsäure) entnommen, wurden mit 160 ccm Sauerstoff (95 pCt. O₂) über Quecksilber unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur abgemessen und im Reservoir K gemischt. Durch den Quetschhahn wurde gleichzeitig Kohlendioxyd abgesperrt und das Gasgemisch zugelassen, die Zeit wurde markirt und der Druck mit Strahlpumpe und Regulirhahn constant erhalten. Sobald das Reservoir sich entleert hatte, wurde Kohlensäure unter gleichem Drucke nachgespült und zugleich die Zeit wiederum markirt. Das überschüssige Jod der Vorlagen wurde mit Thiosulfat titirt. Die Berechnung geschah nach der Gleichung:

$$\frac{\text{Gramm angew. SO}_2 - \text{ccm N-Lösung (J - N}_{25}\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 0.032}{\text{Gramm angew. SO}_2} \cdot 100 = \text{pCt. umgewandelte SO}_2.$$

¹⁾ Für Darstellung, Eigenschaften und Analyse der Platinoxide vergl. L. Wöhler, Zeitschr. für anorgan. Chem. 40, 423 [1904]; für die der Palladiumoxyde ebenda 46, 323 [1905].

²⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 9, 696 [1903].

Ergebnisse (s. Tab. I—III). Versuchstemperatur war 330° , x ist die Ausbeute in pCt. umgewandelten Schwefeldioxyds, v die Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Minute. Die Geschwindigkeit konnte in den weiter unten folgenden Versuchen viel constanter gehalten werden. Der Einfluss der Schwankungen bei 330° ist jedoch nur gering, wie das auch aus den Reactionsisothermen Knietsch's ¹⁾ zu entnehmen ist, wonach die Verdoppelung der Geschwindigkeit die Ausbeute nur um 10 pCt. steigert. Die nur etwa halb so grosse Geschwindigkeit der Versuche IIa und IIb im Vergleich zu Ia hat ihren Grund darin, dass die in Folge geringeren Oxydulgehalts nothwendige grössere Asbestmenge einen grösseren Widerstand dem Gasstrom entgegensetzte. Trotzdem sind die Ausbeuten bei Oxydul (IIa) und Dioxyd (III) viel geringer als bei Metallasbest (Ia), und auch einstündiges Erhitzen des Metall- und Oxydul-Asbests zur völligen Trocknung auf 460° in Sauerstoff ändert an den Resultaten nichts (Ib und IIb), die bei Oxydul und Dioxyd sich mit der Zeit regelmässig bessern in Folge zunehmender Bildung des besser wirkenden Metalls. Die Sauerstoffbestimmung des Oxyduls nach dem Versuch IIa ergab nur 6.1 pCt. Sauerstoff, anstatt der vorher darin enthaltenen 8.2 pCt. Das Dioxyd des Versuchs III hatte nur noch 11.3 pCt. Sauerstoff anstatt 14.1 pCt. vorher, so dass 25 bezw. 20 pCt. zu Metall zersetzt waren.

Wurde dagegen der Metallasbest 21 Std. hindurch in Sauerstoff auf 500° erhitzt, so zeigte sich die dadurch hervorgerufene oberflächliche Oxydbildung durch die auf die Hälfte reducirte Wirksamkeit, die allmählich erst wieder zunahm (Versuch Ic).

Ia. Pt = Asbest			IIa. PtO = Asbest			III. PtO ₂ = Asbest		
	v	x		v	x		v	x
	ccm/Min.	pCt.		ccm/Min.	pCt.		ccm/Min.	pCt.
1	244	67.1	1	97	13.7	1	188	8.4
2	218	66.3	2	122	13.7	2	133	8.9
3	244	64.7	3	105	20.1	3	163	9.9
4	178	62.7	4	98	20.0	4	229	14.8
5	190	64.6	5	109	23.8	5	183	20.5
			6	122	24.6			
Ic. 21 Std. auf 500° erhitztes Pt			7	140	27.0	IIb. 1 Std. auf 460° erhitztes PtO		
1	163	34.6	8	122	28.8	1	109	9.4
2	163	37.7	9	133	28.1	2	115	12.8
3	160	40.5				3	115	15.2
4	165	43.6	Ib. 1 Std. auf 460° erhitztes Pt			4	140	21.4
			1	163	66.3			
			2	160	71.6			

¹⁾ Diese Berichte 34, 4098 [1901].

2. Vergleich der katalytischen Wirkung von Palladium als Metall und Oxydul.

Das Contactmaterial. Die Versuchstemperatur ist hier wesentlich höher, sodass an Stelle des anschliessbaren Asbests als Unterlage sehr poröser gebrannter Thon in abgeseihten Stückchen von etwa Reiskorngrösse angewandt wurde. Er wurde zur Entfernung katalytisch wirkenden Eisenoxyds mit Königswasser ausgekocht, in Wasserstoff reducirt, nochmals ausgekocht und geglüht. Seine katalytische Eigenwirkung kommt bei guter oberflächlicher Fixirung des Edelmetalls wenig zur Geltung und ist bei Vergleichsversuchen derselben Art ohne Belang.

Zur Herstellung des Oxydulthons wurde der Thon mit concentrirter Lösung von Palladiumnitrat getränkt, und durch Eindampfen auf dem Wasserbade in Folge Hydrolyse ¹⁾ das Oxydulhydrat im Thon und auf demselben ausgefällt. Die Analyse ergab im Königswasserauszug des zuvor in Wasserstoff reducirten Thonpulvers 5 pCt. Metall. Die volumetrische Sauerstoffbestimmung ergab 12.9 pCt. (ber. 13.1). Zum Versuch verwendet wurden 12.5 g, entsprechend 0.465 g Metall. Der Thon mit Palladiummetall wurde durch Reduction des Oxydulthons in Wasserstoff bei gelindem Glühen erhalten.

Versuchsergebniss (s. Tab. IV und V.) Das Gasmisch war wieder das theoretische, bestand aber zur Vereinfachung aus 100 ccm Schwefeldioxyd und 250 ccm Luft. Die Temperatur betrug 600°, die Stromgeschwindigkeit annähernd 430 ccm/Minute.

Die Wirkung des Palladiumoxyduls (Versuch Va) bessert sich mit der Gebrauchsdauer immer mehr, bis sie fast so gross wie diejenige des metallischen Palladiums ist (Versuch IV). Das unregelmässige Anwachsen hat seinen Grund darin, dass das Kohlendioxyd zwischen den einzelnen Ausführungen verschieden lange einwirkte, wobei gleichzeitig eine Dissociation des Katalysators zu Metall statt hat, die in der gleichen Richtung die Wirkung beeinflusst.

Versuch Vb zeigt daher, wie die Ausbeute mit der Zeitdauer zwischen den einzelnen Versuchen wächst, während welcher der Katalysator in Kohlensäure erhitzt war. Benutzt wurde für den Versuch Vb derselbe Katalysator wie für Versuch Va, nachdem er durch fünfständiges Erhitzen auf 750° in Sauerstoff wieder zu Oxydul verwandelt war.

Die Analyse des Contactmaterials (Sauerstoff- und Metall-Bestimmung) ergab nach Beendigung des Versuchs Vb, dass nur noch 22.3 pCt. des angewandten Oxyduls als solches im Contactmaterial vorhanden, 77.7 pCt. zu Metall reducirt war.

¹⁾ L. Wöhler und König, loc. cit.

IV. Pd-Thon			Va. PdO-Thon			Vb. Pd O-Thon			
	v	x		v	x		t	v	x
	ccm/min.	pCt.		ccm/min.	pCt.		Min.	ccm/min.	pCt.
1	438	52.4	1	475	19.7	1		520	24.9
2	457	51.3	2	450	23.9	2	30	520	26.4
3	420	51.6	3	455	30.2	3	30	420	30.2
4	407	51.3	4	465	28.7	4	30	500	30.8
			5	450	36.0	5	105	495	41.9
			6	435	36.9	6	30	495	44.1
			7	430	38.2	7	30	500	46.1
			8	440	43.7	8	15	500	46.9
			9	465	46.2	9	15	495	47.8
			10	450	48.5	10	60	505	49.1
			11	460	49.4	11	25	495	50.0
			12	455	49.1	12	35	500	50.5
			13	455	49.6				

VI. Pd-Metall		
	v	x
	ccm/min.	pCt.
1	146	2.0
2	147	2.6
3	148	3.2
4	145	2.3

3. Einwirkung von Palladiummetall auf Contactgemisch bei 808°.

Bei 808° beträgt der niedrigste, beobachtete Dissociationsdruck des Palladiumoxyduls 212 mm Quecksilber. In einem Gasgemisch von 26.85 Vol.-pCt. SO₂, 64.15 pCt. N₂ und 9.0 pCt. O₂ entspricht der Sauerstoffpartialdruck 68.4 mm, sodass ohne starke Verminderung seines Sauerstoffdruckes in Folge von Lösung sich irgend welche Mengen Palladiumoxydul bei 808° darin nicht bilden können. Palladiummetall hätte daher bei dieser Temperatur unter Ausschluss anderer Katalysatoren auf obiges Contactgemisch nicht wirken dürfen, wenn Oxydul das vermuthete Zwischenproduct der Katalyse war.

Versuch VI. Ueber 0.9 g reinen Palladiummetalls, durch Hydrazinsulfat gefällt und in Wasserstoff geglüht, also nicht gerade fein vertheilt, das in einem Porzellanschiffchen auf 808° (völlig constant) erhitzt war, wurden mit der übrigens gleichen Anordnung der früheren Versuche 500 ccm des Gasgemisches geleitet. Da das erreichbare Gleichgewicht hierbei 19.25 pCt. beträgt (s. weiter unten), so ist nach Versuch VI die Ausbeute in Procenten des Gleichgewichts im Mittel 13.3. Diese Art der Berechnung giebt direct ein Bild der katalytischen Wirkung und soll daher auch in den folgenden Versuchen Anwendung finden.

Zwei Vergleichsversuche unter denselben Bedingungen im leeren Rohr mit Porzellanschiffchen, aber ohne Palladium angestellt, ergaben

keinen analytisch nachweisbaren Umsatz¹⁾, sodass die katalytische Wirkung des Palladiums auch unter diesen Umständen offenbar ist, und damit die Annahme von Oxydul als Zwischenoxyd noch weiter erschüttert wird.

4. Vergleich der katalytischen Wirkung von Platin-, Palladium- und Iridium-Metall.

Bei 450—750° in Abständen von je 50° wurden über die drei Metalle je 500 ccm desselben Gasgemisches wie in Versuch IV und V mit der genau eingehaltenen Stromgeschwindigkeit von 176—179 ccm/Min. in der früher beschriebenen Weise geleitet. Die Temperatur war für das gesammte Contactmaterial durchaus constant. Um die Ausbeuten als Procente des erreichbaren Gleichgewichts zu erhalten, berechneten wir das Gleichgewicht für das angewandte Gasgemisch und die benötigten Temperaturen aus den von Bodenstein und Pohl²⁾ angegebenen Constanten für zwei in ihrer Zusammensetzung benachbarte Gasgemische nach dem Massenwirkungsgesetz. Die danach gezeichnete Gleichgewichtscurve unseres Gasgemisches schliesst sich nach Form und Lage den von Bodenstein und Pohl gegebenen Curven gut an.

Contactmaterial. Zur Herstellung von Iridiumthon liess man Iridiumsalmiaklösung von dem Thon aufsaugen und zunächst die feuchte Masse zur feineren Vertheilung im Wasserstoffstrom reduciren, dann darin schwach erhitzen bis zur gelinden Rothgluth. Die Analyse muss durch Aufschliessen des Thons mit Soda-Pottasche, Ausziehen mit Salzsäure und Abrauchen der Kieselsäure des Rückstands mit Flusssäure geschehen. Sie ergab 1.45 pCt. Iridium.

Die Chlorplatinssäure liess man ähnlich nach dem Aufsaugen in der nöthigen Menge Thon unter schwachem Erwärmen in Wasserstoff reduciren und dann glühen. Der Thon enthielt 1.51 pCt. Platin.

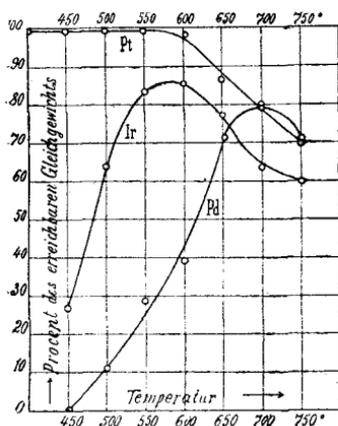
Der Palladiumthon wurde wie oben angegeben hergestellt. Die Analyse ergab 1.38 pCt. Palladium.

Angewandt wurden je 10 g Contactmasse, da die geringen Gehaltsunterschiede unwesentlich sind. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Versuche angestellt, bei deren guter Uebereinstimmung — ± 0.3 pCt. Ausbeute — das Mittel genommen wurde.

¹⁾ Obwohl auch wir, wie Lunge und Reinhardt (Zeitschr. für angew. Chem. 17, 1041 [1904]), schwache Nebelbildung wahrnehmen konnten.

²⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 11, 383 [1905]; Curve 5 und 4, entsprechend Tab. 15, No. 1 und 2.

Θ°	ber. Glgew.	VII. Pt		VIII. Ir		IX. Pd	
		Ausbeute pCt.	pCt. des Glgew.	Ausbeute pCt.	pCt. des Glgew.	Ausbeute pCt.	pCt. des Glgew.
450	96	96.2	100.0	27.0	28.1	0.5	0.52
500	88	89.5	100.0	56.7	64.5	9.8	11.1
550	80	79.9	100.0	67.1	84.0	28.4	29.2
600	70	68.8	98.5	60.0	85.5	27.2	38.9
650	56	47.9	85.7	42.8	76.5	40.0	71.5
700	43	34.4	80.0	27.1	63.0	35.0	79.8
750	32	21.6	67.5	19.2	60.0	22.5	70.0



Das Diagramm zeigt die Curven procentischer Gleichgewichtsausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur, also die katalytische Wirkung. Die Temperaturen und die geringe Geschwindigkeit wurden mit Rücksicht auf Palladium und Iridium gewählt, sodass für Platin die Resultate in Uebereinstimmung mit Knietzsch's Versuchen nur erkennen lassen, dass sein katalytisches Maximum unterhalb 450° liegt. Durch weitere Versuche wurde dann noch festgestellt, dass auch bei 420 und 510 ccm/Min. Stromgeschwindigkeit und der drei-

fachen Menge des Katalysators wohl andere Ausbeuten erhalten werden, dass jedoch die Curven bei gleicher Gestalt, wie die der mitgetheilten, dasselbe Temperaturmaximum ihrer katalytischen Wirksamkeit aufweisen.

Karlsruhe, chem. Instit. der techn. Hochschule.

560. O. Emmerling und L. Kristeller: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Im vorletzten Hefte der »Berichte« ist auf S. 2451 eine Säure $C_6H_{10}O_3$ von uns beschrieben worden, welche nach ihren Zersetzungsproducten und ihrer Synthese als β -Aethoxymetacrylsäure angesprochen werden muss. Es ist leider von uns dabei eine Arbeit von Tschitschibabin im Journ.