

303. C. Paal und Josef Gerum: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. II.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 26. April 1907.)

Fein verteilte Metalle, wie z. B. Palladium und Nickel, vermögen Wasserstoff zu aktivieren, so daß auf diese Weise, besonders unter Anwendung von Nickel, die mannigfaltigsten Reduktionsprozesse ausgeführt werden können, doch ist erforderlich, daß die zu reduzierenden Substanzen in Gasform bei Anwesenheit von Wasserstoff mit dem mehr oder minder hoch erhitzten Metall in Berührung gebracht werden.

Paal und C. Amberger, die vor 2 Jahren das feste Hydrosol des Palladiums¹⁾ erhalten hatten, wiesen in einer Mitteilung »über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium«²⁾ nach, daß auch das flüssige Hydrosol dieses Elements Wasserstoff aufzunehmen und zu aktivieren vermag, daß es mithin möglich ist, gewisse Reduktionsprozesse mittels gasförmigen Wasserstoffs unter dem Einfluß des als Katalysator dienenden Palladiumhydrosols auch in Lösungen und bei niederer Temperatur auszuführen.

Wie wir in einer später folgenden Mitteilung zeigen werden, ist das nach dem Verfahren von Paal und Amberger (l. c.) unter Zusatz von protalbinsaurem Natrium dargestellte Palladiumsol, das in festem Zustand Wasserstoff aufnimmt und dadurch in kolloidalen Palladiumwasserstoff³⁾ übergeht, auch als flüssiges Hydrosol imstande, Wasserstoff zu absorbieren und zwar viel mehr wie das feste Hydrosol oder wie Palladiummohr⁴⁾. Die Aktivierung des gasförmigen Wasserstoffs in den Versuchen von Paal und Amberger ist daher auf die intermediäre Entstehung von flüssigem Palladiumwasserstoff-Hydrosol zurückzuführen, das dann den Wasserstoff auf die mit in Lösung befindliche reduzierbare Substanz überträgt.

Die außergewöhnliche Beständigkeit, welche das von Paal und Amberger dargestellte kolloidale Palladium in flüssigem und festem Zustand zeigt und die Möglichkeit, es in konzentrierter Lösung lange Zeit auf Temperaturen bis zu 100° zu erhitzen, ohne daß Gelbildung eintritt, lassen dieses Kolloid für Reduktionsversuche besonders geeignet erscheinen. Während gasförmiger Wasserstoff bei Temperaturen bis zu 100° unter Atmosphärendruck organische Nitroverbindungen

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1398 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1406, 2414 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 1402 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte **38**, 1394 [1905].

auch bei langer Versuchsdauer nicht in nachweisbarer Menge zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren vermag, wird dieser Prozeß durch kolloidales Palladium nach den Versuchen von Paal und Amberger (l. c.) in so hohem Maße beschleunigt, daß sich z. B. bei Umwendung von Nitrobenzol in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Zusatz einer geringen Menge Palladiumhydrosol schon nach relativ kurzem Einleiten von Wasserstoff bei Zimmertemperatur Anilin nachweisen läßt. Paal und Amberger (l. c.) hatten in der schon erwähnten Mitteilung eine Reihe von quantitativen Reduktionsversuchen beschrieben, in denen sie, von bestimmten Mengen Nitrobenzol und kolloidalem Palladium ausgehend, die nach dreistündigem Einleiten von Wasserstoff entstandenen Mengen Anilins bestimmten und daraus die zur Reduktion erforderlichen Quantitäten des aktivierten Wasserstoffs ermittelten. Diese katalytische Wirkung kommt unter den angegebenen Versuchsbedingungen jedoch nur dem Palladiumhydrosol zu. Palladiummohr oder -schwamm erwiesen sich, in der wäßrig-alkoholischen Nitrobenzollösung suspendiert, wirkungslos (l. c.).

Nachdem Paal und Amberger vergeblich versucht hatten, auf dieselbe Art, wie sie zum festen, kolloidalen Palladiumwasserstoff gelangt waren (l. c.), auch kolloidalen Platin- und Iridiumwasserstoff darzustellen, erschien es von Interesse, festzustellen, ob die nach dem Verfahren von Paal und Amberger gewonnenen, kolloidalen Platin-, Iridium- und Osmiumpräparate¹⁾ ebenfalls die Eigenschaft zeigen, Wasserstoff zu aktivieren.

Wir haben im Anschluß an die Versuche von Paal und Amberger (l. c.) über die wasserstoffaktivierende Wirkung des kolloidalen Palladiums noch einige Versuche mit diesem Kolloid und ferner mit unseren kolloidalen Platin-, Iridium- und Osmiumpräparaten angestellt. Schließlich wurden auch kolloidales Silber und Gold nach Paal, sowie die von Paal und Leuze²⁾ dargestellte rote Modifikation des kolloidalen Kupfers in den Kreis der Untersuchung gezogen.

I. Versuche mit kolloidalem Palladium.

In der erwähnten Mitteilung von Paal und Amberger »über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium« sind 9 quantitative Versuche über die Reduktion des Nitrobenzols durch Wasserstoffgas bei Anwesenheit wechselnder Mengen kolloidalen Palladiums beschrieben, aus denen hervorgeht, daß die Reduktions-

¹⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904], **38**, 1398 [1905], **40**, 1392 [1907].

²⁾ Diese Berichte **39**, 1550 [1906].

wirkung, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur und Menge des Katalysators zunimmt. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten konnten jedoch nicht gefunden werden. Die Versuchsdauer war stets dieselbe, drei Stunden, ebenso die Menge des Nitrobenzols und seine Konzentration (2 g $C_6H_5.NO_2$, 10 ccm Alkohol, 10 ccm flüssiges Palladiumhydrosol). Variiert wurden die Menge des Katalysators und die Temperatur, 20° und 70°. Im Anschluß an diese Beobachtungen haben wir nun einige Versuche bei wechselnder Versuchsdauer unter Anwendung von 3 Palladiumpräparaten verschiedener Darstellung ausgeführt. Die Versuchstemperaturen lagen bei 65°, 80° und 85°. Die übrigen Bedingungen waren dieselben wie bei den von Paal und Amberger beschriebenen Versuchen (l. c.). Das entstandene Anilin wurde als salzsaures Salz isoliert und zur Wägung gebracht (l. c.)¹⁾. Aus der Menge desselben berechneten wir nach der Gleichung $C_6H_5.NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$ die Quantität und das Volumen des in Reaktion getretenen, aktivierten Wasserstoffs. Daraus und aus der Menge des angewandten Palladiumhydrosols konnte dann das Verhältnis berechnet werden zwischen dem Volumen des aktivierten Wasserstoffs und dem Volumen des Katalysators, dessen Dichte wir zu 11.8 annehmen, und dessen Volumen = 1 gesetzt wurde. Da die Menge des aktivierten Wasserstoffs mit der Versuchsdauer zunimmt, so sind die in den Tabellen (s. u.) in den vorletzten Vertikalreihen angeführten Zahlen, die das Volumverhältnis des aktivierten Wasserstoffs, auf 1 Vol. Palladium bezogen, angeben, nicht direkt, bzw. nur bei gleichen Versuchszeiten vergleichbar. Wir haben daher in den letzten Reihen der Tabellen auch das Verhältnis zwischen dem Volumen des aktivierten Wasserstoffs und dem des Katalysators auf die in den Versuchen angenommene Zeiteinheit — 1 Stunde — berechnet und als »Aktivierungszahl« bezeichnet. Sie gibt ein Maß für die Stärke der katalytischen Wirkung der angewandten Kolloide unter den jeweiligen Versuchsbedingungen.

Für unsere Versuche verwendeten wir 3 Präparate von kolloidalem Palladium, die nach dem Verfahren von Paal und Amberger (l. c.) unter Zusatz von protalbinsaurem Natrium durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat gewonnen wurden und 60.9%, 60.01% und

¹⁾ Das nach dem Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung hinterbleibende salzsaure Anilin ist häufig durch geringe Mengen amorpher Nebenprodukte gefärbt. Zur Reinigung wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, von den amorphen Flocken durch Filtration getrennt, mit Wasser nachgewaschen, dann in vacuo bei Zimmertemperatur unter Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne gebracht und gewogen.

52.89% Palladium enthielten. Das 1. und 3. Präparat wurden vor ihrer Anwendung in trockenem Zustande im Wasserstoffstrom nochmals reduziert, da die Versuche von Paal und Amberger¹⁾ ergeben hatten, daß die Präparate bei längerer Aufbewahrung Luftsauerstoff absorbieren.

Bezüglich der Details der Versuche, der Bestimmung des salzsauren Anilins usw. verweisen wir auf die Abhandlung von Paal und Amberger »über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium« (l. c.). Den zur Reduktion verwendeten Wasserstoff leiteten wir durch 2 Waschflaschen mit sehr verdünnter Natronlauge, wodurch vermieden wurde, daß mechanisch mitgerissene Säuretröpfchen aus dem Gasentwicklungsapparat in die Nitrobenzol-Palladiumlösung gelangten, die ebenfalls mit 1 Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt worden war. Auf diese Weise konnte ein Ausfallen der Adsorptionsverbindung des Palladiums mit freier Protalbinsäure auch bei sehr langer Versuchsdauer verhindert werden.

Bei den in der folgenden Tabelle angeführten 8 Versuchen kamen stets 2 g Nitrobenzol, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, in Anwendung. Die Palladiumpräparate wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit der Nitrobenzollösung gemischt. Eine Ausscheidung von Nitrobenzol fand bei diesen Konzentrationsverhältnissen nicht statt.

Versuchs-Nr.	Präparat % Pd	Gewicht der Substanz g	darin enthaltenes Pd-Hydrosol g	Versuchs- temperatur °	Versuchsdauer in Stunden	Menge des salzsauren Anilins g	daselbe in % der theo- retischen Menge	Volumen des aktivierten Wasserstoffs in ccm	Volumen des aktivierten Wasserstoffs auf 1 Vol. Pd	Aktivierungs- zahl
I	60.9	0.08	0.049	65	3	0.3062	14.6	158	38070:1	12690
II	60.9	0.075	0.046	80	3	0.5654	26.9	291.5	74744:1	24915
III	60.9	0.075	0.046	85	3	0.2832	13.5	146	37436:1	12479
IV	60.9	0.075	0.046	80	4	0.3838	18.2	197.8	50720:1	12680
V	60.01	0.05	0.03	80	5	0.7864	37.5	405.4	159600:1	31920
VI	52.89	0.0945	0.05	80	2	0.2992	14.2	154.4	36410:1	18205
VII	52.89	0.0945	0.05	80	4	0.4322	20.6	222.8	52547:1	13137
VIII	52.89	0.0945	0.05	80	6	1.087	51.8	560.3	132150:1	22025

Ebenso wie aus den Versuchen von Paal und Amberger ergibt sich auch aus den in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnissen die verschiedene Wirksamkeit der anscheinend ganz gleichartig dargestellten Palladiumpräparate, von denen die beiden ersten auch fast den gleichen Prozentgehalt an Palladiumhydrosol

¹⁾ Diese Berichte 38, 1405 [1905].

zeigen. Der Einfluß der Menge des Katalysators, der Temperatur und der Versuchsdauer ist zwar unverkennbar, ebenso sicher steht aber auch fest, daß der Verlauf der Katalyse auch von anderweitigen, noch unbekanntem Faktoren im hemmenden und fördernden Sinne beeinflusst wird. Das zeigen z. B. die Versuche II und III, in denen ein und dieselbe Menge des Katalysators bei gleicher Versuchsdauer sich in dem einen Falle, trotz höherer Temperatur, nur halb so wirksam erweist, wie sich aus den Volummengen des aktivierten Wasserstoffs und den Aktivierungszahlen ergibt. Die Versuche I, III und IV ergaben annähernd gleiche Aktivierungszahlen, obwohl die Reduktion bei verschiedenen Temperaturen, 65°, 80° und 85°, verliefen, dagegen steigt, wie schon erwähnt, in Versuch II die katalytische Wirkung auf den doppelten Wert.

Bei V zeigt sich im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen wieder der schon von Paal und Amberger (l. c.) beobachtete Unterschied in der Wirksamkeit der Präparate verschiedener Darstellung nach gleicher Methode.

Das Präparat des Versuches V war schon vor mehr als 3 Jahren von Paal und Amberger¹⁾ dargestellt worden und wurde ohne vorhergehende Behandlung mit Wasserstoff (s. o.) verwendet. Trotzdem zeigte gerade dieses Präparat, obwohl es im Laufe der Zeit sicher partiell oxydiert worden war, die stärkste katalytische Wirkung, die auch in der höchsten Aktivierungszahl ihren Ausdruck findet.

Nachdem Bredig²⁾ in Gemeinschaft mit Müller von Berneck und Ikeda bei der Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds nachgewiesen hatte, daß geringe Mengen gewisser Substanzen, wie Blausäure, Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoff und dergl., dem Platinhydrosol zugesetzt, eine reaktionsverzögernde Wirkung auf die Zersetzung des Hydroperoxyds ausüben, haben wir, um einen eventuellen Einfluß spurenhafter Verunreinigung des bei unseren Versuchen verwendeten Wasserstoffs auszuschließen, aus chemisch reinem Zink und Salzsäure, wie sie zum Nachweis des Arsens mittels der Marshsche Probe in gerichtlichen Fällen benutzt werden, Wasserstoff dargestellt und ihn vor den Versuchen durch mit Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat und verdünnte Natronlauge beschickte Waschflaschen geleitet. Mit so gereinigtem Wasserstoff wurden die Versuche VI, VII und VIII ausgeführt. Das Palladiumpräparat

¹⁾ Diese Berichte **37**, 136 [1904], Präparat III der Abhandlung.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. **31**, 258; **37**, 1.

war kurz vorher dargestellt und in festem Zustande mit gasförmigem Wasserstoff behandelt worden. Eine Erhöhung der katalytischen Wirkung war nur den Versuchen I, III und IV gegenüber zu bemerken. Dagegen erwies sich das 3 Jahre alte Präparat des Versuches V noch erheblich wirksamer, und auch das erste Präparat gab in Versuch II eine höhere Aktivierungszahl, als aus den Versuchen VI bis VIII abgeleitet werden konnte. Den Gang der Reduktion in den Versuchen VI bis VIII nach 2-, 4- und 6-stündiger Einwirkung des Wasserstoffs zeigt Fig. 1. Wie ersichtlich, findet zwischen der 2. und 4. Stunde ein Sinken der katalytischen Wirkung statt, die auch in der niederen Aktivierungszahl des Versuches VII zum Ausdruck kommt. Im letzten 6-stündigen Versuch macht sich aber wieder ein Ansteigen bemerklich, welches das in den ersten 2 Stunden (Versuch VI) noch übertrifft. Nach den Versuchen von Bredig (l. c.) ist Nitrobenzol ein schwaches, Anilin ein mittelstarkes Katalysatorgift. Man hätte also erwarten dürfen,

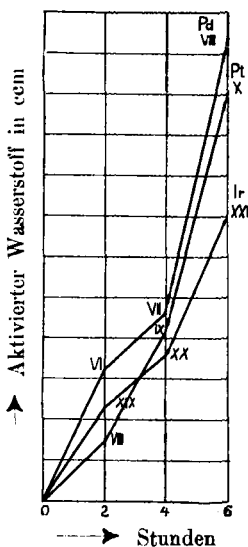


Fig. 1.

daß mit abnehmender Nitrobenzol- und zunehmender Anilinkonzentration auch eine stetig zunehmende Schwächung der katalytischen Wirkung stattfinden würde. Das trifft aber nur für den mittleren Teil der Versuchsreihe (VII) zu, worauf dann eine erhöhte Wirksamkeit des Katalysators eintritt. Eine Erklärung für dieses Verhalten, das wir auch beim Iridium beobachten konnten (s. u.), sowie für die verschiedene Wirksamkeit der anscheinend in gleicher Weise dargestellten einzelnen Palladiumpräparate können wir zurzeit nicht geben.

II. Versuche mit kolloidalem Platin.

Vor längerer Zeit beobachtete V. Meyer¹⁾, daß auf dem Wasserbade erhitzte, wäßrige Hydroxylaminchlorhydrat-Lösungen, in denen fein verteiltes Platin suspendiert war, beim Einleiten von Wasserstoff nicht verändert werden, daß jedoch relativ rasch (nach eintägiger Einwirkung) eine quantitative Reduktion zu Salmiak stattfindet, wenn man an Stelle des Platins Platinchlorid anwendet.

¹⁾ Diese Berichte 8, 219 Fußnote [1875].

Wir nehmen an, daß die Reduktion in letzterem Falle darauf beruht, daß zuerst durch den eingeleiteten Wasserstoff das Chlorid zu kolloidalem Platin reduziert wird, das dann den Wasserstoff aktiviert. Mit dieser Auffassung des Vorganges steht die schon von Paal und Amberger anlässlich ihrer Versuche »über die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium« (l. c.) gemachte Beobachtung in Übereinstimmung, daß Palladiumschwarz, in der wäßrig-alkoholischen Nitrobenzollösung suspendiert, auch in der Wärme Wasserstoff nicht zu aktivieren vermag, und daß daher unter diesen Bedingungen keine nachweisbare Reduktion des Nitrokörpers stattfindet. Für die Annahme, daß es sich bei dem vorerwähnten Versuch V. Meyers um eine Wirkung des kolloidalen Platins handle, sprechen auch unsere Erfahrungen mit dem nach der Methode von Paal und Amberger dargestellten kolloidalen Platin, aus denen hervorgeht, daß seine wasserstoffaktivierende Wirkung der des kolloidalen Palladiums nicht viel nachsteht.

Die Versuche wurden in der beim Palladium (s. o.) angegebenen Art ausgeführt unter Anwendung von je 2 g Nitrobenzol, 10 ccm Alkohol und 10 ccm der wäßrigen Kolloidlösung. Bei Zimmertemperatur verläuft die beim Einleiten von Wasserstoffgas eintretende Reduktion zu Anilin viel langsamer, wie unter dem Einfluß des Palladiumsols, in der Wärme (65° und 80°) verringert sich jedoch dieser Unterschied in der katalytischen Wirksamkeit der beiden Platinmetall-Hydrosolen sehr erheblich. In einem Falle erwies sich sogar das Platin dem Palladium überlegen (s. die Tabellen).

Für die Versuche verwendeten wir 4 Präparate von kolloidalem Platin:

Präparat I, unter Anwendung von lysalbinsaurem Natrium vor 3½ Jahren dargestellt, enthält 54% Platin.

Die Präparate II, III und IV wurden unter Zusatz von protalbinsaurem Natrium gewonnen, enthielten 34.3, 57.03 und 57.87% Platin und sind jüngeren Datums.

Für die Berechnung der Aktivierungszahlen wurde die Dichte des kolloidalen Platins gleich der des metallischen zu 21.5¹⁾ angenommen.

¹⁾ Die Dichten der kolloidalen Metalle der Platingruppe sind noch nicht bestimmt worden. Die Annahme, daß ihre Dichten mit denen der Metalle ganz oder nahezu gleich sind, erscheint gerechtfertigt, nachdem P. Cholodny (Chem. Zentralblatt 1906, II, 1471) nachgewiesen hat, daß die Dichten des kolloidalen Silbers und Selens mit denen des metallischen Silbers bzw. des amorphen Selens übereinstimmen.

Versuchs-Nr.	Präparat	Gewicht der Substanz	darin enthaltene Pt-Hydrosol	Versuchstemperatur	Versuchsdauer in Stunden	Menge des salzsauren Anilins	dasselbe in % der theoretischen Menge	Volumen des aktivierten Wasserstoffs in cem	Volumen des aktivierten Wasserstoffs auf 1 Vol. Pt	Aktivierungszahl
	% Pt	g	g	°		g				
I	54.0	0.05	0.027	80	10	0.1631	7.8	84.2	67040:1	6704
II	34.3	0.09	0.03	65	6	0.2828	13.5	145.8	104500:1	17360
III	34.3	0.35	0.12	65	3	0.5054	24.1	260.5	46690:1	15560
IV	57.03	0.0177	0.01	80	2	0.0132	0.63	6.8	14840:1	7420
V	57.03	0.077	0.043	80	2	0.0679	3.2	35.0	17500:1	8750
VI	57.03	0.13	0.074	80	2	0.128	6.1	66.0	19170:1	9585
VII	57.03	0.0177	0.01	80	6	0.0354	1.7	18.3	39300:1	6550
VIII	57.87	0.08	0.046	80	2	0.15	7.1	77.3	36140:1	18070
IX	57.87	0.08	0.046	80	4	0.4044	19.2	208.5	97480:1	24390
X	57.87	0.08	0.046	80	6	0.9214	43.9	474.9	222020:1	37003

Die vier Platinhydrosole zeigen hinsichtlich ihrer wasserstoffaktivierenden Wirkung ähnliche Unterschiede wie die analogen Palladiumpräparate. Das erste und dritte Platinpräparat (54.0 % und 57.03 % Pt) sind in ihren Wirkungen annähernd gleich, was bemerkenswert erscheint, weil das erste Präparat erst 3 Jahre nach seiner Darstellung für Versuch I verwendet wurde. Mehr als doppelt so wirksam wie die vorerwähnten zeigte sich das zweite Präparat mit dem niedersten Platingehalt (Versuche II und III). Die Versuche IV, V und VI, in denen steigende Mengen eines und desselben Platinsols bei gleicher Temperatur und Versuchsdauer zur Anwendung kamen, zeigen, daß die katalytische Wirkung der Menge des Katalysators nicht völlig proportional ist, sondern eine etwas größere Zunahme erfährt wie diese. In den Versuchen IV und VII mit gleichen Mengen des Katalysators sind die Volumina des aktivierten Wasserstoffs den Versuchszeiten angenähert proportional, $1:3 = 6.8:18.3$. In den letzten Versuchsreihen VIII, IX und X, in denen gleiche Quantitäten eines frisch bereiteten Platinpräparats 2, 4 und 6 Stunden auf 80° erhitzt wurden, kam, wie in den schon besprochenen Versuchen mit Palladium (VI, VII, VIII), besonders sorgfältig gereinigter Wasserstoff zur Verwendung. Hier ist eine dadurch bedingte Steigerung der katalytischen Wirkung nicht zu verkennen. Während sich die Versuchszeiten in dieser Reihe wie $1:2:3$ verhalten, zeigen die Volumina des aktivierten Wasserstoffs annähernd das Verhältnis $1:3:6$. Es findet also mit zunehmender Versuchsdauer eine stetige Steigerung der katalytischen Wirkung statt, wie auch aus Figur 1 ersichtlich ist. Die aus Versuch X abgeleitete Aktivierungszahl zeigt den bisher höchsten

Wert und übertrifft die maximale Aktivierungszahl des Palladiums (Versuch V) noch erheblich.

Auf Grund der Volumverhältnisse käme also nach unseren bisherigen Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen dem Platin eine stärkere wasserstoffaktivierende Wirkung wie dem Palladium zu. Anders liegt die Sache aber, wenn man bei Beurteilung der katalytischen Wirkung von gleichen Gewichtsmengen der Katalysatoren ausgeht, wie dies Figur 1 zeigt. Dann ist das Palladium dem Platin überlegen, da ersteres eine größere Menge Wasserstoff zu aktivieren vermag wie ein dem angewandten Palladium gleiches Gewicht an Platin.

III. Versuche mit kolloidalem Iridium.

Für diese Versuche, die genau wie die voranstehenden mit Palladium und Platin ausgeführt wurden, dienten 7 Präparate von verschiedener Darstellung und mit verschiedenem Gehalt an kolloidalem Iridium.

Das 1. Präparat, unter Zusatz von lysalbinsaurem Natrium mittels Natriumamalgam vor 4 Jahren von Paal und Amberger dargestellt und beschrieben¹⁾, enthielt 18.70 % Iridium. Vor dem Versuch war es in trockenem, gepulvertem Zustande im Wasserstoffstrom schwach erwärmt und dadurch das im Laufe der Zeit partiell oxydierte Kolloid wieder zu elementarem Hydrosol reduziert worden.

2. Iridiumhydrosol mit protalbinsaurem Natrium, 21.84 % Iridium.

3. Desgleichen, mit 25.7 % Iridium.

4. Desgleichen, mit 37.6 % Iridium.

5. Mit lysalbinsaurem Natrium dargestellt, 60.7 % Iridium.

6. Desgleichen, mit 40.25 % Iridium. Die Präparate 2—6 wurden durch Einleiten gasförmigen Wasserstoffs in die wäßrig-alkalische Lösung von Iridiumchlorid und protalbin- resp. lysalbinsaurem Natrium bei 60—70° nach der beim kolloidalen Palladium angegebenen Weise dargestellt¹⁾. Zur Darstellung des 6. Präparats diente reiner Wasserstoff, der mit Silbernitrat- und Kaliumpermanganatlösung und mit verdünnter Natronlauge gereinigt worden war.

7. Dieses Präparat wurde wie das 1. mittels Natriumamalgam unter Zusatz von protalbinsaurem Natrium dargestellt und enthielt 35.0 % Iridium.

Für die Berechnung des Volumverhältnisses zwischen Iridiumsol und aktiviertem Wasserstoff wurde die Dichte des kolloidalen Iridiums gleich der des metallischen zu 22.4 angenommen.

Auch die kolloidalen Iridiumpräparate zeigen, wie aus den großen Unterschieden in den Aktivierungszahlen ersichtlich ist, sehr ungleiche katalytische Wirksamkeit. Auffallend ist das starke Aktivierungsver-

¹⁾ Diese Berichte 37, 138 [1904].

¹⁾ Diese Berichte 38, 1401 [1905].

mögen des ersten, vier Jahre alten Präparats mit dem niedersten Iridiumgehalt, das an Wirksamkeit alle anderen übertrifft (Versuch I und II). Am nächsten kommt ihm das 7. Präparat, das ebenfalls mittels Natriumamalgam gewonnen wurde (Versuch XIX—XXI). Diese Eigenschaft dürfte wohl auf die Darstellungsweise zurückzuführen sein.

Versuchs-Nr.	Präparat % Ir	Gewicht der Substanz g	darin enthaltenes Ir-Hydrosol g	Versuchs- temperatur °	Versuchsdauer in Stunden	Menge des entstandenen $C_6H_5 \cdot NH_2, HCl$ g	dieselbe in % der Theorie	Volumen des aktivierten Wasserstoffs in ccm	Volumen des aktivierten Wasser- stoffs auf 1 Vol. Ir bezogen	Aktivierungszahl
I	18.7	0.107	0.02	80	2	0.1317	6.3	68.6	76 820 : 1	38 420
II	18.7	0.107	0.02	80	6	0.2287	10.9	117.7	132 140 : 1	22 023
III	21.8	0.23	0.05	80	2	0.04	2	20.6	9 230 : 1	4 615
IV	21.8	0.23	0.05	80	2	0.101	4.8	52.1	23 330 : 1	11 665
V	37.6	0.054	0.02	80	2	0.0324	1.5	16.7	18 700 : 1	9 350
VI	37.6	0.133	0.05	80	2	0.042	2	21.6	9 720 : 1	4 860
VII	25.7	0.08	0.02	80	2	0.0359	1.7	18.6	20 830 : 1	10 415
VIII	25.7	0.08	0.02	80	4	0.0628	3	33.3	37 300 : 1	9 325
IX	25.7	0.08	0.02	80	6	0.0891	4.2	46.1	51 630 : 1	8 605
X	25.7	0.193	0.05	80	2	0.0984	4.7	50.9	22 800 : 1	11 400
XI	25.7	0.193	0.05	80	4	0.1384	6.6	71.6	32 080 : 1	8 020
XII	25.7	0.193	0.05	80	6	0.2512	12	130	58 240 : 1	9 706
XIII	60.7	0.0823	0.05	80	2	0.1976	9.4	102.2	45 780 : 1	22 890
XIV	60.7	0.0823	0.05	80	4	0.281	13.4	145.5	65 190 : 1	16 298
XV	60.7	0.0823	0.05	80	6	0.3795	18	195.6	87 630 : 1	14 605
XVI	40.25	0.0927	0.037	80	2	0.0122	0.6	6.3	3 810 : 1	1 905
XVII	40.25	0.0927	0.037	80	4	0.0294	1.4	15.1	9 140 : 1	2 285
XVIII	40.25	0.0927	0.037	80	6	0.0346	1.7	17.8	10 780 : 1	1 798
XIX	35.0	0.142	0.05	80	2	0.263	12.5	135.4	60 670 : 1	30 335
XX	35.0	0.142	0.05	80	4	0.3548	16.9	182.9	81 950 : 1	22 975
XXI	35.0	0.142	0.05	80	6	0.6824	32.5	351.8	157 620 : 1	26 270

Die unter ganz gleichen Bedingungen angestellten Versuche III und IV mit dem zweiten Präparat führten zu sehr ungleichen Ergebnissen. Eine Erklärung dafür findet sich in der Beobachtung, daß während des Versuches III ein Teil des Hydrosols aus unbekannter Ursache in das Gel übergegangen war. Schon Paal und Amberger (l. c.) hatten für das kolloidale Palladium nachgewiesen, daß es nur als Sol, nicht aber im Gelzustand unter den angegebenen Bedingungen Wasserstoff zu aktivieren vermag. Dasselbe Verhalten zeigt also auch das Iridium.

In den Versuchen V und VI kamen verschiedene Mengen Iridiumsol bei gleicher Temperatur und Versuchsdauer zur Anwendung. Wie zu erwarten, lieferte die größere Quantität des Katalysators auch eine größere Ausbeute an Anilin, doch ist sie den angewandten Kolloid-

mengen nicht proportional, denn während sich diese wie 2:5 verhalten, stehen die Volumina des aktivierten Wasserstoffs nur im Verhältnis von 4:5. Dementsprechend beträgt die Aktivierungszahl, die sich auf gleiche Volumina des Katalysators bezieht, in Versuch VI nur etwas mehr als die Hälfte von der aus Versuch V abgeleiteten. Der Einfluß der Zeit und der Beschaffenheit der einzelnen Präparate ergibt sich aus den 5 Versuchsreihen VII—XXI, deren Ergebnisse in der Figur 2 graphisch dargestellt sind. Ebenso deutlich läßt sich die Verschiedenheit in der Stärke der katalytischen Wirkung auch aus den Aktivierungszahlen ersehen. Relativ am regelmäßigsten verläuft die Reduktion, wie aus der Figur ersichtlich, in den Versuchsreihen VII—IX und XVI—XVIII. In den drei anderen Reihen X—XII, XIII—XV und XIX—XXI zeigt sich wie beim Palladium (s. Fig. 1) eine Abschwächung der katalytischen Wirkung zwischen der 2.—4. Stunde. Das geringste Aktivierungsvermögen besitzt das 6. Präparat (Versuch XVI—XVIII) mit 40.25 % Ir, was umso unerklärlicher ist, als es mittels chemisch

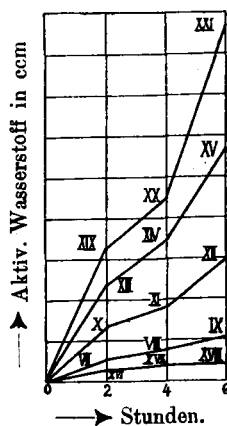


Fig. 2.

reinen Wasserstoffs dargestellt wurde und auch der für die Reduktionsversuche verwendete Wasserstoff in der angegebenen Weise besonders sorgfältig gereinigt worden war. Sehr wirksam erwies sich das letzte Präparat (mit Na-Amalgam dargestellt). Aus der mit diesem Präparat angestellten Versuchsreihe XIX—XXI leiten sich sehr hohe Aktivierungszahlen ab, die nur von der aus Versuch I berechneten noch übertroffen werden. Wie Platin, ist also auch das Iridium, wenn man von gleichen Volummengen der Hydrosole ausgeht, dem Palladium an Aktivierungsvermögen überlegen. Legt man jedoch der vergleichenden Betrachtung gleiche Gewichtsmengen der 3 Kolloide zu Grunde, dann kommt, nach dem Grade der katalytischen Wirksamkeit geordnet, zuerst Palladium, dann Platin und zuletzt Iridium, wie dies Figur 1 zeigt, wobei zu bemerken ist, daß allerdings im ersten Drittel der Versuchszeiten Iridium sich wirksamer wie Platin erwies.

IV. Versuche mit kolloidalem Kupfer, Silber, Gold und Osmium.

Im Anschlusse an die vorstehend beschriebenen Versuche haben wir unter denselben Versuchsbedingungen auch die Adsorptionsverbindungen der in der Überschrift genannten Metallhydrosole mit protalbin-

saurem oder lysalbinsaurem Natrium auf ihre Wasserstoff aktivierende Wirkung geprüft.

Für die Versuche mit kolloidalem Kupfer verwendeten wir die kürzlich von Paal und Leuze¹⁾ beschriebene rote Modifikation des Hydrosols. Da sich kolloidale Kupferlösungen an der Luft rasch oxydieren, so wurde eine 0.01 g Kupfer entsprechende Menge von kolloidalem Kupferoxyd²⁾ abgewogen, in 10 ccm Wasser gelöst und durch Erwärmen mit einem geringen Überschuß von Hydrazinhydrat in das rote Kupferhydrosol übergeführt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Hydrazinhydrat unter den gegebenen Versuchsbedingungen Nitrobenzol nicht zu reduzieren vermag, wurde die kolloidale Kupferlösung mit 10 ccm der 2 g Nitrobenzol enthaltenden alkoholischen Lösung vermischt und bei 80° 5 Stunden lang reiner Wasserstoff eingeleitet. Anilin konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Dasselbe negative Ergebnis lieferte auch das nach Paal³⁾ dargestellte kolloidale Gold bei 80° und 4- resp. 10-stündiger Einwirkung des Wasserstoffs. 0.05 g kolloidales Silber (Lysargin, nach Paal⁴⁾ dargestellt, gaben nach 6-stündigem Einleiten von Wasserstoff bei 80° deutlich nachweisbar Anilin, doch war seine Menge für eine quantitative Bestimmung nicht hinreichend. Auch ein Präparat von kolloidalem Osmium⁵⁾ mit protalbinsaurem Natrium, 37.9 % Osmium enthaltend und in fester Form mit Wasserstoff frisch reduziert, zeigte geringe katalytische Wirkung. 0.12 g des Präparats (= 0.046 g Os) gaben nach 4-stündiger Einwirkung des Wasserstoffs bei 80°, wie das kolloidale Silber Anilin in nur qualitativ nachweisbarer Menge.

304. W. Borsche und W. Lange: Über einige neue schwefelhaltige alicyclische Verbindungen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Vor einiger Zeit haben wir an dieser Stelle ein Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe wir vom *R*-Hexanol aus die einfachsten Vertreter der bis dahin unbekanntenen hydroaromatischen Sulfo Säuren und Mercaptane, Hexahydrobenzol-sulfosäure und Hexahydrothiophenol gewinnen konnten⁶⁾. Über einige weitere schwefelhaltige ali-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1550 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 1545 [1906].

³⁾ Diese Berichte **35**, 2236 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte **35**, 2224 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 1400 [1907], Präparat VII der Abhandlung.

⁶⁾ Diese Berichte **38**, 2766 [1905]; **39**, 392 [1906].