

Mit ammoniakalischem Silbernitrat oder Kupferacetat gab das Phenyloxamid Salze von der Formel



0.2242 g Subst. (über Schwefelsäure getrocknet): 0.1252 g Ag.

Ber. Ag 55.87. Gef. Ag 55.88.

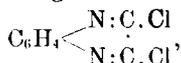
0.2002 g Subst. (bei 75° über Schwefelsäure getrocknet): 0.0102 g H₂O.

Ber. H₂O 5.02. Gef. H₂O 5.09.

0.2034 g Subst.: 0.1018 g Cu₂S.

Ber. Cu 40.51. Gef. Cu 39.91.

Wurde das *o*-Phenyloxamid oder das mittels Kaliumpermanganat erhaltene Oxydationsprodukt mit Phosphorpentachlorid erhitzt und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, so entstand eine aus Benzol oder aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 149—150°, deren Chlorgehalt dem 2,3-Dichlor-chinoxalin,



entsprach.

0.2037 g Subst.: 0.2893 g AgCl.

C₈H₄N₂Cl₂. Ber. Cl 35.67. Gef. Cl 35.50.

141. C. Paal und Josef Gerum:

Über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs.

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

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

Vor 3 Jahren wurde in der 2. Mitteilung »über kolloidale Metalle der Platingruppe« von Paal und Amberger¹⁾ die Darstellung von kolloidalem Palladiumwasserstoff in fester Form beschrieben. Er wurde durch Einwirkung gasförmigen Wasserstoffs auf kolloidale Palladiumpräparate gewonnen, die sich infolge ihres Gehalts an adsorbiertem, protalbinsaurem Natrium durch hervorragende Beständigkeit auch in festem Zustande auszeichnen und auf Temperaturen über 100° erhitzt werden können, ohne ihre kolloidale Löslichkeit in Wasser einzubüßen. Durch Erhitzen der festen Palladiumwasserstoffhydrosole auf 130—140° war es möglich, den adsorbierten Wasserstoff bis auf einen geringen Rest auszutreiben und ihn volumetrisch zu bestimmen. In obiger Mitteilung wurde auch nachgewiesen, daß die festen, kolloidalen Palladiumpräparate, wie sie nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ durch Einwirkung gas-

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

²⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1401 [1905].

förmigen Wasserstoffs oder Hydrazinhydrats auf Lösungen von Palladiumchlorür, protalbinsaurem Natrium und Natronlauge, nachfolgende Dialyse und Eindunsten zur Trockne erhalten werden, keinen Palladiumwasserstoff enthalten, obwohl anzunehmen ist, daß solcher primär bei Anwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel entsteht. Er wird jedoch infolge seiner leichten Oxydierbarkeit durch den Luftsauerstoff während der zur Reinigung und Überführung in den festen Zustand erforderlichen Operationen in kolloidales Palladium und Wasser verwandelt. Daß aber auch das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs existenzfähig sein müsse, ergab sich aus den Versuchen von Paal und Amberger ¹⁾, sowie Paal und Gerum ²⁾ über Reduktion von mit Palladiumhydrosol versetzten alkoholisch-wäßrigen Nitrobenzollösungen zu Anilin mittels gasförmigen Wasserstoffs. Hierbei findet zweifellos zuerst Bildung von kolloidalem Palladiumwasserstoff statt, der dann den adsorbierten Wasserstoff auf die Nitrogruppe überträgt.

Versuche zur Darstellung des flüssigen Palladiumwasserstoffhydrosols sind bisher nicht bekannt geworden, was begreiflich erscheint, wenn man berücksichtigt, daß die von anderer Seite dargestellten Palladiumhydrosole relativ unbeständig sind und, was besonders in Betracht kommt, nur sehr geringe Mengen kolloidales Palladium enthalten. In derartigen flüssigen Hydrosolen, die in 100 ccm nur wenige Milligramme Pd enthalten, den davon adsorbierten Wasserstoff genau zu bestimmen, erscheint fast unmöglich, da das Lösungsmittel selbst Wasserstoff aufnimmt, da ferner der im Lösungsmittel enthaltene Luftsauerstoff durch den Palladiumwasserstoff zu Wasser katalysiert wird, und da auch das kolloidale Palladium selbst Sauerstoff aufnimmt, der durch Wasserstoff bei Gegenwart des Pd ebenfalls in Wasser verwandelt wird.

Dagegen ließ sich erwarten, daß die nach Paal und Amberger (l. c.) dargestellten, festen Palladiumhydrosole, die sich leicht und reichlich in Wasser lösen, als flüssige Hydrosole so große Mengen Wasserstoff absorbieren würden, daß dessen Messung mit Leichtigkeit ausgeführt werden könnte.

In der schon erwähnten Mitteilung von Paal und Amberger (l. c.) über Darstellung des festen Palladiumwasserstoffhydrosols war auch gezeigt worden, daß die Hydrosole des Palladiums bei den zu ihrer Reinigung und Überführung in den festen Zustand erforderlichen Prozeduren etwas Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, der zuerst jeden-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1406 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 2209 [1907].

falls nur adsorbiert, mit der Zeit aber auch chemisch gebunden wird. Sauerstoffbestimmungen ergaben je nach dem Alter der Präparate, auf Pd bezogen, einen Gehalt von 2.3 — 4% O. Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf kolloidales Palladium wird das absorbierte Gas zuerst katalytisch zur Überführung des adsorbierten und chemisch gebundenen Sauerstoffs in Wasser verbraucht, so daß keineswegs die gesamte aufgenommene Wasserstoffmenge als Palladiumwasserstoffhydrosol in der Lösung vorhanden sein wird. Dazu kommt dann noch der in dem als Lösungsmittel dienenden Wasser gelöste Luftsauerstoff, der ebenfalls durch Palladiumwasserstoff in Wasser verwandelt wird. Auch ist noch jener Sauerstoff in Rechnung zu ziehen, der vom flüssigen Palladiumhydrosol absorbiert wird. Das Absorptionsvermögen der flüssigen Palladiumhydrosole für Luftsauerstoff ist unbekannt, doch haben uns später mitzuteilende Versuche über die Absorption reinen Sauerstoffs durch kolloidale Palladiumlösungen gelehrt, daß die aus der Luft vom Sol aufgenommenen Sauerstoffmengen nur geringfügig sein können. Schließlich ist noch die vom Lösungsmittel aufgenommene Wasserstoffmenge zu berücksichtigen. Um das Absorptionsvermögen unserer flüssigen Palladiumhydrosole für Wasserstoff messend verfolgen zu können, haben wir die Versuche in Gasbüretten vorgenommen. Als Ausgangsmaterial dienten vier kolloidale Palladiumpräparate verschiedener Darstellung und mit verschiedenem Pd-Gehalt. Wie die Versuche ergaben, schwankt die Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Präparate innerhalb weiter Grenzen (s. u. d. Tabelle!), ohne daß sich bis jetzt eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der anscheinend ganz gleichartig dargestellten Präparate finden ließ. Ferner zeigte sich, daß die flüssigen Palladiumhydrosole ausnahmslos ein höheres Absorptionsvermögen für Wasserstoff besitzen, als bisher bei Palladium beobachtet wurde. Während nach Mond, Ramsay und Shields¹⁾ ein Vol. Palladiummohr 873 Vol. Wasserstoff aufzunehmen vermag, adsorbierten unsere flüssigen Pd-Hydrosole zwischen 926—2952 Volumina dieses Gases, und zwar ist hierbei nur jene Wasserstoffmenge in Rechnung gezogen, die als Palladiumwasserstoff im flüssigen Hydrosol vorhanden sein muß. Wir erwarteten, den an Palladium fixierten Wasserstoff in derselben Weise bestimmen zu können, wie dies von Paal und Amberger (l. c.) seinerzeit bei dem festen Palladiumwasserstoffhydrosol geschah, nämlich durch Erhitzen im Kohlensäurestrom und Messung des dabei entwickelten Wasserstoffs. Dieses Verfahren, auf die flüssigen Hydrosole angewendet, ergab

¹⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **16**, 325; Ztschr. f. physikal. Chem. **26**, 109.

jedoch ein unerwartetes und unbefriedigendes Resultat, insofern viel zu wenig Wasserstoff regeneriert wurde und auch bei zwei Versuchen mit verschiedenen Präparaten die erhaltenen Gasmengen unter sich große Differenzen zeigten (s. u.), die in keinem Verhältnis zu den aufgenommenen Quantitäten standen.

Absorption von Wasserstoff durch flüssige Palladiumhydrosole.

Wie eingangs erwähnt, führten wir, um die Menge des vom Palladiumhydrozol absorbierten Wasserstoffs messen zu können, unsere Versuche in Winkler-Hempelschen Gasbüretten aus, welche an der Basis der Meßröhre statt des Dreiweghahns einen Hahn mit einfacher Bohrung trugen. Als Sperrflüssigkeit diente gereinigtes Quecksilber. Der für die Versuche erforderliche Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und ebensolcher Salzsäure im Kippschen Apparat entwickelt und durch 3 Waschflaschen geleitet, die mit Silbernitrat- und Kaliumpermanganatlösung und mit verdünnter Natronlauge beschickt waren. Als Ausgangsmaterial dienten 4 Präparate von kolloidalem Palladium, die nach Paal und Amberger (l. c.) unter Zusatz von protalbinsaurem Natrium und Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel dargestellt waren. Sie enthielten 65.0%, 59.6%, 52.89% und 44.25% Pd. Bei den einzelnen Versuchen kamen 0.05 bzw. 0.1 und 0.15 g Pd entsprechende Mengen der Präparate in Anwendung.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise:

Nachdem im Kippschen Apparat und in den Waschflaschen die Luft vollständig verdrängt worden und lebhafte Wasserstoffentwicklung im Gange war, wurde der mit der letzten Waschflasche verbundene Kautschukschlauch nahe seiner Mündung durch einen Quetschhahn abgeklemmt, das obere Ende der Gasbürette mittels kurzen Schlauchstücks mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen, starken Glascapillare verbunden, die Hähne der Gasbürette geöffnet und durch Heben des Quecksilber enthaltenden Niveaurohrs die Bürette vollständig mit Quecksilber gefüllt. Durch weiteres Heben bis zum Ausfließen des Quecksilbers aus der Capillare wurde die Luft auch aus dieser vordrängt und nun der obere Hahn der Bürette geschlossen. Dann füllten wir auch die Mündung des abgeklemmten Kautschukschlauchs mit Quecksilber und verbanden ihn mit der mit Quecksilber gefüllten Glascapillare. Hierauf wurde der Quetschhahn entfernt, der obere Hahn der Gasbürette wieder geöffnet und das Niveaurohr gesenkt, so daß nun Wasserstoff in die Meßröhre eintreten konnte. Wenn hinreichend Gas vorhanden war (30–70 ccm), schloß man den oberen Hahn der Bürette wieder, entfernte die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat und maß das in der Bürette vorhandene Gasvolumen. Gleichzeitig wurden Temperatur und Barometerstand notiert. Um die inzwischen bereitete kolloidale Palladiumlösung in die Gasbürette einzuführen,

wurde dem oberen Ende derselben mittels kurzen Kautschukschlauchs¹⁾ ein Trichterchen aufgesetzt und mittels einer Capillarpipette das über dem Hahn befindliche capillare Ende der Bürette und den Trichterhals mit Quecksilber gefüllt, wodurch ein Eintreten von Luftblasen vermieden wurde. Hierauf füllte man den Trichter mit der Palladiumlösung, senkte das Niveaurhr und ließ nun durch vorsichtiges Öffnen des obern Hahns der Bürette die Lösung einfließen. Ehe die letzten Tropfen der Lösung eingesaugt sind, schließt man den Bürettenhahn, gibt zum Nachspülen der an den Trichterwänden adhären den Lösung eine gemessene Menge (2—3 ccm) Wasser zu und saugt auch diese in der angegebenen Weise bis auf einen ganz geringen Rest in die Bürette ein. Auf diese Art wird das Eintreten von Luft völlig vermieden. Die Absorption des Wasserstoffs durch das Hydrosol beginnt sofort während des Einfließens, das 2—3 Minuten in Anspruch nimmt. Um den zeitlichen Verlauf der Absorption zu bestimmen, nahmen wir daher als Anfangspunkt den Beginn des Einsaugens der Palladiumlösung.

Nachdem alles Hydrosol in die Bürette eingetreten war, wurde das Gasvolumen abgelesen²⁾, das während der kurzen Zeit des Einfließens meist schon eine Verminderung um 1—2 ccm infolge Absorption erfahren hatte.

Hierauf wird auch der untere Hahn der Gasbürette geschlossen und diese, um die Oberfläche der absorbierenden Lösung zu vergrößern, in eine während der Versuche gleich bleibende, fast horizontale Lage gebracht, die nur während der von Zeit zu Zeit erfolgenden Ablesungen des Gasvolumens eine Veränderung erfährt. Die Versuche (s. u.) wurden bis zur Beendigung der Absorption fortgesetzt³⁾.

Versuch I. In die Gasbürette wurden in der vorstehend beschriebenen Weise 39.8 ccm (11°, 741.5 mm) = 36.83 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff eingelassen und dann eine Lösung von 0.18 g des kolloidalen Palladiumpräparats

¹⁾ Alle für die Absorptionsversuche verwendeten, starkwandigen Kautschukschläuche haben wir, um sie für Gase möglichst indiffusibel zu machen, in eine verflüssigte Mischung von Paraffin und Carnaubawachs gelegt und in einen Exsiccator gegeben, der dann evakuiert wurde. Die so präparierten Schläuche haben sich gut bewährt.

²⁾ Die Ablesung erfolgte, wenn der Meniscus der Quecksilbersäule im Niveaurhr mit dem in der Meßröhre in gleicher Höhe stand. Hierbei bedingt der Druck, der über dem Quecksilber in der Meßröhre liegenden Palladiumlösung, die zwischen 10—15 cm Höhe betrug, einen Fehler, der für 10 cm 0.35 ccm und für 15 cm etwas über 0.4 ccm beträgt. In den Versuchen haben wir die entsprechenden Korrekturen angebracht, ohne daß dies besonders bemerkt wird.

³⁾ Um uns von dem gasdichten Verschuß der verwendeten Gasbüretten zu überzeugen, haben wir Versuche angestellt, bei denen an Stelle der Palladiumlösung eine gleiche Menge destilliertes Wasser in Anwendung kam. Die hierbei beobachteten Volumabnahmen entsprachen genau dem Lösungsvermögen des Wassers für Wasserstoff bei Zimmertemperatur. (Absorptionskoeffizient = 0.019).

mit 59.6% Pd, entsprechend 0.107 g Pd, in 10 ccm Wasser eingesaugt. Mit Spülwasser betrug das Volumen der Lösung 14.2 ccm. Schon während des Einfließens begann die Absorption des Gases, die in folgender Weise verlief:

Zeit in Minuten:	5,	8,	11,	17,	24,	30,	40,	55,	65,	100.
Absorbierter H in ccm:	1.2,	4.3,	5.3,	7.4,	9	9.6,	11.6,	13.2,	13.6,	14.

Nach 100 Minuten war die Absorption beendet.

Die einzelnen, in der obigen Zahlenreihe angegebenen Gasvolumina sind in diesem und allen folgenden Versuchen nicht auf 0° und 760 mm reduziert worden, dagegen wurden stets Anfang- und Endvolumen des Gases auf Normalvolumina (0°, 760 mm) umgerechnet.

Das Volumen des nicht absorbierten Wasserstoffs am Ende des Versuchs betrug 25.8 ccm (9°, 741 mm) = 24.07 ccm (0°, 760 mm.) und demnach die Menge des absorbierten Wasserstoffs 12.76 ccm (0°, 760 mm). Hiervon sind in Abzug zu bringen die zur Überführung des im Lösungsmittel bei Beginn des Versuchs enthaltenen Luftsauerstoffs in Wasser erforderliche Menge Wasserstoff. Dem Partialdruck des Luftsauerstoffs bei Zimmertemperatur entsprechend, sind in 1 ccm Wasser 0.006 ccm Sauerstoff gelöst, demnach in 14.2 ccm 0.085 ccm, die 0.17 ccm Wasserstoff zur Überführung in Wasser erfordern. Da, wie schon erwähnt, die kolloidalen Palladiumpräparate Sauerstoff enthalten, dessen Menge bei neu dargestellten Präparaten 2–2.5% beträgt, so wird eine diesem Sauerstoffgehalte entsprechende Menge des absorbierten Wasserstoffs zur Wasserbildung verbraucht. Da der größte Teil unseres Präparats für katalytische Versuche verwendet worden war, konnte eine Sauerstoffbestimmung nicht mehr ausgeführt werden. Nimmt man schätzungsweise den Sauerstoffgehalt zu 2.5% an, so sind in der angewandten Pd-Menge 0.0025 g Sauerstoff = 1.9 ccm vorhanden, die 3.8 ccm Wasserstoff verbrauchen. Endlich ist noch jene Menge Wasserstoff vom Volumen des absorbierten Gases in Abrechnung zu bringen, die am Ende des Versuchs vom Lösungsmittel aufgenommen wurde.

Da der Absorptionskoeffizient 0.019 bei Zimmertemperatur beträgt, werden von 14.2 ccm des Lösungsmittels 0.37 ccm Wasserstoff gelöst. Es sind also $0.17 + 3.8 + 0.37 = 4.34$ ccm Wasserstoff von der Gesamtmenge (12.76 ccm) des absorbierten Wasserstoffs abzuziehen.

Somit sind 8.42 ccm Wasserstoff im Palladiumhydrosol okkludiert.

Nicht berücksichtigt konnte hierbei jene unbekannte Menge Sauerstoff werden, welche das Palladiumpräparat aus der Luft nach eingetretener Lösung absorbiert hat. Sie kann jedoch, wie schon erwähnt, nur sehr geringfügig sein und daher das Versuchsergebnis nicht wesentlich beeinflussen.

Versuch II. In Anwendung kamen 29 ccm Wasserstoff (14°, 737 mm) = 26.32 ccm (0°, 760 mm) und 0.188 g eines Palladiumpräparats mit 52.89% Pd = 0.0996 g Pd, in 15.6 ccm Wasser gelöst.

Wie aus nachfolgenden Daten ersichtlich ist, vollzog sich diesmal die Absorption erheblich langsamer wie bei I.

Zeit in Minuten:	3,	5,	10,	15,	30,	40,	50,	60,	120,	900,	1020.
Absorbierter H in ccm:	1,	2,	3,	4.4,	8,	9.2,	10.2,	11.6,	16,	17,	17.

Nach 17 Stunden betrug das Volumen des nicht absorbierten Gases 12 ccm (8°, 738 mm) = 11.6 ccm (0°, 760 mm). Es waren somit 14.68 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert worden. Der Sauerstoffgehalt des Pd-Präparats, nach Paal und Amberger (l. c.) bestimmt, betrug 2.44%. Für den im Wasser gelösten und im Palladium vorhandenen Sauerstoff sind zur Umwandlung in Wasser 0.19 ccm + 3.4 ccm Wasserstoff erforderlich, dazu im Wasser gelöster Wasserstoff am Ende des Versuchs 0.29 ccm. Demnach sind als Palladiumwasserstoff 14.68—3.88 = 10.8 ccm Wasserstoff fixiert worden.

Versuch III. Für diesen und die folgenden Versuche IV und V verwendeten wir ein Palladiumpräparat, welches 65.0% Pd enthielt und dessen Sauerstoffgehalt 2.03% betrug.

In die 35 ccm Wasserstoff (16°, 744 mm) = 31.82 ccm (0°, 760 mm) enthaltende Gasbürette wurden 11.1 ccm einer wässrigen Lösung von 0.076 g des obigen Präparats = 0.05 g Pd eingesaugt. Der zeitliche Verlauf der Absorption wird aus der nachfolgenden Zahlenreihe ersichtlich:

Zeit in Minuten: 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 900.
 Absorbierter H in ccm: 0.5, 2.8, 4, 5.4, 6.6, 7.4, 7.8, 8.2, 9.3, 9.8, 8.8.

Nach 15 Stunden betrug die unverbrauchte Wasserstoffmenge 26.2 ccm (16°, 743 mm) = 23.77 ccm (0°, 760 mm) und daher das Volumen des absorbierten Wasserstoffs = 8.05 cm (0°, 760 mm).

Die in Abzug zu bringenden Wasserstoffmengen für gelösten und gebundenen Sauerstoff und im Lösungsmittel gelösten Wasserstoff betragen 0.13 + 1.4 + 0.21 = 1.74 ccm, daher das Volumen des als Palladiumwasserstoff vorhandenen Wasserstoffs = 6.31 ccm.

Versuch IV. Volumen des angewandten Wasserstoffs = 35.2 ccm (16°, 744 mm) = 32.01 ccm (0°, 760 mm). Dazu kamen 12.8 ccm einer Lösung von 0.1538 Palladiumpräparat = 0.1 g Pd.

Zeit in Minuten:

2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 960, 1120.

Absorbierter H in ccm:

3, 4.6, 5.2, 6.2, 7.6, 8.2, 9.2, 10.2, 13.6, 15.2, 16.2, 16.6, 16.8.

Volumen des nicht absorbierten Wasserstoffs = 18.4 ccm (16°, 743 mm) = 16.65 ccm (0°, 760 mm). Volumen des absorbierten Wasserstoffs = 15.36 ccm (0°, 760 mm).

Zur Wasserbildung aus gelöstem und gebundenen Sauerstoff sind 0.15 ccm und 2.8 ccm Wasserstoff erforderlich. Im Wasser gelöster Wasserstoff = 0.24 ccm. Somit sind 15.36—3.19 = 12.17 ccm Wasserstoff als Palladiumwasserstoffhydrosol vorhanden.

Die Palladiummenge beträgt das Doppelte des vorhergehenden Versuchs. Dementsprechend ist auch das absorbierte Wasserstoffvolumen nahezu das zweifache des Versuchs III.

Versuch V. Aus unten zu erörternden Gründen war es von Wichtigkeit festzustellen, ob nicht ein Teil des absorbierten Wasserstoffs an das in

unseren Palladiumpräparaten vorhandene Schutzkolloid übertragen wird. Bei der schwierigen Reduzierbarkeit der Eiweißspaltungsprodukte war diese Annahme allerdings wenig wahrscheinlich. Es wurden, wie bei Versuch III, in der Gasbürette 10.6 ccm einer Lösung von 0.076 g Palladiumpräparat = 0.05 g Pd und 0.1 g protalbinsaurem Natrium mit 56.4 ccm Wasserstoff (12°, 736 mm) = 51.57 ccm (0°, 760 mm) in Berührung gebracht. Die Absorption verlief wie bei Versuch III. Endvolumen des nicht absorbierten Wasserstoffs = 47.6 ccm (14.5°, 735 mm) = 43.0 ccm (0°, 760 mm) nach 15 Stunden. Menge des absorbierten Wasserstoffs = 8.57 ccm (0°, 760 mm). In Abzug zu bringendes Wasserstoffvolumen = 1.73 ccm. Vom Palladium aufgenommenes Wasserstoffvolumen = 6.74 ccm, das von dem des Versuchs III nur unbedeutend differiert. Daraus ergibt sich, daß eine Reduktion der organischen Komponente, die sich bei diesem Versuch durch eine vermehrte Wasserstoffabsorption hätte äußern müssen, nicht stattfindet.

Versuch VI. Für diesen und den folgenden letzten Versuch benutzten wir ein Palladiumpräparat mit 44.25% Pd.

In der Gasbürette befanden sich 70 ccm Wasserstoff (15°, 742 mm) = 63.56 ccm (0°, 760 mm) und 15 ccm einer wässrigen Lösung von 0.226 g des Präparats = 0.1 g Pd.

Die Absorption verlief in folgender Weise:

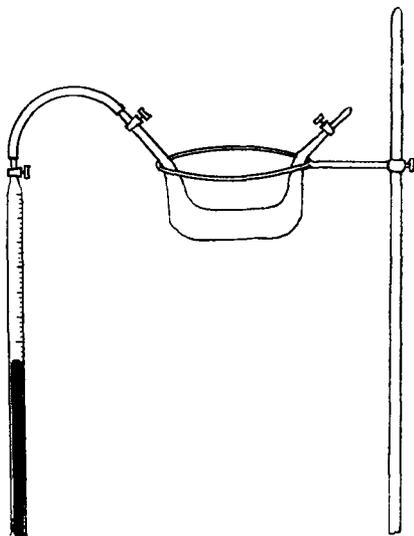
Zeit in Minuten: 2, 5, 7, 9, 11, 24, 84, 1020, 1200, 1500
 Absorbierter H in ccm: 3.2, 15.4, 17.2, 17.6, 18.4, 19.4, 21.8, 27, 29.2, 44.4.

Volumen des nicht absorbierten Wasserstoffs 35.6 ccm (16°, 737 mm) = 31.95 ccm (0°, 760 mm). Es ist somit die ganz ungewöhnlich große Menge von 31.6 ccm Wasserstoff absorbiert worden. Leider konnte eine Sauerstoffbestimmung bei dem Präparate aus Mangel an Material, das schon für katalytische Versuche verbraucht worden war, nicht mehr ausgeführt werden.

Legt man der Berechnung den höchsten von Paal und Amberger bei einem alten Palladiumpräparat gefundenen Wert von 4% Sauerstoff zu Grunde, der sicher zu hoch gegriffen ist, da es sich um ein frisch dargestelltes Präparat handelt, so würde sich nach Abzug des für die Wasserbildung aus dem gelösten und gebundenen Sauerstoff erforderlichen und des im Lösungsmittel gelösten Wasserstoffs immer noch die enorme Menge von 25 ccm Wasserstoff ergeben, der als Palladiumwasserstoff im Hydrosol vorhanden sein muß.

Versuch VII. Während bei den bisher beschriebenen Versuchen sich die Absorption in der behufs Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche annähernd horizontal gelegten Bürette vollzog und Bewegung der Flüssigkeit nur bei den zeitweiligen Ablesungen des Gasvolumens infolge Aufrichtens der Bürette stattfand, haben wir in diesem Versuche den Einfluß einer durch Schütteln der kolloidalen Lösung vergrößerten, absorbierenden Fläche auf die Größe und Geschwindigkeit der Absorption kennen zu lernen gesucht. Es ließ sich hierbei eine erhebliche Beschleunigung des Vorgangs erwarten. Wir bedienen uns dazu folgenden, einfachen Apparats:

Er besitzt eine den Kondensations- resp. Trockenröhren (Liebig'sche Ente) ähnliche Form (s. Fig. 1). Die seitlich angesetzten Röhren tragen gasdicht eingeschlifene Hähne und endigen capillar. Der Apparat, den wir der Kürze halber als »Schüttelrohr« bezeichnen, ist an einem Stativring aufgehängt, an diesem mittels Bindfaden locker befestigt und steht mittels eines gasdichten Kautschukschlauchs in Verbindung mit der Gasbürette. Die Aufhängung ist derart, daß sie eine schaukelnde Bewegung der Schüttelröhre und dadurch auch ein heftiges Durcheinanderschütteln der darin befindlichen Flüssigkeit (Hydrosol) ermöglicht. Das Schaukeln des Schüttelrohrs geschah mittels eines, durch eine Wasserturbine in Drehung versetzten Rades, das an seiner Peripherie ein Wattebüschchen trug. Das Rad wurde seitlich so nahe an das Schüttelrohr gestellt, daß dieses bei jeder Umdrehung des Rades durch den Wattedropf einen Stoß erhielt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rades ließ sich leicht so einstellen; daß ein regelmäßiges und ununterbrochenes Schaukeln der Schüttelröhre zustande kam. Für den Versuch wurden das Schüttelrohr und [die damit verbundene Gasbürette in folgender Weise mit Wasserstoff und der kolloidalen Palladiumlösung gefüllt: Die Schüttelröhre füllten wir mit Wasser, verbanden sie dann mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat, verdrängten das Wasser durch Wasserstoff und leiteten dann noch einige Zeit das Gas hindurch, worauf beide Hähne der Röhre geschlossen wurden.



Figur 1.

Um die Gasbürette ohne Zutritt von Luft mit dem Schüttelrohr zu verbinden, wurde das außerhalb des Hahnes befindliche Ende derselben mittels Capillarpipette mit Wasser gefüllt, der Verbindungsschlauch an der Gasbürette befestigt, durch Heben des Niveaurohrs das Quecksilber so weit in der Bürette hinaufgedrängt, bis es aus dem Schlauch austrat, der Hahn der Bürette geschlossen und der Schlauch rasch über das mit Wasser gefüllte capillare Ende der Schüttelröhre gezogen. Dann wurden alle Hähne geöffnet und so aus dem Kippischen Apparat durch das Schüttelrohr eine hinreichende Menge Wasserstoff in die Bürette geleitet. Nach Schließen des Hahnes an der mit dem Kippischen Apparat verbundenen seitlichen Röhre des Schüttelapparates wurde die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat entfernt und das Gasvolumen in der Bürette abgelesen.

Um die Gasbürette ohne Zutritt von Luft mit dem Schüttelrohr zu verbinden, wurde das außerhalb des Hahnes befindliche Ende derselben mittels Capillarpipette mit Wasser gefüllt, der Verbindungsschlauch an der Gasbürette befestigt, durch Heben des Niveaurohrs das Quecksilber so weit in der Bürette hinaufgedrängt, bis es aus dem Schlauch austrat, der Hahn der Bürette geschlossen und der Schlauch rasch über das mit Wasser gefüllte capillare Ende der Schüttelröhre gezogen. Dann wurden alle Hähne geöffnet und so aus dem Kippischen Apparat durch das Schüttelrohr eine hinreichende Menge Wasserstoff in die Bürette geleitet. Nach Schließen des Hahnes an der mit dem Kippischen Apparat verbundenen seitlichen Röhre des Schüttelapparates wurde die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat entfernt und das Gasvolumen in der Bürette abgelesen.

Das Einsaugen der abgemessenen kolloidalen Palladiumlösung geschah durch entsprechendes Senken des Niveauröhres mittels eines auf das offene Ende der Schüttelröhre aufgesetzten Trichters unter den vor Versuch I angegebenen Vorsichtsmaßregeln, um den Zutritt von Luft auszuschließen. Die Volumenzunahme durch das eingetretene Hydrosol ist bei den Ablesungen in der Gasbürette zu berücksichtigen. Die Wasserstoffabsorption beginnt sofort mit dem Eintritt der Palladiumlösung in die Schüttelröhre. Wenn Lösung und Spülwasser sich im Schüttelrohr befinden, wird der Hahn geschlossen, der Trichter entfernt, das Gasvolumen wieder abgelesen und der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt.

In Anwendung kamen 23 ccm einer wäßrigen Lösung desselben Präparats wie bei Versuch VI (44.25 % Pd), dessen Menge 0.339 g = 0.15 g Pd betrug. Das Volumen des Wasserstoffs in der Gasbürette war 78 ccm (16.5°, 737 mm) = 69.9 ccm (0°, 760 mm).

Da die absorbierte Wasserstoffmenge das in der Gasbürette befindliche Volumen nicht überstieg, so brauchte die in der Schüttelröhre befindliche Wasserstoffmenge nicht berücksichtigt zu werden.

Die Absorption verlief wie folgt:

Zeit in Minuten:	3	4	5	6	7	9	12
Absorb. H in ccm:	3.6	11.4	14.2	17.2	22.6	24.6	30
Zeit in Minuten:	14	17	25	40	65	240	2400.
Absorb. H in ccm:	31.2	32.8	33.6	34.8	36	38.2	46.6.

Nicht absorbierter H in der Bürette = 31.4 ccm (13°, 740.5 mm) = 28.67 ccm (0°, 760 mm).

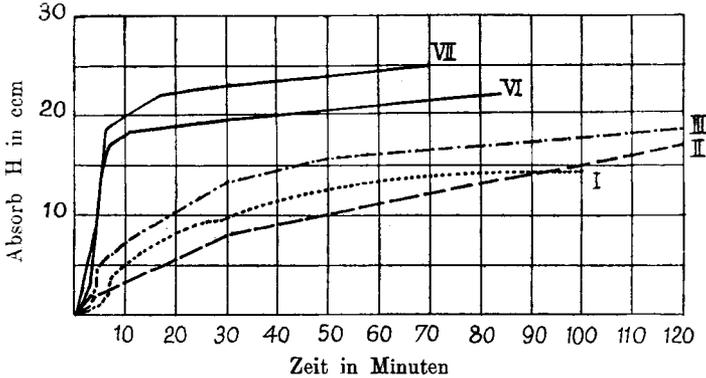
Es sind somit 41.23 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) von der Palladiumlösung aufgenommen worden. Nimmt man, wie bei Versuch VI, den Sauerstoffgehalt des Präparats schätzungsweise zu 4 % an, so würden nach Abzug des zur Wasserbildung verbrauchten und im Wasser gelösten Wasserstoffs (0.27 + 8.4 + 0.44 = 9.11 ccm) 32.12 ccm Wasserstoff übrig bleiben, die als Palladiumwasserstoffhydrosol fixiert worden sind.

Die vorstehend beschriebenen Versuche ergeben, daß das Absorptionsvermögen der kolloidalen Palladiumpräparate in Lösung, auf gleiche Mengen Pd bezogen, erhebliche Unterschiede zeigt, was besonders bei dem letzten Präparat (VI und VII) im Vergleich zu den drei anderen hervortritt, und daß die flüssigen Hydrosole weit mehr Wasserstoff aufzunehmen vermögen wie Palladiummetall, selbst in der feinen Verteilung des Pd-Mohrs.

In der graphischen Darstellung (Fig. 2) der Größe und Geschwindigkeit der Gasabsorption (bis 120 Minuten) treten diese Unterschiede besonders deutlich hervor. Zu bemerken ist, daß in der Figur die Volumina des absorbierten Wasserstoffs nicht auf Normalvolumen reduziert, sondern die direkt abgelesenen Werte eingetragen worden sind.

In der Abbildung sind die Kurven der Versuche I (Präparat 59.6 % Pd), II (Präparat 52.89 %), III (Präparat 65 %) und VI und

VII (Präparat 44.25 %) dargestellt. Bei den Versuchen III und VII, die zum Unterschied von den drei anderen mit 0.05 bzw. 0.15 g Pd ausgeführt wurden, sind die Gasvolumina, um vergleichbare Kurven zu haben, ebenfalls auf 0.1 g Pd umgerechnet worden. Besonders auffallend tritt in der Figur die starke Gasabsorption des 4. Präparats (VI und VII) in den ersten 10 Minuten der Versuche hervor.



Figur 2.

Da nach den Versuchen von Paal und Amberger (l. c.) das feste Palladiumwasserstoff-Hydrosol beim Erhitzen bis ca. 140° den absorbierten Wasserstoff größtenteils wieder abgibt, so erwarteten wir auf diesem Wege auch den in den flüssigen Palladiumwasserstoff-Hydrosolen vorhandenen Wasserstoff bestimmen zu können. Die Versuchsanordnung war folgende:

Ein weithalsiges Kölbchen war mit einem dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen, durch dessen erste Bohrung ein bis an den Boden des Kölbchens reichendes Gasleitungsrohr gesteckt war, das mit einem Kippischen CO_2 -Entwicklungsapparat und 2 Waschflaschen in Verbindung stand. Durch die 2. Bohrung führten wir ein kurzes, gerades Glasrohr ein, dessen oberes Ende einen mit Klemmschraube verschließbaren, kurzen Kautschukschlauch trug. Das untere Ende des Rohrs reichte ca. 3 cm in den Kolbenhals hinein. Dieses Rohr diente zur Einführung des flüssigen Hydrosols aus der Gasbürette. In die 3. Bohrung wurde ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesetzt, dessen eines Ende nur wenig in den Kolbenhals hineinragte. Mittels des anderen Endes war mit dem ersten Kölbchen ein zweites mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossenes Kölbchen verbunden. Durch die 2. Bohrung ging ein knieförmig nach abwärts gebogenes Glasrohr, welches das 2. Kölbchen mit einem mit Kalilauge beschickten Schiffschenschen Azotometer verband.

Nachdem durch längeres Durchleiten von Kohlendioxyd die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt war, wurde aus der Gasbürette, in der das

Palladiumhydrosol mit Wasserstoff gesättigt worden war, letzterer durch Heben des Niveaurohrs vollständig entfernt und dann mittels Glascapillare die Verbindung der Gasbürette mit dem Zuführungsrohr des 1. Kölbchens unter den schon angegebenen Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung des Luftzutritts (Füllen der Capillaren und Schlauchenden mit Wasser) hergestellt. Dann öffnete man den oberen Hahn der Bürette und die Klemmschraube am Schlauch des Zuführungsrohrs und drückte durch Heben des Niveaurohres die Palladiumlösung aus der Bürette in das Kölbchen hinüber.

Hierauf wurde der Schlauch des Zuführungsrohrs wieder abgeklemmt, die Bürette entfernt und das Kölbchen mit dem Hydrosol in einem Paraffinbad unter langsamem Durchleiten von Kohlensäure allmählich erwärmt. Schon bei 40—50° treten Wasserstoffbläschen im Azotometer auf, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt. Wir erhitzen schließlich das Paraffinbad auf 135—140°. Wenn das Gasvolumen im Azotometer konstant blieb, wurde der Versuch abgebrochen.

Das 2. Kölbchen wurde zur Kondensation des überdestillierenden Wassers mit kaltem Wasser gekühlt. Daß das im Azotometer angesammelte Gas tatsächlich aus Wasserstoff bestand, haben wir gasanalytisch festgestellt.

Auf die vorbeschriebene Weise haben wir den Wasserstoffgehalt in den flüssigen Hydrosolen der Versuche II und IV zu bestimmen gesucht. Bei Versuch II hätten 10.8 ccm Wasserstoff frei werden sollen. In Wirklichkeit fanden wir nur 4.6 ccm H. In Versuch IV wurden statt 12.77 ccm bloß 2.94 ccm Wasserstoff regeneriert.

Da eine Reduktion der organischen Komponente durch den von den Pd-Hydrosolen absorbierten Wasserstoff auf Grund des Versuchs V keine Wahrscheinlichkeit besitzt und auch nach den von Paal und Amberger beim Palladiumwasserstoffscharz (l. c.) gemachten Erfahrungen nicht anzunehmen ist, daß bei der Temperatur von 130—140° der größte Teil des absorbierten Wasserstoffs vom Palladium noch zurückgehalten werde, so können wir vorläufig keine Erklärung für den »verlorenen« Wasserstoff geben.

In der folgenden Tabelle (S. 817) haben wir alle Versuchsergebnisse zusammengestellt:

Die in der 7. Vertikalreihe verzeichneten Zahlen, die sich auf die in der 6. Reihe berechneten Werte beziehen, zeigen deutlich die erhöhte Absorptionsfähigkeit unserer flüssigen Hydrosole im Vergleich zu der des Palladiummohrs (l. c.) und noch mehr zu jener der festen Palladiumhydrosole. Ganz auffallend hoch ist dieses Verhältnis bei dem Präparat mit 44.25 % Pd (Versuch VI und VII), das fast das 3000-fache seines Volumens an Wasserstoff zu fixieren vermag.

Das erhöhte Absorptionsvermögen der flüssigen Pd-Hydrosole ist jedenfalls auf die durch die außerordentlich feine Verteilung bedingte Vergrößerung der absorbierenden Flächen zurückzuführen.

Nr. des Versuches	Präparat	Gewicht der angewandten Substanz		Gesamtmenge des adsorbierten Wasserstoffs (0°, 760 mm)	Als Palladiumwasserstoff vorhandener Wasserstoff (0°, 760 mm)	Volumina Wasserstoff auf 1 Vol. Palladium	Atomverhältnis Pd : H	Regenerierter Wasserstoff	Volumina Wasserstoff auf 1 Vol. Palladium
		% Pd	g						
I	59.6	0.18	0.107	12.76	8.4	926 : 1	1 : 0.75	—	—
II	52.89	0.188	0.0996	14.68	10.8	1282 : 1	1 : 1.04	4.6	546 : 1
III	65.0	0.076	0.05	8.05	6.31	1489 : 1	1 : 1.2	—	—
IV	65.0	0.1538	0.1	15.36	12.17	1437 : 1	1 : 1.15	2.94	347 : 1
V	65.0	0.076 + 0.1 protalb. Na	0.05	8.37	6.74	1589 : 1	1 : 1.28	—	—
VI	44.25	0.226	0.1	31.61	25	2952 : 1	1 : 2.4	—	—
VII	44.25	0.339	0.15	41.23	32	2519 : 2	1 : 2.04	—	—

Man könnte den Einwurf machen, daß die gesteigerte Absorptionsfähigkeit unserer Hydrosole für Wasserstoff durch den an den Wandungen der Büretten adsorbierten Luftsauerstoff bedingt sei, der durch den Palladiumwasserstoff in Wasser übergeführt werde. Indessen können die an den Glasoberflächen unserer Apparate festhaftenden Sauerstoffmengen unmöglich so bedeutend sein, daß sich dadurch die enorm hohen Mengen der Versuche VI und VII erklären ließen. Wäre obiger Einwurf begründet, dann hätte bei Versuch VII viel mehr Wasserstoff adsorbiert werden müssen (auf gleiche Mengen Pd bezogen) wie in VI, da ersterer Versuch in der Schüttelröhre, letzterer in der Gasbürette stattfand und bei jenem die in Betracht kommenden, Sauerstoff adsorbierenden Glasflächen viel größer sind wie bei diesem. Tatsächlich wurde aber bei VII, auf gleiche Mengen Pd bezogen, weniger Wasserstoff adsorbiert wie im vorhergehenden Versuch.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.