

333. C. Paal und Wilhelm Hartmann: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. VII. Die Reduktion des Äthylens.

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

(Eingegangen am 8. Juni 1909.)

In der 3. und 4. Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns in Gemeinschaft mit J. Gerum und K. Roth über die Reduktion ungesättigter Säuren mit .C:C.-Bindung berichtet. Die Hydrogenisation geschah durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart des nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellten kolloidalen Palladiums und verlief bei den untersuchten ungesättigten Säuren bzw. deren Alkalisalzen glatt und vollständig. Im Anschlusse an diese Versuche haben wir nun auch den einfachsten Kohlenwasserstoff mit Kohlenstoffdoppelbindung — das Äthylen — der katalytischen Reduktion unterworfen. Schon vor 35 Jahren hat M. P. de Wilde³⁾ gezeigt, daß ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äthan übergeht. In der Folge wurde dieses Verhalten von Lunge und Harbeck⁴⁾ näher studiert und nachgewiesen, daß Äthylen, mit überschüssigem Wasserstoff gemischt und mehrmals durch eine mit Platinmohr beschickte Capillare geleitet, schon bei Zimmertemperatur vollständig zu Äthan reduziert wird. Fein verteiltes Nickel ist nach Sabatier und Sendereus⁵⁾ ebenfalls befähigt, ein Gemisch gleicher Volumina Äthylen und Wasserstoff in Äthan überzuführen, doch bedarf es hierzu einer Temperatur von ungefähr 150°.

Auf Grund der vorerwähnten katalytischen Wirkung des Platinmohrs war anzunehmen, daß auch flüssiges Palladiumhydrosol in gleichem Sinne wirken würde.

Unsere nachfolgend zu beschreibenden Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Werden gleiche Volumina Äthylen und Wasserstoff in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette mit einer wäßrigen Lösung des Paal-Ambergerschen kolloidalen Palladiums zusammengebracht, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Volumverminderung ein, und der Prozeß ist beendet, wenn das

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2273, 2282 [1908].

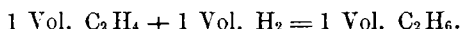
²⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].

³⁾ Diese Berichte **7**, 352 [1874].

⁴⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **16**, 26 [1898].

⁵⁾ Chem. Zentralbl. **1897**, II, 257; Compt. rend. **124**, 1358.

ursprüngliche Gasvolumen auf die Hälfte zurückgegangen ist, entsprechend der Gleichung:



Die an der Bürette abgelesene Volumabnahme ist gleich der Menge des entstandenen Äthans. Noch rascher geht die Äthanbildung in dem schon in früheren Mitteilungen beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr« vor sich.

Die Hydrogenisation des Äthylens vollzieht sich im flüssigen Palladiumhydrosol, welches in Gegenwart von Wasserstoff in Palladiumwasserstoffhydrosol¹⁾ übergeht, das seinen Wasserstoff auf das in der wäßrigen Flüssigkeit gelöste Äthylen überträgt. Der Prozeß geht solange fort, als noch Äthylen und Wasserstoff im Gasgemisch vorhanden sind.

Als Wasserstoff-Überträger diente uns ein nach Paal und Amberger dargestelltes Präparat von kolloidalem Palladium, das in trockenem Zustande 67,0% Pd enthielt. Das für die Versuche verwendete Äthylen stellten wir uns aus Alkohol und Schwefelsäure dar. Das entwickelte Gas wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nachdem die Luft aus dem Apparat soweit als möglich verdrängt war, wurde das Gas in mit Wasser gefüllte, mit Zu- und Ableitungsrohr versehene Glaskolben geleitet und das Einleiten längere Zeit fortgesetzt. Die verschlossenen Kolben bewahrten wir dann mit der Mündung unter Wasser auf.

Das Gas wurde vor Beginn der Versuche auf seinen Äthylengehalt untersucht, indem wir es in einer Gaspipette durch Bromwasser absorbieren ließen.

50,5 ccm Gas (16°, 742 mm) hinterließen nach der Absorption 1 ccm unabsorbiertes Gas = 1,98% Beimengungen. Das Gas enthielt demnach rund 98 Vol.-Prozent Äthylen.

I. Versuch. In eine mit Quecksilber gefüllte Gasbürette leiteten wir 25 ccm Äthylen ein. Hierauf wurde eine Lösung von 0,0746 g kolloidalem Palladium (= 0,05 g Pd) in 10 ccm Wasser unter Vermeidung des Luftzutritts in die Bürette eingesaugt. Da Äthylen in Wasser und wäßrigen Lösungen nicht unbedeutend löslich ist (100 Vol. Wasser lösen bei 9° 18,8 Vol. Äthylen), so fand innerhalb 10–12 Minuten eine Volumabnahme des Gases von 25 ccm auf 23,8 ccm statt. Nun ließen wir 25 ccm reinen Wasserstoff in die Bürette eintreten, worauf sogleich die Hydrogenisation des Äthylens zu Äthan begann. Um die adsorbierende Oberfläche der Palladiumlösung zu vergrößern, wurde die Bürette annähernd horizontal gelegt und während der ersten zehn Minuten mit der Hand geschüttelt.

Die an der Bürette von Zeit zu Zeit abgelesene Volumabnahme entspricht den in den betreffenden Zeitabschnitten entstandenen Äthanmengen:

¹⁾ Paal und Gerum, diese Berichte **41**, 805 [1908].

Zeit in Minuten	2	4	8	10	14	45	70
Adsorb. H = Äthan in ccm	2.4	6.4	13.4	17.2	19.6	24	24.4.

Nach Verlauf von 70 Minuten blieb das Gasvolumen konstant. Die Volumabnahme entspricht genau der angewandten Äthylenmenge. Denn 25 ccm unseres 98-prozentigen Äthylens enthalten 24.5 ccm reines C_2H_4 . Das entstandene Äthan ist in Wasser weniger löslich wie Äthylen, daher ist der größere Teil des zu Beginn des Versuchs im Hydrosol gelösten Gases als Äthan wieder aus der Flüssigkeit ausgetreten. Da sich während des Versuchs Temperatur und Barometerstand nicht geändert hatten (9° , 741 mm), so entspricht die am Ende des Versuchs abgelesene Volumabnahme von 24.4 ccm fast genau der Äthanmenge, welche aus dem vorhandenen Äthylen = 24.5 ccm nach der Theorie entstehen konnte.

II. Der Versuch wurde in einem mit Gasbürette verbundenen Schüttelrohr¹⁾ ausgeführt. Die Dimensionen des letzteren waren so gewählt, daß nach beendeter Reduktion, d. h. wenn das ursprüngliche Volumen des Gasgemisches auf die Hälfte zurückgegangen war, die Ablesung des Gasvolumens noch in der Gasbürette erfolgen konnte. Der mittels Quecksilber gemessene Inhalt des Schüttelrohrs betrug 79 ccm. Für den Versuch dienten 150 ccm einer Mischung gleicher Raumteile Äthylen und Wasserstoff (17° , 743 mm). Das Schüttelrohr wurde mit Wasser, durch welches vorher kurze Zeit Äthylen hindurchgeleitet worden war, gefüllt und dann das Wasser durch das Gasgemisch ersetzt. Wenn alles Wasser verdrängt war, wurden die Hähne des Schüttelrohrs geschlossen.

Den Rest des Gasgemisches ließen wir in eine mit Quecksilber gefüllte Gasbürette übertreten, die dann unter Vermeidung des Luftzutritts mit dem Schüttelrohr verbunden wurde. Das Volumen des Gasgemisches in der Bürette betrug 71 ccm. Als Katalysator verwendeten wir 0.0746 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in die Schüttelröhre eingesaugt. Hierdurch verminderte sich das Volumen des Gasgemisches im Schüttelrohr um die Menge des eingesaugten Hydrosols, während es sich in der Bürette um den gleichen Betrag erhöhte, demnach 81 ccm betrug. Die Hydrogenisation des Äthylens setzte sofort nach Zutritt des Palladiumhydrosols ein. Der absorbierte Wasserstoff, dessen Menge gleich der des entstandenen Äthans ist, wurde von Zeit zu Zeit an der Gasbürette abgelesen.

Zeit in Minuten	1	2	4	5	6	119	179	189	214	219	224
Adsorb. H = Äthan in ccm	2	2.8	4	6	10.4	37	46.2	49	52.8	54.7	57.4
Zeit in Minuten	229	234	239	244	249	254	264	274	279	289	314
Adsorb. H = Äthan in ccm	59.2	64.1	66	67.8	69	69.7	71.6	73	73.3	73.4	73.6

Während des Versuchs war das Schüttelrohr zwischen der 5. und 6. Minute $\frac{1}{2}$ Minute in Bewegung gesetzt worden, was eine vermehrte H-Adsorption resp. Äthanbildung zur Folge hatte. Dann blieb der Apparat bis zur

¹⁾ Diese Berichte 41, 813 [1908].

214. Minute in Ruhe. Von da ab bis zum Schluß des Versuchs wurde stetig geschüttelt¹⁾. Nach der 314. Minute blieb das Gasvolumen konstant. Da sich während des Versuchs Temperatur und Luftdruck nicht geändert hatten, so entsprechen die 73.6 ccm adsorbierten Wasserstoffs ebensoviel Äthan. Da unser Äthylen 2 Vol.-Prozent fremde Gase enthielt, so sind in den angewandten 75 ccm des Gases 73.5 ccm reines Äthylen enthalten, die bei vollständiger Hydrogenisation ebensoviel Wasserstoff verbrauchen mußten. Gefunden wurden 73.6 ccm Wasserstoff bezw. Äthan.

Auf Normalvolumina reduziert, ergeben sich folgende Werte:

Angewendet 150 ccm Gasgemisch (17°, 743 mm) = 135 ccm (0°, 760 mm),
davon 67.5 ccm Äthylen abzüglich 2% fremde Gase = 1.35 ccm. Reines
Äthylen, bezw. bei vollständiger Hydrogenisation Äthan, = 66.15 ccm.

Anfangsvol. in der Gasbürette 81 ccm (17°, 743 mm) = 73 ccm (Norm.-Vol.)
Endvol. » » » 74 » (17°, 743 ») = 6.7 » »

Differenz 66.3 ccm

Hiervon ist in Abzug zu bringen die Menge des in 10 ccm Hydrosol gelösten Äthans = 0.4 ccm.

Demnach sind 65.9 ccm Äthan entstanden, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 66.15 ccm.

III. Der Versuch wurde wie der vorhergehende in demselben Apparat ausgeführt. Die aus gleichen Volumen Äthylen und Wasserstoff bestehende Gasmenge betrug wieder 150 ccm (14°, 729 mm). Als Katalysator diente die in Versuch II verwendete Palladiumlösung, nachdem sie 2 Tage an der Luft gestanden hatte. Ihr Volumen betrug nun 14.2 ccm, weil, um Verlust an Palladium zu vermeiden, beim Ausgießen aus dem Schüttelrohr nach Beendigung des II. Versuchs mit etwas Wasser nachgespült worden war. Schüttelrohr und Gasbürette wurden in der vorstehend beschriebenen Art mit dem Gasgemisch gefüllt und dann die Palladiumlösung in ersteres eingesaugt. Das Gasvolumen im Schüttelrohr betrug nun 64.8 ccm, in der Bürette 85.6 ccm (14°, 729 mm).

Zeit in Minuten . . .	2	4	7	11	16	23	23	33	38	43	55	63
Adsorb. H = Äthan in ccm	0.6	5.2	10.7	17	22.6	30	34	37.2	40.2	44.1	51.4	54

Von der 2. Minute an wurde das Schüttelrohr in Bewegung gesetzt, nach der 63. Minute blieb der Apparat in Ruhe und 14½ Stunden (über Nacht) sich selbst überlassen. Während dieser Zeit hatte noch eine Volumabnahme, die aber nur 6 ccm betrug, stattgefunden. Es wurde dann geschüttelt bis zur Volumkonstanz, welche nach einer weiteren Volumabnahme um 13 ccm eintrat. Im ganzen betrug die Volumabnahme 73 ccm (unkorr.)

Nach der Reduktion auf Normalvolumina ergab sich folgendes Resultat:

Anfangsvolumen . . .	150.4 ccm	(14°, 729 mm)	=	134.7 ccm	(0°, 760 mm)
Anfangsvol. in der Gasbürette	85.6 »	(14°, 729 »)	=	76.7 »	(0°, 760 »)
Endvol. » » »	12.8 »	(16°, 726 »)	=	11.3 »	(0°, 760 »)

Differenz 65.4 ccm

¹⁾ Diese Berichte 42, 1543 [1909].

Das angewandte Gasmisch enthält 67.35 ccm (Norm.-Vol.) 98-prozentiges Äthylen = 66 ccm reines Gas.

Zieht man die Löslichkeit des Äthans im flüssigen Hydrosol in Rechnung, die für 14 ccm Lösung ca. 0.6 ccm beträgt, so ergeben sich $66 - 0.6 = 65.4$ ccm. Dieser berechnete Wert stimmt mit dem beobachteten genau überein. Die Hydrogenisation des Äthylens zu Äthan ist also auch bei diesem Versuch quantitativ verlaufen.

IV. Um zu prüfen, ob die Wirksamkeit des für die Versuche II und III verwendeten flüssigen Palladiumhydrosols bei längerem Stehen an der Luft eine Veränderung erfährt, wurde ein weiterer Versuch mit diesem Hydrosol ausgeführt, nachdem es nach Versuch III aus dem Schüttelrohr entfernt und 17 Tage im locker verschlossenen Proberöhrchen aufbewahrt worden war. Das Volumen der Palladiumlösung betrug nun 15 ccm.

Der Inhalt der für diesen Versuch benutzten Schüttelröhre war 89 ccm.

Schüttelrohr und Gasbürette wurden mit 162.4 ccm des Gemisches aus gleichen Raumteilen Äthylen und Wasserstoff gefüllt. Nach dem Einsaugen des Palladiumhydrosols enthielt das Schüttelrohr 74 ccm, die Gasbürette 88.4 ccm des Gasmisches.

Die Adsorption des Wasserstoffs bzw. die Äthanbildung verlief in folgender Art:

Zeit in Minuten	5	11	41	66	121
Adsorb. H = Äthan in ccm	3.8	9	24.2	34	49.6

Von der 2. Minute ab wurde geschüttelt. Nach der 121. Minute blieb der Apparat in Ruhe. Am anderen Morgen waren im ganzen 73 ccm Wasserstoff (unkorr.) verschwunden. Dann wurde weiter geschüttelt, bis nach 5 Stunden das Gasvolumen in der Bürette nach Adsorption von 78.3 ccm Wasserstoff (unkorr.) konstant blieb.

Angewendet wurden:

162.4 ccm Gasmisch	(11.5°, 736 mm) =	148.8 ccm (0°, 760 mm)
Anfangsvol. in der Gasbürette	88.4 ccm (11.5°, 736 »)	= 81.0 » (0°, 760 »)
Endvol. » » »	10.1 » (14°, 733 »)	= 9.1 » (0°, 760 »)

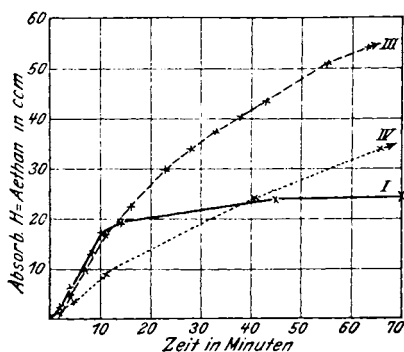
Differenz 71.9 ccm

148.8 ccm Gasmisch enthalten 74.4 ccm 98-prozentiges Äthylen (0°, 760 mm) = 72.9 ccm reines Äthylen bzw. Äthan.

Die Löslichkeit des Äthans in 15 ccm der Palladiumlösung beträgt 0.65 ccm. Nach Abrechnung derselben ergibt sich die Volumabnahme $72.9 - 0.65 = 72.25$ ccm. In befriedigender Übereinstimmung damit wurde eine Volumabnahme von 71.9 ccm beobachtet.

Die Abbildung auf S. 2244 gibt den Verlauf der Äthanbildung während der ersten 60—70 Minuten bei den Versuchen I, III und IV in Gestalt von Kurven wieder. In Versuch I zeigt sich deutlich der

Einfluß des Schüttelns während der ersten 10 Minuten auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der steil ansteigenden und sich dann im Ruhezustande rasch verflachenden



kurve. In Versuch III wurde von der 2. bis zur 63. Minute geschüttelt. Die Kurve steigt vom Beginn des Schüttelns ab ebenfalls steil an, um sich nur ganz allmählich zu verflachen. Bei Versuch IV wurde ebenfalls von der 2. Minute ab beständig geschüttelt. Hier zeigt sich deutlich der Einfluß des Alterns der kolloidalen Palladiumlösung welche, zum 3. Male benutzt

und zwischen Versuch III und IV 17 Tage sich selbst überlassen, im letzten Versuche eine weit schwächerere katalytische Wirkung wie im vorhergehenden zeigte. Ein Einfluß der Verdünnung des Hydrosols auf die Wirksamkeit kann bei einem Vergleich der beiden letzten Versuche nicht in Betracht kommen, da das Volumen der Palladiumlösung beim dritten Versuch 14.2 cc m, beim vierten 15 cc m betrug, also keinen nennenswerten Unterschied aufwies.

334. L. Tschugaeff: Über anomale Rotationsdispersion.

[Vorläufige Mitteil. a. d. Chem. Labor. d. Kaiserl. Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Bekanntlich zeichnen sich einige optisch-aktive Substanzen durch anomalen Verlauf der Dispersionskurve¹⁾ aus, indem die Werte des Drehungsvermögens statt mit abnehmender Wellenlänge des zur Messung gebrauchten Lichts stetig zuzunehmen, zunächst bis zu einem Maximum ansteigen und dann allmählich zurückgehen.

Diese Erscheinung, welche zuerst von Biot²⁾ entdeckt worden, tritt verhältnismäßig selten, und zwar auch bei farblosen Substanzen

¹⁾ Vergl. H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1898, S. 135 u. ff.

²⁾ Vergl. bei H. Landolt, a. a. O.