

Ausgangskörpers in Benzol mit Salzsäuregas in tiefblauen, klumpig zusammenhängenden Krystallen ausscheidet. In der von diesem Körper abfiltrierten Lösung konnte in keinem Falle ein weiteres Chlorderivat aufgefunden werden. Wir erhielten daraus immer nur einen gewissen Teil an unveränderter Muttersubstanz zurück.

Daß wir es in der mit Salzsäure gewonnenen Verbindung mit einem Additionsprodukt, höchstwahrscheinlich einem Oxoniumsalz, zu tun haben, geht daraus hervor, daß der neue Körper seine dunkelblaue Farbe bei Berührung mit Wasser sofort verliert und in eine weiße, flockige Substanz übergeht, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 115—116° schmilzt, also mit der Ausgangssubstanz nicht identisch ist. — Sie zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvolle blaue Färbung.

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

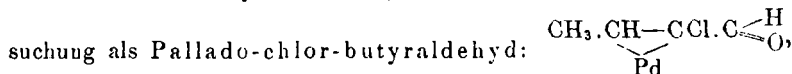
Kolozsvár, September 1910.

### 431. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium.

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

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Palladochlorid erhielt Makowka<sup>1)</sup> einen als Palladium-acetylen bezeichneten Niederschlag  $C_4H_5OClPd$ , der jedoch, wie schon aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, keineswegs eine einfache Vereinigung des Palladiums mit Acetylen darstellt, sondern nach Makowkas Untersuchung als Pallado-chlor-butyraldehyd:



aufzufassen ist.

Über das Verhalten des elementaren Palladiums gegen Acetylen ist dagegen unseres Wissens nichts bekannt. Als wir im Anschluß an verschiedene, zum Teil schon mitgeteilte Versuche über die Hydrogenisation ungesättigter, organischer Verbindungen<sup>2)</sup> mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff auch das Acetylen der katalytischen Reduktion unterwarfen, worüber später berichtet werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 824 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 1406 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273, 2282 [1908]; **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 [1909]; **43**, 243 [1910].

soll, beobachteten wir, daß das nach Paal und Amberger<sup>1)</sup> dargestellte kolloidale Palladium als flüssiges Hydrosol große Mengen von Acetylen aufzunehmen vermag. Die Adsorptionsfähigkeit des kolloidalen Palladiums für Acetylen übertrifft sogar noch beträchtlich das von Paal und Gerum<sup>2)</sup> bestimmte Aufnahmevermögen dieses Metalls im Hydrosol-Zustand für Wasserstoff.

Die Versuche zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der flüssigen Palladiumhydrosole für Acetylen geschah in derselben Art, wie von Paal und Gerum die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladiumhydrosol ermittelt worden war (loc. cit.).

Wie der Wasserstoff, so wird auch das Acetylen vom Palladiumhydrosol anfangs rasch adsorbiert. Während aber die Löslichkeit des ersteren Gases in Wasser und wäßrigen Lösungen so gering ist, daß sie keinen nennenswerten Einfluß auf den Gang der Adsorption auszuüben vermag, wird das Acetylen nicht nur vom Palladium adsorbiert, sondern auch von dem als Lösungsmittel für das Kolloid dienenden Wasser reichlich gelöst. Bei Zimmertemperatur (15—20°) löst reines Wasser ein ihm gleiches Volumen Acetylen. Wir haben bei unseren Bestimmungen von der Gesamtmenge des vom Palladiumhydrosol aufgenommenen Acetylene einen dem Volumen der angewandten Palladiumlösung gleichen Betrag in Abzug gebracht und nur den Rest als vom Palladium adsorbiert angesehen. Da aber bekanntlich wäßrige Lösungen, sofern die darin gelösten Substanzen gegen das zu lösende Gas chemisch indifferent sind, in der Regel ein geringeres Lösungsvermögen zeigen als reines Wasser, und da bei unseren Versuchen die Adsorptionsverbindung des kolloidalen Palladiums mit protalbinsaurem Natrium (loc. cit.) verwendet wurde, so werden die damit hergestellten wäßrigen Lösungen voraussichtlich weniger Acetylen lösen als die gleiche Menge reines Wasser. Die von uns ermittelten Werte für das Adsorptionsvermögen des kolloidalen Palladiums gegen Acetylen sind daher sicher eher zu niedrig als zu hoch. Genauere Werte werden sich erzielen lassen, wenn die Löslichkeit des Acetylene in wäßrigen Lösungen von protalbinsaurem Natrium in den bei unseren Versuchen angewandten Konzentrationen der flüssigen Palladiumsole bestimmt sein wird, was noch geschehen soll.

Während die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladiumhydrosol nach den Versuchen von Paal und Gerum (loc. cit.) spätestens nach 40 Stunden beendet ist, dauert dieser Vorgang beim Acetylen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 805 [1908].

mehrere Tage. Wenn die Adsorption des Acetylens bei Zimmertemperatur zu Ende ist, werden unter dem Einfluß von Wärme (40—70°) und geringem Druck neue Mengen des Gases von Palladium aufgenommen, die auch nach Herstellung der ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse vom Metall nicht mehr abgegeben werden. Eine Erklärung für dieses auffallende Verhalten fand sich in der Beobachtung, daß das Acetylen vom kolloidalen Palladium nicht nur adsorbiert, sondern zum Teil in flüchtige und nicht flüchtige, flüssige und feste Polymerisations- oder Kondensationsprodukte umgewandelt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich nur langsam und wird offenbar durch Wärme und Druck befördert. Ist ein Teil des adsorbierten Acetylens kondensiert, so werden neue Mengen des Gases wieder vom Metall aufgenommen, bis schließlich ein Endzustand erreicht ist.

Was die vorerwähnten, infolge von Verdichtung des Acetylens auf dem Palladium entstandenen Umwandlungsprodukte betrifft, so konnten sie bis jetzt nur in einer zur Untersuchung ganz unzureichenden Menge teils durch Destillation mit Wasserdampf, teils durch Ausschütteln mit Äther erhalten werden. Ob aus dem adsorbierten Acetylen auch gasförmige Umwandlungsprodukte entstehen, bleibt noch zu untersuchen.

Läßt man die mit Acetylen beladenen Palladiumhydrosole an der Luft stehen, so geben sie, besonders rasch in der Wärme, das adsorbierte, chemisch nicht veränderte Acetylen wieder ab. Werden diese Palladiumsole dann wieder in eine Acetylen-Atmosphäre gebracht, so adsorbieren sie nur mehr wenig Gas. Diese Schwächung des Adsorptionsvermögens der Palladiumsole ist jedenfalls auf die festen, nicht flüchtigen, aus dem adsorbierten Acetylen entstandenen Umwandlungsprodukte zurückzuführen, welche die Palladiumpartikelchen einhüllen. Selbst wenn das mit Acetylen beladene Palladiumsol behufs Entfernung der Acetylen-Kondensationsprodukte erwärmt, mit Äther ausgeschüttelt und dann angesäuert wird, wobei die Adsorptionsverbindung des festen Palladiumsols mit freier Protalbinsäure ausfällt, so zeigt diese Fällung, wenn sie durch etwas Natronlauge enthaltendes Wasser wieder in das flüssige Sol verwandelt wird, für Acetylen nur mehr geringe Adsorptionsfähigkeit.

In Analogie mit dem auf Palladium verdichteten und dadurch reaktionsfähig gewordenen Wasserstoff zeigt auch das adsorbierte Acetylen erhöhte Reaktionsfähigkeit, wie aus der Entstehung der vorerwähnten Umwandlungsprodukte hervorgeht. Ob diese Substanzen ausschließlich durch Polymerisation entstehen, oder ob daran auch das

vorhandene Wasser beteiligt ist, konnte bis jetzt aus Mangel an zur Analyse hinreichenden Mengen dieser Produkte nicht entschieden werden.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es auf diesem Wege gelingen wird, das Acetylen mit anderen reaktionsfähigen Verbindungen zu kondensieren.

### Adsorptionsversuche in der Gasbürette.

I. Dieser und die beiden folgenden Versuche wurden in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette unter Anwendung eines nach Paal-Amberger (l. c.) dargestellten, 53,6 % Palladium enthaltenden Präparats ausgeführt. Vor jedem Versuch wurde die Bürette ein- bis zweimal mit Acetylen ausgespült. Das aus Calciumcarbid entwickelte Acetylen wurde durch Waschen mit einer Schwefelsäure euthaltenden Kupfersulfatlösung gereinigt. Bezüglich der Details der Versuchsausführung verweisen wir auf die schon erwähnte Mitteilung von Paal und Gerum (S. 808).

Die Gasbürette enthielt zu Anfang des Versuchs 30 ccm 96-proz. Acetylen. In die Bürette wurden dann 0.0932 g des kolloidalen Palladiums (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Lösung und Adsorption des Gases begannen schon während des Einsaugens. Die Bürette wurde dann annähernd horizon'al gelegt und geschüttelt, zeitweilig unter Druck. Nach 145 Minuten blieb das Gasvolumen anscheinend konstant.

Bringt man von den angewandten 30 ccm Acetylen 10 ccm für die Löslichkeit des Gases in der wäßrigen Palladiumlösung in Abzug, so bleiben als Anfangsvolum 20 cm Gas (16°, 734 mm) = 17.9 ccm (0°, 760 mm). Das Endvolumen betrug 12.2 ccm = 10.9 ccm (0°, 760 mm). Es wurden somit 7 ccm = 0.0081854 g Acetylen adsorbiert.

II. Angewandt 0.1864 g kolloid. Pd (= 0.1 g Pd<sup>1</sup>), in 10 ccm Wasser gelöst. Die Gasbürette enthielt 40 ccm 97-proz. Acetylen. Von Zeit zu Zeit wurde die Bürette geschüttelt.

Zeit in Minuten . . . . .	1	2	3	4	6	11	18	109
Adsorb. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in ccm <sup>1</sup> ) . .	13.4	17.6	19.4	20.4	21.4	21.8	23.2	25
Zeit in Minuten . . . . .	119	924	1254	1714	2454	2844	3500	
Adsorb. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in ccm <sup>1</sup> ) . .	25.6	29.4	32	33.6	34.2	35.6	36.6	

Nach fast 2 $\frac{1}{2}$ -tägiger Versuchsdauer waren noch 3.4 ccm Gas unabsorbiert. Auf Normalvolumina reduziert, ergeben sich folgende Werte: Anfangsvolum 40 ccm, davon abgezogen 10 ccm in Lösung gegangenes Acetylen = 30 ccm (18°, 734 mm) = 26.52 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 3.4 ccm

<sup>1</sup>) Die einzelnen, in der obigen Zahlenreihe angegebenen Volumina des gelösten und adsorbierten Gases sind in diesem und soweit solche Volumina in den folgenden Versuchen angegeben sind, nicht auf Normalvolumina reduziert. Dies geschieht nur für die Anfangs- und Endvolumina.

(15°, 738 mm) = 3.0 ccm (0°, 760 mm), somit adsorbiert 23.52 ccm Acetylen. Es wurden dann nochmals 15 ccm Acetylen in die Bürette gegeben, worauf innerhalb von weiteren 3 Tagen noch 3 ccm Gas (unkorrig.) verschwanden. Anfangsvolumen 18.4 ccm (17.5°, 738 mm) = 16.46 ccm (Norm.-Vol.). Endvolumen 15.4 ccm (18°, 733 mm) = 13.6 ccm (Norm.-Vol.), somit adsorbiert 2.86 ccm  $C_2H_2$ . In 5½ Tagen sind also von 0.1 g Pd 23.52 + 2.86 = 26.38 ccm = 0.030847 g Acetylen aufgenommen worden.

IIIa. Die unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellten Palladiumpräparate nehmen im Laufe der Zeit sowohl in Lösung als auch in festem Zustande etwas Sauerstoff aus der Luft auf<sup>1)</sup>. Um zu prüfen, ob ein Gehalt des Palladiums an Sauerstoff auf den Gang der Acetylen-Adsorption von Einfluß sei, haben wir das Palladiumhydrosol vor dem Versuch einige Zeit in der Gasbürette mit Wasserstoff behandelt.

0.2796 g kolloid. Pd (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in die Wasserstoff enthaltende Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) eingesaugt. Nach 5 Stunden waren 19.2 ccm Wasserstoff (14°, 739 mm) = 17.1 ccm (Norm.-Vol.) verschwunden, die teils zur Umwandlung des vom Palladium aufgenommenen und des im Lösungsmittel vorhandenen Luftsauerstoffs in Wasser gedient hatten, teils vom Palladium als Palladiumwasserstoff adsorbiert worden waren. Der überschüssige Wasserstoff wurde hierauf aus der Bürette herausgedrückt und, um möglichst auch einen Teil des adsorbierten Wasserstoffs zu entfernen, durch Senken des Niveauröhres in der Bürette Barometerleere hergestellt. Durch viermaliges Evakuieren gelang es, eine kleine Menge des adsorbierten Wasserstoffs — 1.4 ccm (14°, 739 mm) — zu beseitigen. Nun wurden 60 ccm 98-proz. Acetylen eingeführt und die horizontal gelegte Bürette unter zeitweiligem Schütteln 95.5 Stunden sich selbst überlassen.

Anfangsvolumen 60 — 10 = 50 ccm (14°, 737 mm) = 45.4 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 5.4 ccm (18°, 737 mm) = 4.8 ccm (0°, 760 mm). Adsorbiert 40.6 ccm = 0.047475 g Acetylen.

IIIb. Da in der mit dem Acetylen in Berührung gebrachten Palladiumlösung infolge der vorangehenden Behandlung mit Wasserstoff das Metall als Palladiumwasserstoff-Hydrosol vorhanden war, so mußte ein dem Wasserstoffgehalt entsprechender Teil des Acetylens zu Äthylen, teilweise vielleicht auch zu Äthan reduziert worden sein. Da diese Gase sich in Wasser weit weniger als Acetylen lösen, so waren sie hauptsächlich im Gasrest vorhanden. Nachdem dieser entfernt worden war, haben wir nochmals Acetylen eingeführt, um zu prüfen, ob das Palladium schon mit dem Gas gesättigt sei. Tatsächlich fand noch geringe Adsorption statt. Die Einwirkung dauerte 110 Stdn. Anfangsvolumen = 40 ccm (18°, 737 mm) = 35.52 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen = 30.8 ccm (18°, 727 mm) = 27.6 ccm (0°, 760 mm). Es waren somit noch weitere 7.9 ccm, im ganzen also 48.5 ccm = 0.05671 g Acetylen vom Palladium adsorbiert worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 88, 1405 [1905].

Nach beendigtem Versuch wurde die Palladiumacetylenlösung mehrmals mit wenig Äther ausgeschüttelt und der Äther bei Zimmertemperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Menge eines halbfesten, gelblichen, amorphen Rückstandes von eigenartigem, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch. Nach längerem Stehen verschwand der Geruch, der offenbar einem schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Körper angehörte. Der geruchlose, etwas fester gewordene Rückstand löste sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Wasser.

#### Adsorptionsversuche im Schüttelrohr<sup>1)</sup>.

Die Anwendung des »Schüttelrohrs«, das von Paal und Gerum (l. c.) zur Bestimmung des vom Palladium-Sol und -Schwarz adsorbierten Wasserstoffs benutzt worden war und das sich in der Folge auch bei der katalytischen Hydrogenisation organischer Verbindungen bewährte (l. c.), ermöglichte uns, die Adsorption des Acetylen durch Palladiumsol unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Wärmemessend zu verfolgen.

Für die Versuche wurde das Schüttelrohr mit Wasser gefüllt, dieses durch gereinigtes Acetylen verdrängt und dann längere Zeit das Gas durchgeleitet, die beiden Hähne geschlossen und das Rohr mit der Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) verbunden, die ebenfalls gereinigtes Acetylen enthielt. Nachdem der Hahn der Gasbürette und der zu dieser führende Hahn des Schüttelrohres geöffnet worden waren, wurde das Gasvolumen in der Bürette abgelesen, hierauf durch Senken des Niveaurohres ein schwaches Vakuum hergestellt und die Palladiumlösung in das Schüttelrohr eingesaugt. Adsorption und Lösung des Acetylen begannen sofort. Von Zeit zu Zeit wurde die Abnahme des Gases an der Bürette abgelesen. War der Inhalt einer Bürette verbraucht, so wurde eine neue angesetzt. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und beim Schütteln<sup>2)</sup> keine Aufnahme von Gas mehr stattfand, so wurde unter gelindem Druck und Wärme weiter geschüttelt. Das Erwärmen geschah durch eine kleine, unter dem Schüttelrohr aufgestellte Flamme. Die Temperatur betrug höchstens 60–70°.

IVa. Angewandt 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Das Acetylen war 98-prozentig. Lösung und Adsorption gingen anfangs unter Schütteln rasch, allmählich langsamer vor sich, schließlich trat nur unter Einwirkung von Druck und Wärme Adsorption ein.

Zeit in Minuten:	2	4	8	13	20	30	40	100	205.
Acetylen in ccm:	20.8	25.6	29.2	30.6	33.4	35	36.8	38	41.4.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 813 [1908].

<sup>2)</sup> Zum Zweck des Schüttelns war das Rohr mit einer Hegershoff'schen Schüttelvorrichtung verbunden.

Der Versuch dauerte 188 Stunden. Anfangsvolumen  $80 - 10 = 70$  ccm ( $17.5^\circ$ , 739 mm) = 62.65 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm), Endvolumen 3.4 ccm ( $16^\circ$ , 739 mm) = 3.0 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm), somit vom Palladium adsorbiert 59.65 ccm = 0.06973 g Acetylen.

IVb. Nach dem Versuch wurde das Palladiumsol aus dem Schüttelrohr herausgespült, zur Vertreibung des Acetylens und flüchtiger Kondensationsprodukte kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, die ausfallende Adsorptionsverbindung von festem Palladiumsol und freier Protalbinsäure ausgewaschen, in wenig Wasser suspendiert und durch ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge wieder in kolloidale Lösung gebracht. Die auf 10 ccm verdünnte Lösung haben wir dann in der Gasbürette mit Acetylen behandelt, um zu prüfen, ob das Adsorptionsvermögen des Palladiums für das Gas durch den vorhergehenden Versuch irgendwie beeinflußt worden sei.

Nach Abzug von 10 ccm für das in Lösung gegangene Acetylen betrug die Menge des adsorbierten Gases nur 7.32 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm).

Die Adsorptionsfähigkeit des kolloidalen Palladiums war also durch den vorhergehenden Versuch sehr herabgesetzt worden, jedenfalls infolge von Umhüllung der Palladiumpartikelchen durch die aus dem Acetylen entstandenen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukte.

V. Um die Menge der während der Adsorption entstandenen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukte zu bestimmen, haben wir wieder 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd) im Schüttelrohr während 40 Stunden unter zeitweisigem Schütteln und schwachem Druck, aber ohne Anwendung von Wärme, mit Acetylen behandelt.

Die Menge des adsorbierten Acetylens betrug 51.4 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm) = 0.0601 g.

Der Inhalt des Schüttelrohrs wurde dann quantitativ in eine gewogene Platinschale gebracht, die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet und mehrere Wochen im evakuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtszunahme betrug 0.0219 g = 18.7 ccm = 36.4 % des adsorbierten Acetylens.

VIa. Der Versuch wurde mit 1.963 g eines 50.5 % Pd enthaltenden Präparats (= 1 g Pd), in 40 ccm Wasser gelöst, angestellt. Das Acetylen war 98-prozentig. In den ersten 38 Minuten verschwanden 110 ccm  $C_2H_2$ , von denen 40 ccm gelöst, 70 ccm adsorbiert worden waren. Im Laufe von 141 Stunden wurden unter zeitweisigem Schütteln<sup>1)</sup>, zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann bei schwachem Überdruck, aber ohne Erwärmen, 177 ccm ( $0^\circ$ , 760 mm) = 0.207 g Acetylen vom Palladiumsol adsorbiert.

Nach beendigtem Versuch wurde das Palladiumhydrosol aus dem Schüttelrohr herausgespült und behufs Isolierung flüchtiger Kondensations-

<sup>1)</sup> Über Nacht unterblieb in allen Versuchen das Schütteln.

sationsprodukte der Destillation unterworfen. Das wäßrige Destillat enthielt nur minimale Mengen einer öligen Flüssigkeit, die den schon erwähnten kohlenwasserstoffähnlichen Geruch besaß. Eine Isolierung der Substanz war wegen ihrer allzu geringen Quantität und ihrer großen Flüchtigkeit nicht möglich. Der Destillationsrückstand wurde viermal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieb ein sich fettig anfühlender, nach einigem Stehen geruchlos werdender, amorpher Körper, dessen Gewicht nur 0.007 g betrug.

VIb. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die Palladiumlösung wie in Versuch IVb mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag in wenig Natronlauge gelöst, wieder auf 40 ccm verdünnt und neuerdings im Schüttelrohr mit 98-prozentigem Acetylen behandelt. Die Einwirkung dauerte 14½ Tage, wobei von Zeit zu Zeit teils mit, teils ohne Anwendung von Druck und Wärme geschüttelt wurde. Die in dieser Zeit vom Palladium adsorbierte Acetylenmenge betrug 91.2 ccm (0°, 760 mm) = 0.10644 g. Es hatte also durch den vorhergehenden Versuch VIa eine Verminderung der Adsorptionsfähigkeit stattgefunden.

VII. Bei diesem Versuch ließen wir das Acetylen auf eine Lösung des kolloidalen Palladiums in Glycerin einwirken. Um die Menge des vom Pd adsorbierten Gases bestimmen zu können, mußten wir vorher die Löslichkeit des Acetylens in Glycerin bei Zimmertemperatur ermitteln. Die Löslichkeitsbestimmung geschah in dem mit Gasbürette verbundenen, mit 98-prozentigem Acetylen gefüllten Schüttelrohr, in welches 10 ccm Glycerin eingesaugt wurden. Das Gas blieb 2½ Tage unter gelegentlichem Schütteln mit und ohne Druck mit dem Glycerin in Berührung. Vor der letzten Ablesung war längere Zeit ohne Anwendung von Druck geschüttelt worden. 10 ccm Glycerin lösten 13.5 ccm Acetylen (16°, 741 mm).

Für den Adsorptionsversuch kamen 0.1864 g des 53.6-prozentigen Präparats (= 0.1 g Pd) in Anwendung. Da sich die Paal-Ambergerschen Palladiumpräparate in reinem Glycerin nur langsam lösen, wurde das Palladiumglycerosol durch vorhergehendes Lösen des Präparats in wenig Wasser, Zugabe von 10 ccm Glycerin und Einengen des Gemisches auf 10 ccm dargestellt. Das Glycerosol wurde dann in den mit Acetylen beschiekten Schüttelapparat eingesaugt.

Das Anfangsvolumen betrug abzüglich 13.5 ccm für das vom Glycerin gelöste Gas = 52.3 ccm (15°, 741 mm) = 47.05 ccm (0°, 760 mm). Nach 44-stündiger Einwirkung unter Schütteln, ohne Wärme und Druck, ergab sich als Endvolumen 29.4 ccm (17°, 743 mm) = 26.45 ccm (0°, 760 mm). Adsorbiertes Acetylen = 20.06 ccm (Norm.-Vol.) = 0.023457 g.

In der nachstehenden Tabelle sind die aus den Versuchen sich ableitenden zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den angewandten Palladiummengen und dem davon adsorbierten Acetylen zusammengestellt.



Nr.	Versuchs- dauer	Gewicht des ange- wandten Pd g	adsor- biertes C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des ad- sorbierten C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> g	adsor- biertes C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> auf 100 Teile Pd	Moleküle C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> auf 1 Atom Pd	Volumina C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> auf 1 Volu- men Pd
I	2h 25'	0.05	7	0.008185	16.37	0.67 : 1	1651 : 1
II	132h	0.1	26.38	0.030847	30.84	1.26 : 1	3110 : 1
III	205h 30'	0.15	48.5	0.05671	37.82	1.54 : 1	3816 : 1
IV. a	188h	0.15	59.65	0.06973	46.49	1.90 : 1	4690 : 1
V	40h	0.15	51.4	0.0601	40.06	1.64 : 1	4044 : 1
VIa	141h	1.0	177	0.207	20.7	0.85 : 1	2088 : 1
VIb	348h	1.0	91.23	0.10664	10.66	0.44 : 1	1075 : 1
VII	44h	0.1	20.06	0.023457	23.46	0.96 : 1	2365 : 1

Wie aus der vorletzten Spalte obiger Tabelle ersichtlich ist, handelt es sich bei der Aufnahme des Acetylen durch das kolloidale Palladium nicht um eine chemische Verbindung, sondern um einen Adsorptionsvorgang. Die vom Palladium adsorbierten Acetylenmengen schwanken je nach den Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 432. C. Paal und Christian Hohenegger:

#### Über die Adsorption des Acetylen durch Palladiumschwarz.

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

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Im Anschlusse an die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuche haben wir auch das Verhalten des Acetylen gegen fein verteiltes Palladium untersucht und gefunden, daß es wie das kolloidale Palladium große Mengen des Gases zu adsorbieren vermag. Die Versuche wurden in dem mit Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr«<sup>1)</sup> ausgeführt in derselben Art, wie Paal und Gerum das Aufnahmevermögen des in Wasser suspendierten Palladiumschwarz für Wasserstoff<sup>2)</sup> bestimmt hatten.

Beim ersten Versuch haben wir das Palladium in einer verdünnten, wäßrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium, beim zweiten Versuch in ammoniakhaltigem Wasser und beim dritten Versuch in wäßrigem Alkohol suspendiert, um zu prüfen, ob das am Palladium verdichtete

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 813 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 818 [1908].