

diffundiert und die so erhaltenen, alkaliarmen Präparate nach Überführung in feste Form leicht in den Gelzustand übergehen, so wurde während der Diffusion etwas Natronlauge zugegeben und der Überschuß wegdialysiert, was daran zu erkennen ist, daß Silbernitrat in einer Probe des Diffusats keine bräunliche (Ag_2O), sondern eine rein weiße, schwache Trübung (protalbinsaures Silber) hervorruft.

Von der durch Dialyse gereinigten Lösung wurde ein Teil in angegebener Weise zur Trockne gebracht und so die schon beschriebenen, kolloidal löslichen Lamellen erhalten.

0.421 g Sbst.: 0.034 g NiO.

Gef. Ni 6.32 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 9.98.

Der andre Teil der Lösung hatte nach dreimonatlichem Stehen etwas Gel in feinen Flocken abgeschieden. Das davon abfiltrierte und zur Trockne gebrachte Hydrosol enthielt nun noch 5.4 % Ni = 8.52 % $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Kolloidales Nickelhydroxydul mit lysalbinsaurem Natrium.

III. Das Präparat wurde, wie in Versuch I angegeben, durch Fällung mit Nickelsulfat und Lösen des gefällten lysalbinsauren Nickels in verdünnter Natronlauge gewonnen. Das gereinigte Hydrosol in Lösung und in festem Zustande besaß die schon angegebenen Eigenschaften.

1.16 g Sbst.: 0.079 g NiO.

Gef. Ni 5.35 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 8.45.

IV. Das Produkt stellten wir, analog wie in Versuch II, durch abwechselnden Zusatz von Nickelsulfat und Natronlauge zur Lösung des lysalbinsauren Natriums dar. Die Reinigung und Überführung in feste Form geschah ebenfalls wie schon angegeben.

0.884 g Sbst.: 0.063 g NiO.

Gef. Ni 5.6 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 8.84.

310. C. Paal: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. X. Die Reduktion von Schwermetalloxyden.

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

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Gelegentlich der in Gemeinschaft mit W. Hartmann ausgeführten Versuche über die Wasserbildung aus Knallgas¹⁾ unter dem Einfluß des kolloidalen Palladiums beobachteten wir vor 6 Jahren, als zufällig in das in der Schüttel-Ente befindliche Palladium-Hydrosol

¹⁾ J. pr. [2] 80, 337.

etwas von dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber hineingelangte, daß der katalytische Prozeß nach kurzer Zeit zum Stillstande kam. Dies gab Veranlassung, die antikatalytische Wirkung des elementaren Quecksilbers, sowie des kolloidalen und gefällten Quecksilberoxyds und im Anschluß daran auch das Verhalten anderer Metall-Oxyde, -Hydroxyde und -Säuren gegen kolloidales Palladium in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff zu untersuchen. Zur Anwendung kamen kolloidales Kupferhydroxyd¹⁾ und Nickelhydroxydul²⁾ und die aus den Salzen gefällten Hydroxyde des Kupfers, Nickels, Kobalts und Bleis, ferner Chrom-, Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure in Gestalt ihrer Ammoniumsalze. Im Gegensatz zur rasch verlaufenden Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen nahm die Reduktion des Kupfer- und Nickel-Hydroxyds sowohl in Form ihrer Hydrosole als auch in wäßriger Suspension mehrere Tage Zeit in Anspruch und führte zu den betreffenden Metallen. Wie zu erwarten, entstehen aus den Hydrosolen der beiden Metallhydroxyde die Hydrosole des Kupfers bezw. Nickels. Aber auch bei Anwendung der gefällten und in Wasser suspendierten Hydroxyde des Kupfers und Nickels wurden die Metall-Hydrosole erhalten. Es treten also gleichzeitig Reduktion und Peptisation ein. Man wird sich diesen Übergang der als Gele in wäßriger Suspension vorhandenen Hydroxyde in den Hydrosol-Zustand so vorzustellen haben, daß durch die mechanische Wirkung des Schüttelns während des Versuchs die durch Reduktion entstandenen Metallpartikelchen von der Oberfläche der Hydroxydflocken abgerissen und in kolloidaler Verteilung in die Flüssigkeit gelangen, ein Vorgang, der zweifellos auch noch dadurch unterstützt wird, daß die reduzierten Metallteilchen eine größere Dichte und daher ein kleineres Volumen besitzen als das Hydroxyd, aus dem sie entstanden sind, wodurch der Zusammenhang der reduzierten mit der nichtreduzierten Substanz gelockert wird. Dieser gleichzeitige Reduktions- und Peptisationsprozeß vollzieht sich beim Kupferhydroxyd weit leichter und vollständiger als beim Nickelhydroxydul, und zwar entsteht aus ersterem stets die stabile, rubinrote Modifikation des kolloidalen Kupfers. Um die Stabilität der durch Reduktion aus den suspendierten Hydroxyden entstandenen Metall-Sole zu erhöhen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Reduktions-Mischung etwas protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid zuzusetzen.

¹⁾ B. 39, 1545 [1906].

²⁾ S. die vorangehende Mitteilung über kolloidales Nickelhydroxydul (S. 2200).

Bei einem Versuch, in dem nur wenig kolloidales Palladium (1 mg) als Wasserstoff-Überträger verwendet wurde, konnte als Zwischenprodukt kolloidales Kupferoxydul¹⁾ beobachtet werden. Das bei weiterer Reduktion in das rote Kupfer-Sol überging.

Die Reduktion des Nickelhydroxyduls zu kolloidalem Nickel geht erheblich schwieriger vor sich, wie der analoge Prozeß beim Kupferhydroxyd. Benutzt man kolloidales Nickelhydroxydul, so geht die Reduktion vollständig bis zum Nickel-Hydrosol, vorausgesetzt, daß das Mengenverhältnis zwischen Nickel und Palladium richtig gewählt ist. Geht man aber vom gefällten Nickelhydroxydul aus, so ist die Reduktion bei Anwendung relativ größerer Mengen unvollständig. Ein Teil des reduzierten Nickels geht als Sol in Lösung, ein anderer Teil findet sich neben unangegriffenem Hydroxydul als schwarzer Schlamm in der Flüssigkeit suspendiert. Beim Verdünnen mit Wasser geht das als festes Sol (reversibles Gel) im Schlamm vorhandene Nickel in kolloidale Lösung.

Versuche, in gleicher Weise Kobalhydroxydul und Bleihydroxyd zu reduzieren, verliefen ergebnislos.

Im Anschluß hieran wurden in Gemeinschaft mit G. Brünjes auch noch höhere Oxydationsstufen anderer Metalle in den Kreis der Untersuchung gezogen und zwar Chromsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure in Form ihrer Ammoniumsalze, die deshalb gewählt wurden, weil gegebenen Falls beim Übergang der Metallsäuren in die basischen niederen Oxyde Ammoniak frei werden mußte, das sich beim Eindunsten der kolloidalen Lösungen verflüchtigt und so Präparate erhalten werden konnten, die nur aus den betreffenden Hydrosolen und protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid neben kleinen Mengen des als Wasserstoff-Überträger dienenden kolloidalen Palladiums bestanden.

Durch katalytische Reduktion wurde so aus Ammoniumchromat kolloidales Chromhydroxyd, aus Ammoniummetavanadat das kolloidale Halbhydrat des Vanadioxyds, V_2O_3 , und aus Ammoniummolybdat das kolloidale Hydrat des Molybdändioxyds, MoO_2 , erhalten. Das Ammoniumwolframat blieb dagegen unverändert.

Kolloidales Kupfer.

(In Gemeinschaft mit Wilhelm Hartmann und Gustav Brünjes.)

Das auf nassem Wege dargestellte Hydrosol des Kupfers existiert in einer labilen blauen und einer stabilen roten Modifikation. Die durch Elek-

¹⁾ S. die vorangehende Mitteilung über »kolloidales Kupferoxydul« (S. 2195).

troden-Zerstäubung gewonnenen Hydrosole und Organosole des Kupfers zeigen davon abweichende Färbungen. So ist das auf elektrischem Wege dargestellte Kupfer-Hydrosol von Billitzer¹⁾ und Ehrenhaft²⁾ braun bezw. oliv- bis braungrün und dürfte wahrscheinlich Kupferoxyd-Hydrosol sein, das aus dem ursprünglichen Metall-Sol durch Oxydation entstanden ist. Svedberg³⁾ erhielt auf gleichem Wege durch Elektroden-Zerstäubung in Isobutylalkohol oder Äther ein schwarzblaues Organosol.

Die rote Modifikation des kolloidalen Kupfers wurde zuerst von Julius Meyer⁴⁾ durch Reduktion verdünnter ammoniakalischer Kupfersulfatlösung mit hydroschwefliger Säure als wenig beständiges Hydrosol gewonnen. Die vergängliche blaue Modifikation stellte Gutbier⁵⁾ durch Reduktion sehr verdünnter Kupfersalz-Lösungen mit Hydrazinhydrat dar. Unter Anwendung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloide gelang C. Paal und W. Leuze⁶⁾ die Gewinnung der roten Modifikation in Gestalt des festen, bei Luftabschluß beständigen, roten Hydrosols, während die blaue Modifikation unter den gleichen Bedingungen beim Versuch, sie in feste Form überzuführen, in das irreversible Gel überging.

Aus der schon eingangs erwähnten Veranlassung haben wir vor 6 Jahren das Verfahren der katalytischen Reduktion mittels gasförmigen Wasserstoffs und dem nach Paal und Amberger⁷⁾ dargestellten kolloidalen Palladium auf das von Paal und Leuze⁸⁾ beschriebene kolloidale Kupferoxyd und auf durch Fällung gewonnenes, in Wasser suspendiertes Kupferhydroxyd angewandt. Wie aus den nachfolgend zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, läßt sich auf diese Weise nicht nur das Kupferoxyd-Hydrosol, sondern auch das gefällte Kupferhydroxyd vollständig in die rote Modifikation des kolloidalen Kupfers überführen, wobei als Zwischenprodukt kolloidales Kupferoxydul⁹⁾ auftritt.

Versuche mit kolloidalem Kupferoxyd.

I. Die 0.08 g Cu entsprechende Menge eines nach Paal und Leuze (l. c.) dargestellten trocknen Präparates von kolloidalem Kupferoxyd, das als Schutzkolloid protalbinsaures Natrium enthielt, wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0.0742 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd) in 10 ccm Wasser gemischt und die durch das Palladium dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit in das von Paal und Gerum beschriebene, mit Wasserstoff gefüllte und mit einer ebenfalls Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbun-

¹⁾ B. 35, 1929 [1902]. ²⁾ Anzeiger d. Wien. Akad. 39, 241 [1902].

³⁾ B. 38, 3616 [1905]; 39, 1705 [1906]. ⁴⁾ Z. a. Ch. 34, 50.

⁵⁾ Z. a. Ch. 32, 355; 44, 227.

⁶⁾ B. 39, 1550 [1906]; W. Leuze, Dissertat., Erlangen 1904.

⁷⁾ B. 37, 124 [1904]; 38, 1401 [1905]. ⁸⁾ B. 39, 1545 [1906].

⁹⁾ Siehe die vorhergehende Mitteilung über kolloid. Kupferoxydul.

dene Schüttelgefäß unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Nach Ablesung des Wasserstoffvolumens in der Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette wurde der mit dem Schüttelgefäß verbundene Schüttelapparat in Gang gesetzt. In den ersten 6 Stunden waren 17.5 ccm H (unkorr.) verbraucht worden; dann verlief die Absorption immer langsamer, weshalb das Schütteln unter zeitweiligem geringem Überdruck fortgesetzt wurde. Die ursprünglich schwarzbraune Farbe der Flüssigkeit ging allmählich in Rot über. Nach 8-tägigem Schütteln¹⁾ wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Es waren 30.5 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden, während das zur Reduktion einer 0.08 g Kupfer entsprechenden Menge CuO erforderliche Volumen Wasserstoff 28.12 ccm beträgt.

Die kolloidale Lösung hatte nun eine im durchfallenden Licht prächtig rubinrote Farbe angenommen, die so intensiv ist, daß die Farbe des in der Lösung vorhandenen kolloidalen Palladiums vollständig verdeckt wird. Die Farbe des so erhaltenen kolloidalen Kupfers ist noch schöner und feuriger als die des nach Paal und Leuze (l. c.) dargestellten Hydrosols. Im reflektierten Licht ist die Lösung undurchsichtig schwarz.

Nach beendigter Reduktion wurden in das Schüttelgefäß unter Vermeidung des Luftzutritts 2 ccm verdünnte Schwefelsäure eingesaugt und so die Adsorptionsverbindung des festen Kupfer- und Palladiumhydrosols mit freier Protalbinsäure in dunklen Flocken gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde eine kleine Menge der überstehenden, farblosen Flüssigkeit aus dem Schüttelgefäß herausgepreßt und mit Ammoniak versetzt. Die Lösung blieb farblos, enthielt also kein Kupfer. Somit mußte das ganze Kupferoxyd-Hydrosol zu elementarem Kupfer reduziert worden sein, da andernfalls noch unreduziertes Kupferoxyd bzw. -hydroxyd durch die überschüssige Schwefelsäure in lösliches Kupfersulfat übergeführt worden wäre.

In das die Fällung enthaltende Schüttelgefäß wurde darauf überschüssiges Ammoniak eingesaugt, in dem sich der Niederschlag mit der ursprünglichen Rubinfarbe wieder löste. Diese Lösung setzte man in dünner Schicht der Luft aus. Schon nach 5 Minuten war infolge von Oxydation die rote Farbe verschwunden und an ihre Stelle die schwarzbraune des kolloidalen Palladiums getreten.

II. Bei diesem Versuch wurde ein Gemisch von Kupferoxyd-Hydrosol und von gefälltem, im Hydrosol suspendierten Kupferhydroxyd angewandt. Die Mischung bestand aus einer 0.02 g Cu entsprechenden Menge von kolloidalem Kupferoxyd und einer 0.066 g Cu äquimolekularen Quantität von gut ausgewaschenem Kupferhydroxyd, das in der Lösung des ersteren suspendiert war. Dazu kam eine wäßrige Lösung von 0.0742 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd). Das Volumen der Mischung betrug 30 ccm. Sie wurde in der vorstehend angegebenen Art im Schüttelgefäß der Einwirkung des Wasserstoffs unterworfen. Nach 13-tägiger Einwirkung kam die Wasser-

¹⁾ Bei diesen und allen andren Versuchen blieb der Apparat über Nacht in Ruhe.

stoffabsorption zum Stillstand. Infolge einer vorübergehenden Undichtheit des Apparats war etwas mehr als die theoretische Menge Wasserstoff (30.44 ccm), nämlich über 41 ccm verbraucht worden.

Die am Ende des Versuchs resultierende kolloidale Lösung besaß alle schon im vorhergehenden Versuch beschriebenen Eigenschaften. Das in der Flüssigkeit suspendierte Kupferhydroxyd war infolge gleichzeitiger Reduktion und Peptisation vollständig in rotes Kupfer-Hydrosol übergegangen. Die geringe Menge des im angewandten kolloidalen Kupferoxyd und im kolloidalen Palladium vorhandenen Schutzkolloids hatte genügt, das gesamte reduzierte Kupfer als Sol in Lösung zu erhalten.

Versuche mit gefällttem Kupferhydroxyd.

Nachdem der vorhergehende Versuch gelehrt hatte, daß auch gefälltes Kupferhydroxyd durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in das rote Kupfer-Hydrosol übergeführt wird, haben wir das in Wasser suspendierte Hydroxyd unter Zugabe von etwas protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid der katalytischen Reduktion unterworfen und so ebenfalls eine vollständige Umwandlung in das Kupfer-Hydrosol erzielt.

Von den zahlreichen Versuchen seien nur die zwei folgenden angeführt:

III. 0.392 g reines $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ($= 0.153 \text{ g Cu(OH)}_2 = 0.1 \text{ g Cu}$) wurden mit Natronlauge gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendiert und dazu eine Lösung von 0.089 g kolloidalem Palladium ($= 0.05 \text{ g Pd}$) und von 0.1 g protalbinsaurem Natrium gegeben. Volumen der Mischung 50 ccm. Die Reduktion im Schüttelgefäß geschah in der angegebenen Weise. Die Lösung zeigte die schwarzbraune Farbe des kolloidalen Palladiums. Das Kupferhydroxyd hatte sich infolge partieller Dehydratation in einen schwarzen Schlamm verwandelt. Nach einstündigem Schütteln waren 15 ccm Wasserstoff verbraucht worden und die Farbe der Lösung war in Braunrot übergegangen. Nach viertägigem Schütteln unter zeitweiliger Anwendung eines schwachen Überdrucks und gelinder Wärme war bis auf einen unwägbareren schwarzen Rückstand alles in kolloidale Lösung gegangen, welche die feurigrote Farbe des Kupfer-Hydrosols zeigte. Die Absorption des Wasserstoffs hatte nach dieser Zeit vollständig aufgehört. Es waren 31.1 ccm H (0° , 760 mm) verbraucht worden. Die theoretische Menge beträgt für 0.1 g Cu 35.0 ccm. Die Lösung wurde quantitativ aus dem Schüttelgefäß herausgespült, von einer Spur ungelösten Rückstandes abfiltriert, unter zeitweisigem Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Hydrazinhydrat-Lösung, um Reoxydation des Kupfersols zu verhindern, auf dem Wasserbade vorsichtig eingedunstet und der Rückstand in vacuo getrocknet.

Er bildete schwarze, spröde Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer und löste sich vollständig mit prachtvoll rubinroter Farbe

in Wasser. Gewicht des Rückstandes = 0.29 g, statt theoretisch 0.289 g.

Für die Analyse wurde eine abgewogene Menge des Präparats zur Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, das Palladium mit Kohlenoxyd gefällt und das Kupfer als Sulfür bestimmt.

0.1160 g Sbst.: 0.0220 g Pd, 0.0492 g Cu_2S .

Ber. Pd 17.30, Cu 34.60.

Gef. » 18.96, » 33.87.

IV. Bei diesem Versuch war die Menge des Palladiums auf ein Minimum reduziert worden.

Zur Anwendung kamen die 0.2 g Cu entsprechende Menge Kupferhydroxyd, 0.2 g protalbinsaures Natrium und 0.0017 g kolloidales Palladium (= 0.001 g Pd) in 50 ccm Wasser. Die Reduktion geschah wie in Versuch III. Der sehr geringen Menge des Katalysators entsprechend verlief auch die Reduktion erheblich langsamer wie in den vorhergehenden Versuchen. Nach fünftägigem Schütteln war der größte Teil des Kupferhydroxyds verschwunden und die Flüssigkeit zeigte im durchfallenden Licht gelblichbraune Farbe. Da die Wasserstoffabsorption fast ganz aufgehört hatte, wurden nochmals 0.0017 g kolloidales Pd, in wenig Wasser gelöst, eingesaugt.

Nach eintägigem Schütteln war alles Kupferhydroxyd verschwunden und die Flüssigkeit besaß nunmehr alle Eigenschaften des Kupferoxydul-Hydrosols¹⁾. Sie war im durchfallenden Licht orange-gelb gefärbt und vollkommen klar und im reflektierten Licht milchig grau-gelb. Die Farbe des Palladium-Hydrosols wird durch die des Cu_2O -Hydrosols vollkommen verdeckt.

Nach weiterem zehntägigem Schütteln war die Reduktion des in der ersten Stufe entstandenen Kupferoxydul-Hydrosols zum roten Kupfer-Hydrosol beendet. 2 mg Pd hatten also genügt, die 153-fache Menge $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zum kolloidalen Metall zu reduzieren. Die unter Zusatz von wenig Hydrazinhydrat zur Trockne gebrachte Substanz besaß die in Versuch III angegebenen Eigenschaften und wog 0.4077 g statt 0.4034 g.

0.4077 g Sbst.: 0.2490 g Cu_2S .

Ber. Cu 49.58. Gef. Cu 48.76.

Es gelingt also auf diesem Wege, feste Präparate von kolloidalem Kupfer mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid von weit höherem Kupfergehalt darzustellen als nach der Methode von Paal und Leuze (l. c.).

¹⁾ Siehe die vorhergehende Mitteilung über kolloidales Kupferoxydul.

Kolloidales Nickel.

(In Gemeinschaft mit W. Hartmann und G. Brünjes.)

Kolloidales Nickel wurde bisher nur durch Elektrodenerstäubung als wenig beständiges, kastanienbraun gefärbtes Hydrosol von Billitzer (l. c.) und Ehrenhaft (l. c.), als schwarzbraunes Organosol in Butylalkohol von The Svedberg (l. c.) erhalten.

Zu unseren Reduktionsversuchen diente teils kolloidales Nickelhydroxydul¹⁾, teils das aus Nickelsulfat durch Fällung gewonnene, sorgfältig ausgewaschene und in Wasser suspendierte Nickelhydroxydul. Die Reduktion verläuft erheblich langsamer als beim Kupferhydroxyd und ist nur vollständig bei Anwendung des kolloidalen Nickelhydroxyduls.

Versuch mit kolloidalem Nickelhydroxydul.

I. Zur Anwendung gelangte ein festes Präparat von kolloidalem Nickelhydroxydul mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, das 4.18% Ni = 6.6% Ni(OH)₂ enthielt.

1.838 g dieses Präparats und 0.0178 g kolloidales Palladium (= 0.01 g Pd) wurden in Wasser gelöst und die auf 50 ccm verdünnte Mischung in bekannter Weise im Schüttelgefäß der Einwirkung des Wasserstoffs unterworfen.

Nach viertägigem Schütteln unter zeitweiligem schwachem Überdruck und Wärme (50°) waren 31.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden. Die im Nickelpräparat vorhandenen 0.1213 g Ni(OH)₂ = 0.0768 g Ni erfordern zur Überführung in elementares Nickel in befriedigender Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis 29.1 ccm H.

Das so erhaltene Nickelhydrosol besaß eine leuchtend kastanienbraune Färbung im durchfallenden Licht. Im reflektierten Licht war es undurchsichtig schwarz. Der schwarzbraune Farbenton des darin enthaltenen Palladium-Hydrosols war fast ganz unsichtbar geworden, im Gegensatz zur ursprünglichen Mischung, die im durchfallenden Licht gelbbraune Farbe mit einem Stich ins Grüne zeigte. Das Hydrosol wurde im Wasserstoffstrom vorsichtig eingedunstet. Der in vacuo getrocknete Rückstand bildete schwarzbraune, spröde Lamellen, die sich in Wasser unverändert kolloidal lösten.

Versuche mit gefällttem Nickelhydroxydul.

II. Eine 0.08 g Ni entsprechende Menge Ni(OH)₂ wurde in Wasser suspendiert, dazu eine wäßrige Lösung von 0.2 g protalbinsaurem Natrium und 0.0742 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) gegeben und die Mischung im Schüttelgefäß der Reduktion unterworfen, die sehr langsam verlief.

Nach zehntägigem Schütteln waren 15.8 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht worden. Wegen eines defekten Glashahns am Apparat mußte dann der Versuch unterbrochen werden.

¹⁾ Siehe die vorangehende Mitteilung S. 2200.

Die im durchfallenden Licht ursprünglich schwarzbraune Farbe der Lösung hatte allmählich einen lebhaft kastanienbraunen Farbenton angenommen und die Menge des in der Flüssigkeit suspendierten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sich merklich verringert. Um die kolloidale Lösung von dem noch unveränderten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zu trennen, wurde der Inhalt der Schüttel-Ente im Wasserstoffstrom durch ein Filtrerröhrchen, das mit Glaswolle und zerfasertem Filtrierpapier beschickt war, in eine zweite Schüttel-Ente gedrückt und mit etwas Wasser nachgewaschen. In die so von der Suspension befreite, kolloidale Lösung saugten wir nun unter Vermeidung des Luftzutritts 25-prozentige Essigsäure in geringem Überschuß ein, die einen sich rasch absetzenden, schwarzbraunen, flockigen Niederschlag hervorrief, der aus kolloidalem Nickel mit freier Protalbinsäure besteht. Der Nachweis, daß die kolloidale Lösung nur elementares Nickel und kein unverändertes Hydroxydul enthält, konnte durch die Prüfung des Filtrats auf gelöstes Nickelacetat erbracht werden: Niederschlag und Flüssigkeit wurden im Wasserstoffstrom durch ein Filtrerröhrchen, das wie vorstehend angegeben, präpariert war, gedrückt und das fast farblose Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Es trat auch nach längerem Stehen weder Braunfärbung noch Fällung ein und beim Ansäuern entstand nur eine rein weiße Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Wäre in der kolloiden Lösung Nickelhydroxydul vorhanden gewesen, so wäre dieses beim Ansäuern als Acetat in Lösung gegangen und hätte auf Zusatz von Schwefelammonium Sulfid bilden müssen, während kolloidales Nickel von verdünnter Essigsäure bei Luftabschluß nicht merklich angegriffen wird.

Eine Nickelbestimmung der im Filtrerröhrchen gesammelten Adsorptionsverbindung von festem Nickel-Hydrosol und freier Protalbinsäure ergab 0.041 g Ni, die zu ihrer Bildung aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 15.6 ccm Wasserstoff erfordern, in guter Übereinstimmung mit den bei der Reduktion tatsächlich verbrauchten 15.8 ccm H.

Von dem angewandten Nickelhydroxydul war somit etwas mehr als die Hälfte in kolloidales Nickel übergeführt worden.

III. Bei diesem Versuch wurde mehr Nickelhydroxydul und zwar die 1 g $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Menge = 0.33 g $\text{Ni}(\text{OH})_2$ = 0.208 g Ni und 0.0891 g kolloidales Pd = 0.05 g Pd angewandt. Dazu kamen 0.2 g protalbinsaures Natrium. Volumen der Mischung = 50 ccm.

Nach viertägiger Einwirkung waren 28.6 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden, die 0.117 g reduziertem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ = 0.0755 g Ni entsprechen. Der Inhalt des Schüttelrohrs bestand aus einem schwarzbraunen Schlamm und einer darüberstehenden kolloidalen Lösung, die im reflektierten Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht die kastanienbraune Farbe des Nickelhydrosols zeigte, das durch Filtration im Wasserstoffstrom vom Bodensatz getrennt und zur Trockne gebracht wurde.

Der Rückstand wog 0.127 g und enthielt 0.011 g Ni. Der größte Teil des reduzierten Nickels und ein Teil des protalbinsauren Natriums befanden sich somit im Schlamm neben unangegriffenem Nickelhydroxydul, und zwar in Gestalt eines reversiblen Gels; denn als der noch feuchte Schlamm

mit Wasser versetzt wurde, ging ein Teil in kolloidale Lösung, welche die Farbe des Nickel-Hydrosols besaß.

Die auf vorstehend beschriebene Art aus kolloidalem oder gefälltem Nickelhydroxydul dargestellten Nickelhydrosole sind etwas weniger leicht oxydabel als die analogen Kupferhydrosole. Während diese schon nach kurzer Zeit ihre Rubinfarbe verlieren und die Farbe des ihnen beigemischten kolloidalen Palladiums wieder zum Vorschein kommt, erfordert die Reoxydation der Nickelhydrosole durch den Luftsauerstoff die 6—8-fache Zeit.

Reduktion von Ammoniumchromat.

(In Gemeinschaft mit G. Brünjes.)

Über die Reduktion des Ammoniumchromats mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff haben wir vorerst nur ein paar orientierende Versuche angestellt, die ergaben, daß, ähnlich wie im vorstehenden Versuch III, die Reduktion zum Chromhydroxyd unter den nachstehend angegebenen Bedingungen nicht quantitativ verläuft. Während der mehrere Tage dauernden Reduktion scheidet sich, wenn kein Schutzkolloid vorhanden ist, das entstandene Chromhydroxyd als reversibles Gel (festes Sol) ab, das aber auch einen erheblichen Teil des Palladium-Hydrosols adsorbiert enthält. Eine vollständige Trennung des reversiblen Gels von der das unangegriffene Chromat enthaltenen Lösung durch Filtration ist nicht möglich, da beim Versuch, den Rückstand auszuwaschen, kolloidale Lösung eintritt. Eine Trennung könnte nur durch Dialyse geschehen.

Wendet man bei der Reduktion protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid an, so wird der Vorgang noch komplizierter, weil in diesem Falle ein Teil des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als Hydrosol neben unverändertem Chromat und protalbinsaurem Natrium in der Lösung bleibt, ein anderer Teil des Reduktionsprodukts aber als reversibles und irreversibles Gel, das ebenfalls protalbinsaures Natrium und fast alles kolloidale Palladium adsorbiert enthält, sedimentiert.

I. 0.267 g reines Chromsäureanhydrid (= 0.275 g $\text{Cr}(\text{OH})_3$ = 0.1435 g Cr) wurden in wäßriger Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit einer wäßrigen Lösung von 0.0178 g kolloidalem Palladium (= 0.01 g Pd) gemischt. Das Volumen der schwarzgrünen Lösung betrug 20 ccm. Die Einwirkung geschah, wie schon angegeben, unter zeitweiliger Anwendung von geringem Überdruck und Wärme (50—60°). Nach eintägigem Schütteln begann die Ausscheidung eines schwarzen, sehr feinen Sediments, dessen Menge mit der Zeit zunahm. Nach viertägigem Schütteln wurde der Versuch abgebrochen, da die Wasserstoffaufnahme fast vollständig zum Stillstand gekommen war. Der Inhalt der Schüttel-Ente bestand aus einem feinen, grünschwarzen Schlamm und einer darüber stehenden gelben Lösung von unverändertem Chromat.

Das kolloidale Palladium war somit vollständig vom ausgeschiedenen Reduktionsprodukt adsorbiert worden. Der verbrauchte Wasserstoff betrug 29.4 ccm (0°, 760 mm). Da nach der Gleichung $\text{CrO}_3 + 3\text{H} = \text{Cr(OH)}_3$ die angewandte Menge Chromsäure 89.1 ccm Wasserstoff zur Reduktion erfordern würde, so sind nur 33 % in das Hydroxyd übergeführt worden. Der durch Filtration von der Chromatlösung getrennte Schlamm löste sich in Wasser fast vollständig zum schwarzgrünen Hydrosol des Chromhydroxyds und des kolloidalen Palladiums. Er bestand also aus dem reversiblen Gel des Cr(OH)_3 mit adsorbiertem kolloidalem Palladium.

II. Der Versuch wurde wie der vorhergehende mit denselben Mengen von Ammoniumchromat und kolloidalem Palladium angestellt, wozu noch 0.2 g protalbinsaures Natrium kamen. Das Volumen der Lösung betrug wieder 20 ccm. Nach dreitägiger Einwirkung des Wasserstoffs in der schon angegebenen Weise waren 31 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert und somit 34 % der angewandten Chromsäure in das Hydroxyd übergeführt worden. Der Inhalt des Schüttelgefäßes bestand aus dem schon im vorhergehenden Versuch beobachteten grünschwarzen Sediment und einer im durchfallenden Licht ebenso gefärbten klaren, im reflektierten Licht undurchsichtigen schwarzen Flüssigkeit. Infolge der Anwesenheit des Schutzkolloids war also ein Teil des entstandenen Cr(OH)_3 als Hydrosol neben kolloidalem Palladium in der Lösung vorhanden. Lösung und Sediment wurden durch Filtration getrennt. Letzteres gab beim Behandeln mit Wasser ebenfalls Cr(OH)_3 -Hydrosol ab. In der Lösung waren einer Chrom-Bestimmung zufolge 53 % der angewandten Chromsäure zum größeren Teil als unverändertes Chromat, zum kleineren Teil als Cr(OH)_2 -Hydrosol vorhanden. Die Isolierung des durch katalytische Reduktion entstandenen Chromhydroxyd-Hydrosols wird sich bei noch anzustellenden Versuchen ohne Schwierigkeit durch Dialyse bewerkstelligen lassen.

Reduktion von Ammoniummetavanadat.

(Mit G. Brünjes bearbeitet.)

Vom Vanadin und seinen Verbindungen sind bisher nur das Element und die Vanadinsäure bzw. ihr Anhydrid V_2O_5 in Hydrosole bzw. Organosole übergeführt worden.

Das Metall erhielten Kužel¹⁾ nach seiner Peptisationsmethode als Hydrosol, Svedberg (l. c.) durch Elektrodenzerstäubung in Isobutylalkohol als braunschwarzes Organosol. Das Hydrosol der Vanadinsäure bzw. des Pentoxyds wurde von Berzelius²⁾, Biltz und Geibel³⁾ und von Ditte⁴⁾ ebenfalls durch Peptisation gewonnen.

Das für unsere Versuche verwendete Ammoniumvanadat, NH_4VO_3 , enthielt etwas Wasser.

0.3000 g Sbst. gaben beim Glühen 0.2300 g V_2O_5 an Stelle der theoretisch geforderten 0.233 g.

Ber. V 43.59. Gef. V 42.97.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 186980.

²⁾ W. [2] 22, 1 [1831].

³⁾ B. 37, 1098, 1770 [1904].

⁴⁾ C. r. 101, 698.

Durch Reduktion mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff wird das Vanadat zum Vanadintrihydroxyd, $V(OH)_3$, reduziert nach der Gleichung:



In sechs Versuchen, bei denen stets 0.3 g $NH_4 \cdot VO_3$ zur Anwendung kamen und von denen zwei nachfolgend beschrieben werden sollen, wurden 52.6, 51.8, 51.8, 62.9, 64.4 und 61.7 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht. Die in 0.3 g des verwendeten Vanadats enthaltenen 0.23 g V_2O_5 erfordern zur Reduktion zum Vanadioxyd, V_2O_3 , 56.2 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

Der in 3 Versuchen beobachtete höhere Wasserstoffverbrauch dürfte wohl nicht auf eine über das V_2O_3 hinausgehende Reduktion, sondern auf Undichtheit des Apparats zurückzuführen sein.

Die Versuche ergaben ferner, daß das durch Reduktion entstandene Vanadihydroxyd, $V(OH)_3$, ein recht beständiges Hydrosol liefert. Schon die geringe, im angewandten kolloidalen Palladium vorhandene Menge Schutzkolloid genügte, um das Reduktionsprodukt vollständig in kolloidaler Lösung zu erhalten, so daß ein besonderer Zusatz von Schutzkolloid, wie in den vorhergehenden Versuchen, nicht erforderlich war. Selbst das durch vorsichtiges Eindunsten in feste Form gebrachte trockne Sol erwies sich, wenigstens z. T. noch, in Wasser kolloidal löslich.

I. Angewandt 0.3 g $NH_4 \cdot VO_3$ und 0.0178 g kolloidales Pd (= 0.01 g Pd). Volumen der mit 1 Tropfen Ammoniak versetzten und durch das kolloidale Pd braunschwarz gefärbten Lösung = 25 ccm. Die Wasserstoffaufnahme verlief anfangs sehr rasch. Nach 15 Minuten waren über 40 ccm (unkorr.) absorbiert worden und die Lösung hatte eine braunrote Farbe angenommen. In der Folge nahm die Wasserstoffabsorption ab und mußte durch geringe Wärme und Überdruck von Zeit zu Zeit unterstützt werden. Erst nach sechstägigem Schütteln war der Prozeß beendet und 62.9 ccm H (0°, 760 mm) (theoretisch 52.2 ccm) verbraucht worden. Der Inhalt der Schüttel-Ente bildete eine im durchfallenden Licht in dünner Schicht braune, etwas trübe Flüssigkeit, die im reflektierten Licht undurchsichtig schwarzbraun erschien. Sie wurde quantitativ aus der Ente entfernt, im Wasserstoffstrom eingengt und schließlich in vacuo zur Trockne gebracht.

In fester Form bildete das Produkt zerreibliche, braunschwarze, in dünner Schicht mit unrein grüner Farbe durchschimmernde Lamellen, die sich z. T. noch in Wasser kolloidal lösten, obwohl sie nur eine minimale Menge Schutzkolloid (0.0078 g) enthielten.

Für die Analyse wurde die Substanz zur Zerstörung der vom kolloidalen Palladium herrührenden organischen Substanz (Schutzkolloid) mit Königswasser behandelt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, das Palladium

mit Kohlenoxyd, und im Filtrate das Vanadin mit H_2S als VS_2 gefällt, das durch Rösten in V_2O_5 übergeführt wurde.

Das Gewicht des gesamten Reduktionsprodukts betrug 0.261 g und gab 0.0105 g Pd und 0.228 g V_2O_5 , statt der im angewandten Molybdat enthaltenen 0.23 g. Wäre das als Hydrosol vorhandene $V(OH)_3$ unverändert im trocknen Rückstande zugegen gewesen, so hätte dieser 0.253 g und einschließlich 0.0178 g kolloidalen Pd 0.2708 g betragen müssen. Die gefundene Menge betrug aber nur 0.261 g und abzüglich der 0.0178 g kolloidalen Pd 0.2432 g. Es hatte also bei der Überführung in feste Form eine partielle Dehydratation des $V(OH)_3$ stattgefunden. Bei völliger Dehydratation zu V_2O_5 hätte das Gewicht des Rückstandes nur $0.1896\text{ g} + 0.0178\text{ g} = 0.2074\text{ g}$ betragen dürfen.

Der folgende Versuch wurde ausgeführt, um die Reduktionsstufe nicht nur nach dem verbrauchten Wasserstoff, sondern auch durch Titration des Reduktionsprodukts mit Kaliumpermanganat, das die niederen Oxydationsstufen des Vanadins in solche des fünfwertigen überführt, zu bestimmen.

II. Der Versuch, wie der vorhergehende mit 0.3 g NH_4VO_3 und 0.0178 g kolloidalem Pd ausgeführt, verlief in der angegebenen Weise. Verbraucht wurden 61.7 ccm H (0° , 760 mm). Der Inhalt der Schüttel-Ente wurde quantitativ herausgespült, mit verdünnter heißer Schwefelsäure versetzt, vom gefällten kolloidalen Palladium rasch abfiltriert und das Filtrat in der Wärme mit auf $\frac{1}{10}$ -Oxalsäure eingestellter $KMnO_4$ -Lösung titriert, wovon 47.1 ccm verbraucht wurden. Um die dem angewandten Vanadat entsprechende Menge von 0.1896 g V_2O_5 zum Pentoxyd zu oxydieren, sind theoretisch 50.5 ccm der $KMnO_4$ -Lösung erforderlich. Der Versuch ergibt somit, in Übereinstimmung mit dem bei den Reduktionsversuchen verbrauchten Wasserstoff, mit hinreichender Genauigkeit, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Vanadinsäure zum Hydrat des Vanadioxyds V_2O_3 reduziert wird.

Versetzt man das braunschwarze Hydrosol, wie es bei der Reduktion erhalten wird, mit etwas verdünnter Schwefelsäure, so tritt Ausflockung ein, die sich in überschüssiger Säure mit schmutzig grüner Farbe löst und beim Stehen an der Luft infolge Oxydation zu vierwertigem Vanadin allmählich schön blau wird.

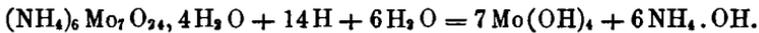
Reduktion von Ammoniummolybdat.

(In Gemeinschaft mit G. Brünjes.)

Wie das Vanadium ist auch das Molybdän von H. Kužel (l. c.) durch Peptisation als Hydrosol und durch Elektroden-Zerstäubung in Butylalkohol von Svedberg (l. c.) als Organosol erhalten worden. Von den Sauerstoffverbindungen des Molybdäns ist die kolloidale Molybdänsäure schon von Berzelius und Graham dargestellt und das kolloidale Molybdänblau Mo_3O_8 von Biltz (l. c.) näher untersucht worden.

Für unsere Versuche diente käufliches reines Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Eine größere Zahl von Reduktionsversuchen

ergab, daß das Molybdat unter den angegebenen Bedingungen zum Molybdäntetrahydroxyd reduziert wird:



Bei den meisten Versuchen gingen wir von je 0.3 g Molybdat aus, die zur Überführung in MoO_3 bzw. dessen Hydrat 37.77 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) brauchen. In vier Versuchen wurden 33.8, 34.6, 36.9 und 37 ccm H (0° , 760 mm) absorbiert. Zur Reduktion der gleichen Menge Molybdat zum Molybdänblau Mo_3O_8 wären nur 12.6 ccm H erforderlich. Bei einem Versuch mit 0.2 g Molybdat ergab sich ein Verbrauch von 24.6 ccm H (theoretisch 25.2 ccm). Im Gegensatz zum Vanadintrihydroxyd, das auch ohne Zusatz eines Schutzkolloids als Hydrosol in Lösung bleibt, scheidet sich unter den gleichen Versuchsbedingungen das Reduktionsprodukt des Molybdats als schwarzbrauner Schlamm ab, der das kolloidale Palladium fast vollständig adsorbiert enthält und bei sehr vorsichtigem Trocknen annähernd die Zusammensetzung des $\text{MoO}(\text{OH})_2$, beim Trocknen in der Wärme aber nahezu dem wasserfreien Oxyd MoO_3 entsprach. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, ging die Substanz beim Übergießen mit Wasser mit blauer Farbe in Lösung, offenbar unter Übergang in das bekannte durch Aufnahme von Luftsauerstoff entstandene Molybdänblau, Mo_3O_8 .

Das Reduktionsprodukt des Molybdats als Hydrosol zu erhalten, gelang ohne Schwierigkeit, als der zu reduzierenden Lösung etwas protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid zugesetzt wurde.

I. 0.3 g Ammoniummolybdat und 0.0178 g koll. Pd (= 0.01 g Pd) wurden in Wasser gelöst und auf 20 ccm verdünnt. Die Absorption des Wasserstoffs setzte beim Schütteln sofort ein. In den ersten 35 Minuten wurden 17 ccm (unkorr.) verbraucht. Die Wasserstoffaufnahme verlangsamte sich dann und mußte von Zeit zu Zeit durch Anwendung von Überdruck und Wärme ($50-60^\circ$) unterstützt werden. Schon nach Verlauf der ersten Stunde nahm die ursprünglich durch das Palladium schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit einen rötlichen Farbenton an, zugleich trübte sie sich und schied ein feines, grünlich-schwarzes Sediment ab, dessen Menge stetig zunahm. Nach $3\frac{1}{2}$ -tägiger Einwirkung wurde der Versuch beendet. Es waren 33.8 ccm H (0° , 760 mm) verbraucht worden. Unter möglichstem Ausschluß der Luft wurde das Reduktionsprodukt, ein schwarzer Schlamm, abfiltriert und bei gelinder Wärme in vacuo getrocknet.

Im Filtrat waren nur Spuren von Palladium und Molybdän nachweisbar. Der Rückstand wog 0.245 g und abzüglich 0.0178 g kolloid. Pd 0.2272 g, während sich für MoO_3 0.2175 g, für $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 0.248 g und für $\text{Mo}(\text{OH})_4$ 0.2786 g berechnen. Das Produkt war sonach durch das Trocknen in der Wärme fast ganz dehydratisiert worden.

Für die Analyse wurde die Substanz mit Königswasser eingedampft und das Palladium mit Kohlenoxyd, das Molybdän durch Erhitzen der mit

Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung unter Druck gefällt und durch Rösten in MoO_3 übergeführt. Gef. Pd 0.009 g, MoO_3 0.2445 g statt 0.2446 g.

II. Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt und dauerte wieder $3\frac{1}{2}$ Tage. Es wurden 36.9 ccm H (0° , 760 mm) verbraucht (Theorie 37.77 ccm). Der gesamte Inhalt des Schüttelgefäßes wurde unter Luftabschluß eingeeengt und ohne Anwendung von Wärme in vacuo getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0.284 g und nach Abzug von 0.0178 g koll. Pd 0.2662 g. Sein Gewicht liegt also zwischen dem des Tetrahydroxyds und des Halbhydrats, aber näher dem ersteren.

III. Um das Reduktionsprodukt als Hydrosol zu erhalten, wurde bei diesem Versuche zur wäßrigen Lösung von 0.2 g Ammoniummolybdat und 0.0178 g koll. Pd noch 0.3 g protalbinsaures Natrium gegeben. Volumen der Lösung = 40 ccm. Der Versuch dauerte 3 Tage, nach welchen 24.6 ccm H (0° , 760 mm) statt der theoretisch geforderten 25.2 ccm verbraucht worden waren. Die im reflektierten Licht undurchsichtig schwarze, im durchfallenden Licht in dünner Schicht rötlichbraune kolloidale Lösung war vollständig frei von Sediment. Sie wurde im Wasserstoffstrom eingeeengt und bei gelinder Wärme in vacuo getrocknet. Der Rückstand bildete spröde Lamellen, die sich in Wasser vollständig kolloidal lösten, wog 0.469 g und nach Abzug des kolloidalen Palladiums und des protalbinsauren Natriums 0.1512 g, während sich für MoO_3 0.1449 g, für $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 0.1654 g und für $\text{Mo}(\text{OH})_4$ 0.1857 g berechnen. Es hatte also wieder eine weitgehende Dehydratation stattgefunden.

Im Anschlusse an diese Versuche wurden auch Kobalthydroxydul, Bleihydroxyd und Ammoniumwolframat mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff zu reduzieren versucht, jedoch ohne Resultat. Die Substanzen blieben unverändert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

211. Frédéric Reverdin: Nitrirung der Acylderivate des *m*-Amino-phenols. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

In einer kürzlich gemeinsam mit K. Widmer unter diesem Titel veröffentlichten Abhandlung¹⁾, haben wir erwähnt, daß es uns Schwierigkeiten bereitete, nach der Nitrirungsmethode von Meldola²⁾ das Nitro-6-acetyl-*m*-aminophenol zu isolieren, das nach Angaben des Autors zugleich mit dem isomeren Nitro-4-Derivat entsteht.

¹⁾ B. 46, 4066 [1913]. ²⁾ Soc. 89, 925.