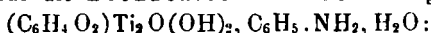


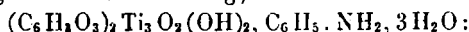
3 : 2 Mol. versetzt, zum Sieden erhitzt und mit überschüssiger Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure gefällt. Es wird heiß abgesaugt, erst mit heißer, verdünnter Anilinacetatlösung, später mit Alkohol-Äther und Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse ergab für die Brenzcatechin-Verbindung,



Ber. C 45.6, H 4.0, N 2.9, Ti 20.3,

Gef. » 45.6, » 4.2, » 2.9, » 20.3:

für die Pyrogallol-Verbindung,



Ber. C 35.8, H 3.6, N 2.3, Ti 23.9.

Gef. » 36.1, » 3.7, » 2.4, » 23.9.

Die Salze lösen sich in Anilin und in heißem Alkohol, aus welchem man größere Krystalle erhalten kann. In Wasser sind beide Salze unlöslich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

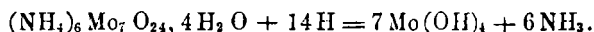
### 30. C. Paal und Hans Büttner:

#### Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin- gruppe. XI. Die Reduktion der Molybdänsäure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie  
der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1915.)

In der ersten Mitteilung über die katalytische Reduktion von Schwermetall-Oxyden<sup>1)</sup> berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Brünjes u. a. auch über das Verhalten wäßriger Lösungen von Ammonmolybdat gegen durch kolloidales Palladium aktivierten Wasserstoff. Wie die schon vor mehreren Jahren angestellten Versuche ergeben hatten, findet hierbei Reduktion zu Molybdäntetrahydroxyd statt:

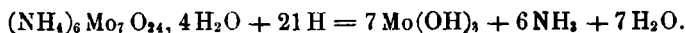


Wir haben nun die Versuche mit einem nach dem Verfahren von Paal und Amberger<sup>2)</sup> dargestellten, besonders wirksamen, kolloidalen Palladiumpräparat wiederholt und konnten feststellen, daß der Reduktionsprozeß relativ rasch bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem

<sup>1)</sup> B. 47, 2202 [1914].

<sup>2)</sup> B. 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].

Druck nach obiger Gleichung zum Molybdäntetrahydroxyd führt. Läßt man dann die weitere Einwirkung des Wasserstoffs bei schwacher Wärme und geringem Überdruck sich vollziehen, so geht die Reduktion langsam weiter und führt nach einigen Tagen zum schwarzen, durch seine große Schwerlöslichkeit in Säuren gekennzeichneten Molybdäntrihydroxyd<sup>1)</sup>:



Unsere erste, schon beschriebene Versuchsreihe (l. c.) hatte ergeben, daß die zur Überführung von 0.3 g Ammonmolybdat in das Tetrahydroxyd theoretisch erforderliche Menge von 37.77 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) nie ganz erreicht wurde, obwohl schließlich unter Anwendung von Wärme und Überdruck geschüttelt worden war. Diese früheren Versuche unterscheiden sich von den im folgenden angeführten nur dadurch, daß wir bei diesen in etwas stärkerer Verdünnung arbeiteten und ein frisch bereitetes, sehr wirksames Palladiumpräparat anwandten.

I. Versuch: 0.3 g Ammonmolybdat und 0.015 g kolloidales Palladium (= 0.0075 g Pd) wurden in Wasser gelöst und die auf 35 ccm verdünnte Mischung unter Vermeidung des Luftzutritts in die Wasserstoff enthaltende Schüttelente eingesaugt, die mit einer ebenfalls mit Wasserstoff gefüllten Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) verbunden war. Nachdem der Schüttelapparat in Gang gesetzt worden war, begann sofort die Absorption des Wasserstoffs, die in den ersten vier Stunden 36 ccm (unkorr.) betrug. Die Flüssigkeit, die zuerst die im durchfallenden Licht schwarzbraune Farbe des Palladiumhydrosols zeigte, nahm allmählich die dem Molybdäntetrahydroxyd-Hydrosol eigentümliche, dunkelrotbraune Färbung an. Das Hydrosol war nicht sehr beständig, schon nach ein paar Stunden begann es in Gestalt eines äußerst feinen Sediments auszuflocken.

Der Verlauf der Wasserstoffabsorption in den ersten vier Stunden ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	35	45	55	75	135	175	245
Absorb. H in ccm:	6.3	19.8	25.5	27.3	28.6	30	30.4	31	32	34	35	36

Die verbrauchten 36 ccm Wasserstoff entsprachen 32 ccm (0°, 760 mm) = 16 ccm Sauerstoff = 0.0229 g, die den im Ammonmolybdat vorhandenen 0.2446 g MoO<sub>3</sub> entzogen worden waren. 0.2446 g MoO<sub>3</sub> enthalten 0.163 g Mo und 0.0816 g O. Nach Abzug des dem MoO<sub>3</sub> durch die Reduktion entzogenen Sauerstoffs ergibt sich für das wasserfreie Reduktionsprodukt ein

<sup>1)</sup> Literatur s. Handbuch d. anorgan. Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. III, 1, S. 889—890.

Gehalt von 0.0587 g O. Daraus berechnet sich das atomistische Verhältnis 1 Mo:2.16 O.

Das Schütteln wurde unter den angegebenen Versuchsbedingungen weiter fortgesetzt, wobei die Wasserstoffabsorption ständig geringer wurde und nach 2 Tagen<sup>1)</sup> so gut wie vollständig aufhörte. Die verbrauchte Wasserstoffmenge entsprach nun fast genau der für die Reduktion zum  $\text{Mo(OH)}_4$  theoretisch erforderlichen.

Während bei dem in der früheren Mitteilung (l. c.) beschriebenen Versuch I mit 0.3 g Ammonmolybdat unter Anwendung von 0.01 g Pd in den ersten 35 Minuten nur 17 ccm H (unkorr.) verbraucht worden waren, wurde nun in der gleichen Zeit, bei derselben Molybdatmenge und nur 0.0075 g Pd eine Absorption von 30 ccm H erzielt.

Nachdem der Reduktionsprozeß bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck beendet war, setzten wir das Schütteln unter zeitweiliger Einwirkung von Wärme (50—60°) und schwachem Überdruck weiter fort, worauf die Wasserstoffabsorption wieder einsetzte. Sie verlief langsam und kam nach 3 Tagen zum Stillstande. Im ganzen wurden 60.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht, während die für die Reduktion zum  $\text{Mo(OH)}_3$  erforderliche Menge 56.65 ccm beträgt. Berechnet man aus dem Wasserstoffverbrauch in der oben angegebenen Art die Zusammensetzung des wasserfreien Reduktionsprodukts, so ergibt sich das Verhältnis 1 Mo:1.42 O.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß die Reduktion tatsächlich noch über das  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  bezw. dessen Hydrat hinausgeht. Der geringe, die theoretische Menge überschreitende Wasserstoffüberschuß (3.7 ccm) dürfte teils auf die Bildung von Palladiumwasserstoff, teils auf Verluste durch Wasserstoffdiffusion aus dem zur Verbindung der Schüttelente mit der Gasbürette dienenden Kautschukschlauch während der fünftägigen Versuchsdauer zurückzuführen sein.

Das Reduktionsprodukt hatte sich allmählich als schwarzes, äußerst feines Sediment abgeschieden, das auch das Palladiumhydrosol adsorbiert enthielt, denn die überstehende Flüssigkeit war schließlich hellgelb gefärbt. Das Molybdäntrihydroxyd erwies sich in kalter und warmer, verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure als sehr schwer löslich. Die geringe in Lösung gegangene Menge Molybdänisulfat bezw. -chlorid färbte das Lösungsmittel hellrot.

II. 0.3 g Ammonmolybdat und 0.02 g kolloidales Palladium (= 0.01 g Pd), in 40 ccm Wasser gelöst, wurden wie im ersten Versuch der Einwirkung gasförmigen Wasserstoffs unterworfen. Die Reduktion nahm den vorstehend beschriebenen Verlauf. Es wurden 58.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) anstatt der theoretisch berechneten 56.65 ccm verbraucht. Aus dem Wasserstoffverbrauch ergibt sich für das wasserfreie Reduktionsprodukt das Verhältnis 1 Mo:1.49 O.

<sup>1)</sup> Bei allen Versuchen blieb die Schüttelvorrichtung über Nacht in Ruhe.

III. Bei diesem Versuch wurden 0.9 g Ammonmolybdat und 0.06 g kolloidales Palladium (= 0.03 g Pd), in 90 ccm Wasser gelöst, angewandt.

In den ersten 3½ Stdn. nahm die Reduktion bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 70, 90, 120, 170, 215,  
Abs. H in ccm: 17, 30, 57, 62, 66, 68.4, 69.6, 70.6, 74, 78, 80, 82.2, 83.2.

Die absorbierten 83.2 ccm Wasserstoff entsprechen 74.6 ccm (0°, 760 mm), woraus sich für das Reduktionsprodukt in wasserfreiem Zustande das Verhältnis 1 Mo : 2.34 O ergibt.

Die Wasserstoffabsorption verlangsamte sich bei weiterer Dauer des Versuchs mehr und mehr und kam nach 3 Tagen zum Stillstand. Es war dann die für die Reduktion zu MoO<sub>2</sub> bezw. dessen Hydrat nötige Wasserstoffmenge annähernd verbraucht worden. Die Reduktion wurde dann unter Anwendung von Wärme und Überdruck fortgesetzt. Nach 8 Tagen war der Prozeß beendigt und 169 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) statt der von der Theorie verlangten 169.95 ccm verbraucht worden. Das wasserfreie Reduktionsprodukt besaß demnach die Zusammensetzung 1 Mo : 1.53 O.

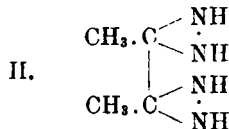
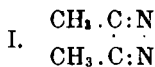
Das Molybdänhydroxyd hatte sich wieder als schwarzer Schlamm abgeschieden, der auch das kolloidale Palladium adsorbiert enthielt. In einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, bildete das Reduktionsprodukt schwarze, spröde, glänzende Krusten mit bläulichem Oberflächenschimmer.

### 31. Otto Diels und Karl Pflaumer: Über Azibutanon (I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1915.)

In ihrer Arbeit über die »Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone« haben Th. Curtius und K. Thun<sup>1)</sup> auch die Umsetzung zwischen Diacetyl und Hydrazin untersucht und dabei zwei Reaktionsprodukte: Dimethyl-aziätban (I) und Dimethylbishydrazimethylen (II):



fassen können.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 44, 174 [1891].