

sternförmig vereinigten Nadeln oder Prismen scheidet er sich aus der Lösung in Chloroform nach Zusatz von Petroläther ab. In kaltem Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigäther ist er leicht löslich, in Äther erheblich schwerer.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Bergmann für seine wertvolle Hilfe herzlichen Dank.

36. C. Paal und Christian Hohenegger: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XII. Die stufenweise Reduktion des Acetylens.

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

(Eingegangen am 6. Februar 1915.)

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die katalytische Hydrogenisation der Phenyl-propionsäure¹⁾, $C_6H_5.C C.OOH$, mit kolloidalem Palladium²⁾ und Wasserstoff berichtet, die so stufenweise die maleinoide Form der Zimtsäure, und zwar primär die labilste der 3 Modifikationen³⁾, und bei weiterer Reduktion die Hydrozimtsäure lieferte. Ebenso war schon früher von dem einen von uns und Gerum gezeigt worden, daß auch die Zimtsäure bei der katalytischen Hydrogenisation mit kolloidalem Palladium oder Platin in Hydrozimtsäure übergeht⁴⁾.

Im Anschlusse hieran und an unsere Beobachtungen über die Adsorption des Acetylens durch Palladium⁵⁾ haben wir schon vor fünf Jahren das Verhalten gasförmigen Wasserstoffs gegen Acetylen in Gegenwart kolloidalen Palladiums untersucht. Auf Grund der damals bekannten Erfahrungen ließ sich nicht voraussehen, ob eine stufenweise Hydrogenisation zu Äthylen und von diesem zu Äthan in glatter Weise gelingen würde.

Für die Hydrogenisation des Äthylens zum Äthan unter Anwendung von kolloidalem Palladium als Wasserstoffüberträger war dies allerdings kurz vorher durch den einen von uns und W. Hartmann nachgewiesen worden⁶⁾, nachdem schon vor längerer Zeit de Wilde⁷⁾ gezeigt hatte, daß Äthylen durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äthan übergeführt wird.

¹⁾ B. **42**, 3930 [1909]. ²⁾ B. **37**, 132 [1904]; **38**, 1398 [1905].

³⁾ B. **23**, 3130 [1890]; A. **287**, 1 [1895]. ⁴⁾ B. **41**, 2273 [1908].

⁵⁾ B. **43**, 2684, 2692 [1910]; **46**, 128 [1913]. ⁶⁾ B. **42**, 2239 [1909].

⁷⁾ B. **7**, 353 [1874].

Auch Nickel ist nach Sabatier und Senderens¹⁾ befähigt, ein Gemisch gleicher Volumina Äthylen und Wasserstoff bei höherer Temperatur in Äthan zu verwandeln. Dagegen war nach den vorliegenden experimentellen Erfahrungen eine glatte Halbreduktion des Acetylens nach der Gleichung: $C_2H_2 + 2H = C_2H_4$ nicht zu erwarten, denn Wilde fand (l. c.), daß Acetylen in Gegenwart von Platinschwarz auch dann Äthan liefert, wenn weniger Wasserstoff angewendet wird, als zur Äthanbildung erforderlich ist. Es bleibt dann ein Teil des Acetylens unverändert.

Bei Anwendung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen als Wasserstoffüberträger nahm nach Sabatier und Senderens²⁾ die Reduktion des Acetylens ebenfalls keinen glatten Verlauf, auch fand die Wirkung erst bei höheren Temperaturen statt. Mit Platin als Katalysator erhielten Sabatier und Senderens³⁾ ähnliche Resultate wie vor ihnen de Wilde (l. c.). Wenn auf 1 Volumen Acetylen weniger als 1 Vol. Wasserstoff verwendet kam, so entstand bei niedriger Temperatur neben Äthan wenig Äthylen und ein Teil des Acetylens blieb unverändert, während bei höherer Temperatur (180°) die Reaktion einen komplizierteren Verlauf nahm unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Nach Abschluß unserer Versuche zur stufenweisen Reduktion des Acetylens⁴⁾, über die nachstehend berichtet werden soll, sind dann von Chr. Kelber und A. Schwarz⁵⁾, ebenfalls im Erlanger Institut, Phenyl-acetylen und Diphenyl-diacetylen der stufenweisen katalytischen Hydrogenisation mit positivem Ergebnis unterworfen worden. Ebenfalls nach Beendigung unserer Versuche erschien ferner eine Patentschrift von W. Karo⁶⁾, in der die Gewinnung von Äthylen aus Acetylen und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators beschrieben ist. Als Katalysatoren verwendet Karo Mischungen von Metallen der Platingruppe mit unedlen Metallen, über die ein Gemisch gleicher Volumina Acetylen und Wasserstoff bei 90—100° geleitet wird.

¹⁾ C. 1897, II, 257; C. r. 124, 1358.

²⁾ C. 1899, I, 1270; C. r. 128, 1173; C. 1900, II, 167, 168; C. r. 130, 1559, 1623.

³⁾ C. 1900, II, 312; C. r. 131, 40.

⁴⁾ Chr. Hohenegger: Zur Kenntnis des Acetylens, Dissertation, Erlangen 1912.

⁵⁾ B. 45, 1946 [1912].

⁶⁾ D. R.-P. 253160, ausgegeben am 4. November 1912; C. 1912, II, 1954.

Unsere Versuche zur stufenweisen Hydrogenisation des Acetylen führten wir teils in der Gasbürette, teils in einem mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß, sowie auch, um größere Gasmengen anwenden zu können, im geschlossenen, kreisenden Gasstrom aus. Als Wasserstoffüberträger dienten wäßrige Lösungen des nach dem Paal-schen Verfahren (l. c.) dargestellten, festen Palladiumhydrosols. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur, manche der Bürettenversuche auch unter zeitweiliger Anwendung von geringem Überdruck ausgeführt. Bestand das Gasgemisch aus gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff, so war die Ausbeute an Acetylen von den Versuchsbedingungen abhängig. Aus festem Palladiumhydrosol frisch bereitete Lösungen, die große Mengen von Acetylen zu adsorbieren vermögen (l. c.), liefern geringere Ausbeuten an Äthylen wie schon gebrauchte Palladiumlösungen, weil ein Teil des vom Palladium adsorbierten Acetylen durch Kondensation oder Polymerisation chemisch verändert wird und dann nicht mehr zu Äthylen reduzierbar ist, während Palladiumlösungen, die schon mit Acetylen in Berührung waren, ihr Adsorptionsvermögen für dieses Gas allmählich mehr und mehr verlieren. Der Wasserstoff befindet sich in ersterem Falle dem noch unveränderten Acetylen gegenüber im Überschuß und reduziert daher einen mehr oder minder großen Teil davon unter dem Einfluß des Palladiums, je nach der Größe des Wasserstoffüberschusses, zu Äthan.

Versuche in der Gasbürette.

Für die folgenden Versuche diente ein 56.1 % Palladium enthaltendes kolloidales Palladiumpräparat.

Versuch I. In eine 30 ccm 97-prozentiges Acetylen enthaltende Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) wurde eine Lösung von 0.0894 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Als nach fünf Minuten ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen des Gases gelöst war, wurden aus einer reinen Wasserstoff enthaltenden Gasbürette 30 ccm in die Acetylenbürette hinübergedrückt, diese dann zur Vergrößerung der absorbierenden Flüssigkeitsoberfläche annähernd horizontal gelegt und zeitweise geschüttelt. Die Reaktion begann sofort, was sich an der Volumabnahme des Gasgemisches bemerklich machte:

Zeit in Minuten:	1	4	17	20	30	105
Volumabnahme des Gases in ccm:	2.2	9.4	19	22.6	33.4	34

Nach 16 Stunden 40 Minuten waren 34.4 ccm verschwunden. Dann blieb das Volumen konstant. Nachdem schon vor Beginn des Versuches 10 ccm Acetylen von der Palladiumlösung aufgenommen worden waren, hat also eine Volumverminderung des ursprünglich 60 ccm

betragenden Gasgemisches (19°, 735 mm) = 52.87 ccm (0°, 760 mm) um $10 + 34.4 = 44.4$ ccm stattgefunden, während bei quantitativem Verlauf der Reduktion: $C_2H_2 + 2H = C_2H_4$, das Reaktionsprodukt 30 ccm, oder bei Berücksichtigung der Löslichkeit des entstandenen Äthylens¹⁾ in der Palladiumlösung 28.5 ccm hätte betragen sollen. Tatsächlich waren am Ende des Versuches nur mehr 15.6 ccm Gas (18°, 738 mm) = 13.87 ccm (0°, 760 mm) vorhanden. In dem Gas wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, durch Reduktion entstandenes Äthylen und eventuell noch vorhandenes Acetylen, durch Absorption in Bromwasser bestimmt. In dem nicht absorbierten Gasrest ermittelten wir dann durch Absorption mittels Palladiumhydrosols und Natriumpikrats nach dem Verfahren von Paal und Hartmann²⁾ den unverbrauchten Wasserstoff. Der letzte Gasrest mußte aus Äthan und den geringen, nicht absorbierbaren Verunreinigungen der angewandten Gase bestehen.

Die Analyse ergab in Vol.-Proz.: ungesättigte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Äthylen 50 %, Wasserstoff 10.25 %, Äthan (unabsorbierbarer Gasrest) 39.75 %.

II. Bei diesem Versuche wurde, umgekehrt wie im ersten, das Palladiumhydrosol zuerst mit Wasserstoff in Berührung gebracht und dann das Acetylen zugefügt. Auch verwendeten wir nur halb soviel Palladium wie im ersten Versuch.

In eine 30 ccm Wasserstoff enthaltende Gasbürette wurde eine Lösung von 0.0447 g kolloidalem Palladium (= 0.025 g Pd) in 4 ccm Wasser eingesaugt, dann 30 ccm 97-prozentiges Acetylen eintreten gelassen und wie in Versuch I zeitweilig geschüttelt.

Zeit in Minuten:	1	3	9	14	24	44	79
Volumabnahme des Gases in ccm:	5.6	10.6	16.6	20.6	27.6	39.2	42.6

Nach weiterem, mehrstündigem Stehen betrug die Volumabnahme 42.8 ccm und blieb dann unverändert. Von dem 60 ccm (18°, 731 mm) = 52.84 ccm (0°, 760 mm) betragenden Anfangsvolumen blieb nach beendeter Reduktion ein Gasrest von 17.2 ccm (17°, 733 mm) = 15.27 ccm (0°, 760 mm), der, wie in Versuch I analysiert, 73.25 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Der durch Bromwasser nicht absorbierbare Gasrest von 26.75 Vol.-Proz. bestand aus Äthan und Wasserstoff, dessen Menge diesmal nicht bestimmt wurde.

Als wir vor 5 Jahren diese Versuche gleichzeitig mit denen über die Adsorption des Acetylens durch Palladium (l. c.) ausführten, kannte man nur ein gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Acetylens neben anderen Gasen, das von Fritz Haber in

¹⁾ 100 Vol. Wasser lösen bei 9° 18.8 Vol. C_2H_4 .

²⁾ B. 43, 243 [1910].

seiner Habilitationsschrift¹⁾ kurz beschrieben worden war. Als Absorptionsflüssigkeit verwendet Haber ammoniakalische Silberlösung. Da jedoch, wenn die Methode brauchbare Resultate liefern soll, die Menge des Silbers in der Absorptionsflüssigkeit nur wenig mehr betragen darf, als gerade für die Bildung des Acetylsilbers erforderlich ist, so muß für jedes zu analysierende Gasgemisch die zur Absorption des Acetyls notwendige Silbermenge erst durch Vorversuche annähernd ermittelt werden, was das Verfahren etwas umständlich gestaltet.

Wir gingen ebenfalls, und zwar damals noch ohne Kenntnis der Haberschen Methode, von ammoniakalischer Silberlösung als Absorptionsmittel für Acetylen aus, und es ist uns auch gelungen, ein einfaches, gasvolumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Acetylen neben Äthylen und anderen Gasen auszuarbeiten, das, wenn auch keine sehr genauen, so doch praktisch brauchbare Resultate liefert²⁾.

Die meisten der hier mitzuteilenden Versuche waren jedoch schon vor Ausarbeitung dieses gasvolumetrischen Verfahrens ausgeführt und die Menge des in den Reduktionsprodukten eventuell noch vorhandenen, nicht in Reaktion getretenen Acetyls nicht bestimmt worden.

Wir haben darum nochmals den folgenden Versuch angestellt und im Reaktionsprodukt neben Äthylen auch das unangegriffene Acetylen ermittelt.

III. In die Quucksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette kamen je 35 ccm Wasserstoff und 98-prozentiges Acetylen, worauf eine Lösung von 0.0186 g kolloidalem Palladium (= 0.01 g Pd) in 5 ccm Wasser eingesaugt wurde. Im übrigen wurde wie in den vorhergehenden Versuchen verfahren.

Zeit in Minuten:	1	2	4	10	180	345
Verbrauchtes Gas in ccm:	2	3	5	7.2	46	46.8

Das Gasgemisch blieb dann noch $2\frac{1}{2}$ Tage in der Bürette, wobei noch eine geringe Volumabnahme auf 47.2 ccm stattfand. Anfangsvolumen = 70 ccm (22°, 733 mm) = 60.57 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 22.8 ccm (19°, 734 mm) = 20.06 ccm (0°, 760 mm).

Es hatte somit wieder eine über die theoretische beträchtlich hinausgehende Volumverringerng des ursprünglichen Gasgemisches und zwar fast genau um zwei Drittel, statt um die Hälfte stattgefunden.

Die Analyse des Gasrestes ergab: 7 Vol.-Proz. Acetylen, 78.94 % Äthylen, 9.68 % Äthan, 4.38 % Wasserstoff.

¹⁾ Experimentelle Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen; Karlsruhe 1896, Verlag R. Oldenbourg.

²⁾ Hohenegger, Dissertation, S. 61: Erlangen 1912.

Aus den vorstehend mitgeteilten 3 Versuchen geht hervor, daß je nach den Versuchsbedingungen ein mehr oder minder großer Teil des angewandten Acetylen durch den mittels kolloidalen Palladiums aktivierten Wasserstoff in Äthylen übergeführt wird, daß aber der Verlauf der Reaktion durch die von uns (l. c.) nachgewiesene enorme Adsorptionsfähigkeit des Palladiums für Acetylen stark beeinflußt wird. Je mehr Palladium angewendet wird, desto geringer ist die Menge der gasförmigen Endprodukte und auch die Menge der darin vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wesentlich aus Äthylen bestehend. So betrug in Versuch I mit 0.05 g Pd die Menge des gasförmigen Endproduktes nur 52.4 % vom Volumen des angewandten Acetylen und das Reduktionsprodukt enthielt 50 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe (C_2H_4 und C_2H_2). In Versuch II mit 0.025 g Pd betrug das Endvolumen 58.1 % mit 73.25 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen und in Versuch III mit 0.01 g Pd wurden 66.2 % Endvolumen mit 85.94 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen (78.94 % C_2H_4 und 7 % C_2H_2) erhalten.

In unseren Mitteilungen über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium und Palladiumschwarz haben wir darauf hingewiesen (l. c.), daß das adsorbierte Acetylen durch das Palladium wenigstens zum Teil in Polymerisations- oder Kondensationsprodukte unbekannter Art umgewandelt wird, die teils flüssig und flüchtig, teils halbfest und schwer flüchtig sind und in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge noch nicht isoliert werden konnten. Diese Umwandlungsprodukte sind durch aktivierten Wasserstoff natürlich nicht mehr zu Äthylen reduzierbar.

Im folgenden Versuch brachten wir das kolloidale Palladium mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge Acetylen in Berührung, bis keine Adsorption mehr stattfand und ließen dann erst Wasserstoff zutreten, dessen Menge so bemessen wurde, daß sein Volumen dem des noch vorhandenen gasförmigen und gelösten, nicht adsorbierten Acetylen gleich war.

IV. Angewendet 30 ccm 96-prozentiges Acetylen und 0.0932 g kolloid. Palladium (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Nach 145 Minuten war das Gasvolumen annähernd konstant geworden und auf 12.2 ccm zurückgegangen. Da Wasser und auch wäßrige Lösungen von kolloidalem Palladium bei Zimmertemperatur ein der angewandten Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen Acetylen zu lösen vermögen, so sind von 17.8 ccm Acetylen, die vom flüssigen Palladiumhydrosol aufgenommen wurden, 7.8 ccm adsorbiert und 10 ccm gelöst worden. Nachdem somit die Menge des nicht adsorbierten Acetylen 10 + 12.2 ccm beträgt, wurden 22 ccm Wasserstoff zugefügt, worauf die Gasbürette in horizontaler Lage von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde. Nach 14 Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Das 34.2 ccm betragende Gas-

volumen (16° , 734 mm) = 30.54 ccm (0° , 760 mm) war nach Verlauf dieser Zeit auf 14.4 ccm (16° , 736 mm) = 12.86 ccm (0° , 760 mm) zurückgegangen. Von den 22 ccm Wasserstoff waren also 20 ccm (unkorr.) verbraucht worden.

Das zurückbleibende Gas enthielt 77.77 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Der 22.23 % betragende, durch Brom nicht absorbierbare Gasrest, aus Äthan und Wasserstoff bestehend, wurde nicht analysiert.

V, a. Bei dem in unserer Mitteilung über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Palladium beschriebenen Versuch II (l. c. S. 2687) waren in $5\frac{1}{2}$ Tagen 26.38 ccm Acetylen (0° , 760 mm) durch 0.1864 g kolloid. Palladium (= 0.1 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, adsorbiert worden und 15.4 ccm gasförmiges Acetylen in der Bürette vorhanden, wozu noch 10 ccm gelöstes Acetylen kommen. Die Menge des vom Palladium nicht adsorbierten Acetylens beträgt somit 25.4 ccm. Wir ließen darauf 25 ccm Wasserstoff einwirken.

Zeit in Minuten:	1	2	7	12	21	31
Volumabnahme des Gases in ccm:	3.6	5.4	8.8	14	18.8	22

Nach 15 Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Anfangsvolumen 40.4 ccm (19° , 731 mm) = 35.51 ccm (0° , 760 mm), Endvolumen 18 ccm (17° , 726 mm) = 15.81 ccm (0° , 760 mm). Dieses Gas enthielt 52.22 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 44.45 % Äthan und 3.33 % Wasserstoff.

Der im Versuch V, a hinterbleibende, durch Brom nicht absorbierbare, wesentlich aus Äthan bestehende beträchtliche Gasrest weist darauf hin, daß das vom Palladiumhydrosol adsorbierte Acetylen, wenn es mit dem Palladium längere Zeit ($5\frac{1}{2}$ Tage) in Berührung war, für die Reduktion zu Äthylen so gut wie nicht mehr in Frage kommt, da andernfalls der Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthylen) im Verhältnis zum durch Brom nicht absorbierbaren Gasrest weit höher hätte sein müssen, weil das gesamte Acetylen, einschließlich des adsorbierten, dem Wasserstoff gegenüber in großem Überschuß vorhanden war und daher die Äthanbildung zurücktreten mußte. Es zeigt sich dies am Ergebnis des Versuchs IV. Hier blieb das adsorbierte Acetylen nur ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden mit dem Palladium in Berührung, worauf Wasserstoff zugegeben wurde. Aus der im Vergleich zu Versuch V, a weit höheren Ausbeute an Äthylen ergibt sich, daß vom adsorbierten Acetylen wenigstens ein Teil noch als solches vorhanden war.

Nach Beendigung des Versuchs V, a wurde das Palladiumhydrosol aus der Gasbürette herausgespült und von der so erhaltenen Flüssigkeit ein Teil des Wassers abdestilliert, wobei auch eine kleine Menge

ölicher Tröpfchen in das Destillat übergingen. Um der Palladiumlösung auch eventuell vorhandene, nicht flüchtige Umwandlungsprodukte des adsorbierten Acetylen zu entziehen, wurde sie mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten einen geringen amorphen Rückstand hinterließ.

Die so behandelte kolloidale Palladiumlösung versetzten wir nach Verflüchtigung des dariu gelösten Äthers mit verdünnter Schwefelsäure und lösten den aus freier Protalbiosäure und adsorbiertem festem Palladiumhydrosol bestehenden flockigen, gut ausgewaschenen Niederschlag wieder in wenig Wasser, das ein paar Tropfen Natronlauge enthielt. Das so erhaltene flüssige Palladiumhydrosol wurde dann wieder auf 10 ccm verdünnt.

V, b. Diese Lösung wurde in eine 50 ccm Acetylen enthaltende Gasbürette eingesaugt. Nach 44 Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Nach dieser Zeit waren 18.4 ccm Acetylen von der Lösung aufgenommen worden, von denen 10 ccm gelöst, 8.4 ccm von Palladium adsorbiert wurden. Das schon einmal mit Acetylen behandelte Palladium (V, a) hatte also sein Adsorptionsvermögen für dieses Gas zum großen Teile eingebüßt. Zu den noch gasförmig vorhandenen 31.6 ccm Acetylen wurde das gleiche Volumen Wasserstoff gegeben und die Bürette in horizontaler Lage von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Zeit in Minuten:	1	2	30	65	90	130	160	280
Verbraucht. Gas in ccm:	3.2	4.1	14	19	29.4	31.8	32	32.2

Nach dieser Zeit änderte sich das Gasvolumen nicht mehr. Das Anfangsvolumen betrug 63.2 ccm (18°, 741 mm) = 56.54 mm (0°, 760 mm), das Endvolumen 31 ccm (18°, 741 mm) = 27.68 ccm (0°, 760 mm). Das Gas wurde in der Bromwasserpipette vollständig adsorbiert, enthielt daher weder Äthan noch unangegriffenen Wasserstoff. Der gesamte Wasserstoff war also zur Äthylenbildung verbraucht worden und ein ihm gleiches Volumen dieses Gases aus dem Acetylen entstanden. Es hatte also eine quantitative Umwandlung des noch gasförmig vorhandenen Acetylen in Äthylen stattgefunden.

V, c. Nach Entfernung des Gases vom vorhergehenden Versuch aus der Bürette wurden zu der darin befindlichen Palladiumlösung zuerst 30 ccm Acetylen und dann 30 ccm Wasserstoff gegeben und geschüttelt. Da das Hydrosol noch vom vorhergehenden Versuch mit Gas gesättigt war, ging nur wenig Acetylen in Lösung.

Zeit in Minuten:	1	2	12	30	65
Verbraucht. Gas in ccm:	4.4	5.8	10	12.2	15.6

Nach dieser Zeit blieb der Apparat in Ruhe und die Reduktion schritt nur langsam fort. Nach fast 20 Stunden war das Gasvolumen konstant und

35.2 ccm Gas verschwunden. Anfangsvolumen 60 ccm (18°, 740 mm) = 53.5 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 25.8 ccm (17°, 740 mm) = 23.12 ccm (0°, 760 mm).

Das Gas enthielt 84.5 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

V, d. Die vom vorhergehenden Versuch in der Burette vorhandene Palladiumlösung wurde nun ein viertes Mal mit je 30 ccm 97-prozentigem Acetylen und Wasserstoff zusammengebracht und geschüttelt.

Zeit in Minuten:	1	2	7	25	50	70	120	315
Verbraucht. Gas in ccm:	2	3.6	5	8.8	15	24.4	31.4	36.4

Nach dieser Zeit änderte sich das Gasvolumen nicht mehr. Anfangsvolumen 60 ccm (18°, 740 mm) = 53.5 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 23.6 ccm (21°, 740 mm) = 21.15 ccm (0°, 760 mm).

Das nach der Reduktion verbleibende Gas enthielt 85.6 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Während bei Versuch V, b in dem das Acetylen im Überschuß vorhanden war, der zugesetzte Wasserstoff vollständig für die Äthylenbildung verwendet wurde, trat bei den Versuchen V, c und d, in denen gleiche Volumina Acetylen und Wasserstoff zur Wirkung kamen, keine quantitative Reduktion zu Äthylen ein. Sie betrug nur 84.5 bzw. 85.5 % vom gasförmigen Reaktionsprodukt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß diese Werte etwas zu hoch sind, weil ja neben Äthylen auch etwas Äthan entstanden war und dementsprechend eine gewisse Menge Acetylen unangegriffen bleiben mußte.

Versuche im Schüttelgefäß.

Die nachfolgenden Versuche wurden in der von Paal und Gerum¹⁾ beschriebenen, mit einer Gasburette verbundenen Schüttelente von bekanntem Rauminhalt ausgeführt. Die Schüttelente enthielt Acetylen und die kolloidale Palladiumlösung. Sie wurde mit der Wasserstoff enthaltenden Gasburette verbunden (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) und dann der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Der Reduktionsprozeß wurde unterbrochen, wenn ein dem vorhandenen Acetylen gleiches Volumen Wasserstoff verbraucht war, worauf das im Schüttelgefäß vorhandene Gas analysiert wurde.

VI. Die 117 ccm fassende Schüttelente wurde mit 96-prozentigem Acetylen gefüllt, mit einer 60 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasburette verbunden, dann unter Vermeidung des Luftzutritts eine Lösung von 0.0559 g kolloidalem Palladium (= 0.03 g Pd) in 5 ccm Wasser eingesaugt und der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Die Reduktion des Acetylens begann sofort.

¹⁾ B. 41, 813 [1908].

Zeit in Minuten:	2	10	15	23	32	38	52	60	85	105	120
Verbraucht H in ccm:	2.6	6	10.8	18	23.4	28.6	39.6	45.6	60	67.4	78
Zeit in Minuten:				125	127	134	135				
Verbr. H in ccm:				97.2	102.6	115.4	117				

Nach 85 Minuten waren die 60 ccm Wasserstoff in der Bürette verschwunden, worauf eine neue Bürette mit 57 ccm Wasserstoff angesetzt wurde. Nach weiteren 50 Minuten waren auch diese und somit im ganzen 117 ccm Wasserstoff verbraucht.

Das Gas enthielt 64.63 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, überwiegend C_2H_4 . Der Rest von 35.37 % bestand aus Äthan und etwas Wasserstoff. Es zeigt sich also auch hier wieder wie bei den Versuchen Nr. I und Va, daß frisch bereitete Palladiumhydrosol die Ausbeute an Äthylen herabsetzen, obwohl bei dem Versuche in der Schüttelente die Bedingungen für die Äthylenbildung günstiger wie bei den Versuchen in der Gasbürette lagen, weil in jenen der Wasserstoff nur allmählich zum Acetylen trat und dieses daher, besonders anfänglich, in großem Überschuß vorhanden war.

Zu den beiden folgenden Versuchen dienten Lösungen von kolloidalem Palladium, die schon mit Acetylen vorbehandelt waren und dadurch die Fähigkeit, dieses Gas zu adsorbieren und chemisch zu verändern, zum größten Teil verloren hatten.

VII. Eine zur Adsorption des Acetylen gebrauchte Palladiumlösung¹⁾, die 0.0932 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd) in 5 ccm Wasser enthielt, wurde in ein 139 ccm 98-prozentiges Acetylen fassendes Schüttelrohr eingesaugt, das mit einer 70 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden war, und dann die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt.

Zeit in Minuten:	10	15	35	45	55	65	210
Verbr. H in ccm:	3.6	11	16.2	20	27.2	31.8	70

Erst nach 3 $\frac{1}{2}$ Stunden war der in der Bürette vorhandene Wasserstoff verbraucht, worauf eine 69 ccm Wasserstoff enthaltende Gasbürette an die Schüttelente angesetzt wurde. Nach weiteren 15 Stunden, einschließlich der Zeit über Nacht, wo der Apparat in Ruhe blieb, war auch der Inhalt dieser Bürette verbraucht worden.

Das Gas enthielt nun 80 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aus Äthylen und wenig Acetylen bestehend.

VIII. 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, das ebenfalls schon zu Acetylen-Adsorptionsversuchen

¹⁾ Das verwendete Palladiumhydrosol hatte unmittelbar vorher zu dem in unserer Mitteilung »Über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium« beschriebenen Versuch I (B. 43, 2687 [1910]) gedient.

gedient hatte¹⁾, wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, die so erhaltene Adsorptionsverbindung von freier Protalbinsäure und festem Palladiumhydrosol nach dem Auswaschen wieder in etwas Natronlauge enthaltendem Wasser gelöst, auf 10 ccm verdünnt und in eine Acetylen enthaltende Schüttelente eingesaugt. Hier blieb die Lösung bis zur Sättigung mit dem Acetylen in Berührung, adsorbierte aber nur mehr wenig davon. Das vom Hydrosol adsorbierte und darin gelöste Gas wurde durch Einleiten von Acetylen ergänzt. Die Schüttelente enthielt nun 138 ccm gasförmiges Acetylen, das gelöste und adsorbierte Gas uneingerechnet. Sie wurde hierauf mit einer 70 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden und die Schüttelvorrichtung in Bewegung gebracht, worauf die Reduktion einsetzte.

Zeit in Minuten:	3	13	18	43
Verbr. H in ccm:	1.4	2.4	3.8	12.8

Erst nach 16 Stunden, einschließlich der Zeit über Nacht, wo nicht geschüttelt wurde, waren die 70 ccm Wasserstoff verbraucht. Nachdem von dem Inhalt einer zweiten Gasbürette in 65 Minuten 61 ccm Wasserstoff absorbiert waren und daher nahezu gleiche Volumina Acetylen und Wasserstoff aufeinander reagiert hatten, wurde der Versuch abgebrochen und der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wesentlich Äthylen, im Gase bestimmt. Er betrug 76.74 Vol.-Proz.

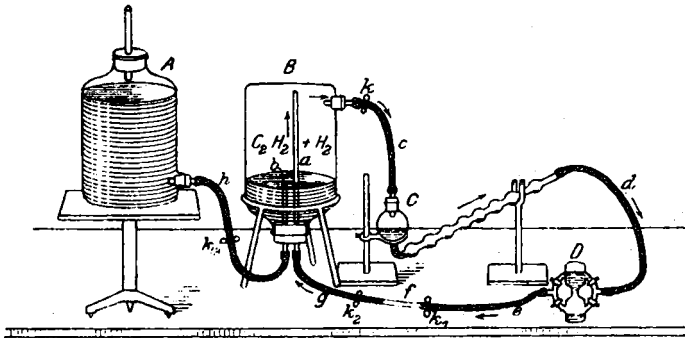
Vergleicht man das Ergebnis des Versuches VI, bei dem frisches Palladiumhydrosol verwendet wurde, mit dem der Versuche VII und VIII mit kolloidalem Palladium, das schon vorher zur Adsorption von Acetylen gedient hatte, so zeigt sich auch hier, wie bei den vorher beschriebenen analogen Versuchen in der Gasbürette, daß bei Verwendung von gebrauchtem Palladium (Versuch VII und VIII) sich die Äthylenausbeute erheblich erhöht; sie betrug ungefähr $\frac{4}{5}$ vom Volumen des gasförmigen Reduktionsprodukts, während in Versuch VI ein Teil des Acetylens durch die kondensierende oder polymerisierende Wirkung des Palladiums der Reduktion entzogen wurde, und die Äthylenausbeute auf weniger als $\frac{2}{3}$ vom Reaktionsprodukt zurückging.

Versuche im geschlossenen Gasstrom.

Um die Reduktionsversuche auch mit etwas größeren Gasmengen ausführen zu können, bedienten wir uns des nebenstehend abgebildeten Apparats, in dem sich die Reduktion des Acetylens im geschlossenen, kreisenden Gasstrom vollzog.

¹⁾ Die Lösung war zu Versuch IV a und b, beschrieben in der vorstehend zitierten Abhandlung, verwendet worden.

Der Apparat besteht aus zwei miteinander verbundenen, je 5 l fassenden Flaschen *A* und *B*. Die Flasche *B* ist kalibriert, um die bei der Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff eintretende Volumenabnahme messen zu können. Die Flasche steht in Verbindung mit dem das Palladiumhydrosol enthaltenden Kugelapparat *C* und dieser mit der kleinen, sanduhrförmigen Quecksilberpumpe *D*¹⁾, die wieder mit der Flasche *B* verbunden ist.



Vor dem Versuch wird Flasche *B* vollständig mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und mit Acetylen gesättigt, von dem ungefähr 6 Vol.-Proz. gelöst werden. Die Flasche wird dann in die aus der Figur ersichtliche Stellung gebracht. Der am Tubus angesetzte Schlauch *c* ist durch die Klemmschraube *K* verschlossen. Die durch Schlauch *h* mit *B* verbundene Flasche *A* wird tiefer als *B* gestellt und nun durch das mit dem Schlauchstück *g* verbundene Rohr *a* das aus gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff bestehende Gasmisch in *B* eingeleitet. Die durch das Gasmisch aus *B* verdrängte Kochsalzlösung fließt solange nach *A*, bis die Oberfläche der Lösung den oberen Rand des Rohres *b* erreicht hat, worauf die Schlauchstücke *g* und *h* durch die Klemmschrauben *K*₂ und *K*₃ verschlossen werden. Hierauf bringt man die Flasche *A* in die aus der Zeichnung ersichtliche Stellung. Man verbindet nun den mit einer wäßrigen Lösung von 0.3168 g kolloidalem Palladium (= 0.17 g Pd) beschickten Kugelapparat *C* durch das Schlauchstück *c* einerseits mit der Flasche *B*, andererseits mit der Quecksilberpumpe *D* und läßt bei geöffneten Hähnen der Pumpe und nachdem man die Klemmschrauben *K* und *K*₃ ebenfalls geöffnet hat, durch Zufießen der Kochsalzlösung von *A* nach *B* das Gasmisch zur Verdrängung der Luft durch *C* und *D*

¹⁾ Eine Abbildung der Quecksilberpumpe und die Beschreibung ihrer Handhabung findet sich in H. Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., S. 228—229.

gehen, von wo es durch das Schlauchstück *e* und das Glasrohr *f* entweicht. Nachdem ungefähr 1—1½ l Gas durchgeleitet worden waren, verbindet man, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, den Schlauch *g* mit dem kurzen Glasrohr *f*, das seinerseits durch den Schlauch *e* mit *D* in Verbindung steht. Damit ist der Stromkreis geschlossen. Nun wird der Zutritt der Kochsalzlösung nach *B* durch Schließen der Klemmschraube *K*₃ abgesperrt, das Gasvolumen in der graduierten Flasche *B* abgelesen und bei geöffneten Klemmschrauben *K*, *K*₁ und *K*₂ die kleine Quecksilberpumpe in Gang gesetzt, die ein langsames Kreisen des Gasgemisches in der durch die Pfeile in der Figur angedeuteten Richtung bewirkt. Die Hydrogenisation des Acetylen findet in dem mit der Palladiumlösung gefüllten Kugelapparat *C* statt. Die durch die Reduktion bedingte fortschreitende Volumenabnahme wird durch zeitweiliges Zutretenlassen von Kochsalzlösung von *A* nach *B* ausgeglichen.

Von einigen Versuchen seien die beiden folgenden kurz angeführt:

IX. Nach Verdrängung der Luft in der oben angegebenen Art waren in der Flasche *B* noch 2 l des Acetylen-Wasserstoffgemisches vorhanden, das wir nun so lange zirkulieren ließen, bis Volumkonstanz eingetreten war. Das Volumen betrug nun ungefähr dreiviertel Liter. Es hatte also eine Volumenabnahme über die Hälfte stattgefunden. Das gasförmige Reduktionsprodukt enthielt 12.8 Vol.-Proz. Acetylen, 62.8 % Äthylen, 22.8 % Äthan und 1.6 % Wasserstoff.

Der Versuch hatte 3 Tage gedauert, jedoch war der Gasstrom täglich nur 6 Stunden in Bewegung, die übrige Zeit blieb die Quecksilberpumpe in Ruhe.

X. In diesem Versuche wurde die schon in Versuch IX gebrauchte Palladiumlösung wieder verwendet. Es gelangten wieder 2 l der Mischung gleicher Volumina Acetylen und Wasserstoff zur Einwirkung. Der Versuch wurde abgebrochen, nachdem das Gasvolumen auf 1 l zurückgegangen war. Die Versuchsdauer war fast dieselbe wie beim vorhergehenden Versuch

Das Gas bestand aus 11.6 Vol.-Proz. Acetylen, 71.2 % Äthylen, 10 % Äthan und 7.2 % Wasserstoff.

Vergleicht man die Ausbeuten an Äthylen in den beiden Versuchen IX und X, so zeigt sich abermals, daß bei Anwendung frisch dargestellter Palladiumlösungen die Äthylenbildung zugunsten der Äthanbildung mehr zurücktritt, wie bei Benutzung von mit Acetylen vorbehandelten Palladiumhydrosolen, die nur mehr wenig Acetylen zu adsorbieren und chemisch zu verändern vermögen.