

$C_{23}H_{30}O_8$ zukommt. Vermutlich entsteht die zweibasische Säure $C_{23}H_{30}O_8$ in der Weise, daß in der dem Strophantidin entsprechenden Oxyssäure, $C_{23}H_{32}O_6$ eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydiert wird.

Säure aus Cymarin: 4.130 mg Sbst. (bei 90° im Vakuum getrocknet): 9.65 mg CO_2 , 2.70 mg H_2O . Säure aus Strophantin: 3.976 mg Sbst.: 9.31 mg CO_2 , 2.59 mg H_2O .

$C_{23}H_{30}O_8$. Ber. C 63.56, H 6.96.
Gef. » 63.73, 63.86, » 7.32, 7.29.

Titration: 0.1007 g Sbst. verbrauchten 4.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge.

Äquivalentgewicht $C_{23}H_{30}O_8$ (zweibasisch). Ber. 217. Gef. 222.

Um unsere Formulierung zu erbärten, haben wir noch den Dimethylester der Säure mit Diazomethan in Acetonlösung bereitet und untersucht; er krystallisiert aus wäßrigem Methylalkohol in langen Nadeln und schmilzt bei 214°.

4.250 mg Sbst. (aus Cymarin): 10.15 mg CO_2 , 2.89 mg H_2O . — 4.346 mg Sbst. (aus Strophantin): 10.355 mg CO_2 , 2.965 mg H_2O .

$C_{25}H_{34}O_8$. Ber. C 64.90, H 7.41.
Gef. » 65.13, 64.98, » 7.61, 7.63.

Methoxylbestimmung: 4.200 mg Sbst. (aus Cymarin): 4.155 mg AgJ. — 4.245 mg Sbst. (aus Strophantin): 4.175 mg AgJ.

$C_{25}H_{34}O_8$. Ber. 2(OCH₃) 13.42. Gef. 2(OCH₃) 13.07, 12.98.

120. C. Paal und Anton Schwarz:

Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin- gruppe. XIII. Die Hydrogenisation des Äthylens mit kolloidalem Platin.

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

(Eingegangen am 22. Mai 1915.)

Vor sechs Jahren berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die Hydrogenisation des Äthylens¹⁾ unter Verwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellten kolloidalen Palladiums²⁾ als Wasserstoffüberträger. Nachdem schon vorher Paal und Gerum gezeigt hatten, daß zimtsaures Natrium durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart des nach obigem Verfahren dargestellten Platinhydrosols³⁾, wenn auch weniger rasch wie bei Verwendung von Palladiumhydrosol, zum

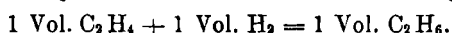
¹⁾ B. 42, 2239 [1909].

²⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905].

³⁾ B. 37, 126 [1904].

Natriumsalz der Hydrozimsäure¹⁾ reduziert wird, haben wir, um die Brauchbarkeit auch des Platinhydrosols für katalytische Hydrierungen weiter zu prüfen und um die Wirkungen beider Hydrosole mit einander vergleichen zu können, die Reduktion des Äthylens durch gasförmigen Wasserstoff und Platinhydrosol ausgeführt und berichten nachstehend über diese schon vor längerer Zeit angestellten Versuche.

Der Reduktionsprozeß verläuft nach der Gleichung:



Wir führten die Versuche mit Mischungen gleicher Raumteile Äthylen und Wasserstoff teils in der Gasbürette, teils in dem von Paal und Gerum²⁾ beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß aus. Die stattfindende Hydrogenisation wird durch die Volumabnahme, die der Menge des gebildeten Äthans gleich ist, in der Gasbürette gemessen. Die quantitative Reduktion zu Äthan hat stattgefunden, wenn das ursprüngliche Volumen des Gasgemisches auf die Hälfte zurückgegangen und dann Volumkonstanz eingetreten ist.

In den nachstehend zu beschreibenden Versuchen haben wir den Einfluß der Platinmenge und der Konzentration des Hydrosols auf den zeitlichen Verlauf der Hydrogenisation, sowie auch das Verhalten schon zu Hydrogenisationen gebrauchter Hydrosole geprüft. Alle Versuche fanden bei Zimmertemperatur und bei gewöhnlichem Druck statt. Bei den Versuchen im Schüttelgefäß ließen wir die Hydrogenisation teils im Ruhezustande, teils unter dem Einfluß der Schüttelbewegung sich vollziehen.

Das zu den Versuchen verwendete Äthylen gewannen wir aus Äthylenbromid, das wir in alkoholischer Lösung mit platinierterem Zink behandelten. Es wurde in einem Gasometer aufgefangen, dessen Sperrwasser vorher mit Äthylen gesättigt worden war. Der Gasometer blieb unter Wasser aufbewahrt. Nach dreitägiger Aufbewahrung wurde er immer wieder mit frisch bereitetem Äthylen gefüllt. Das für Versuch I benutzte Äthylen enthielt 0.5 Vol.-Proz., das für die folgenden Versuche 2 Vol.-Proz. durch Brom nicht absorbierbares Gas. Als Katalysator diente ein Präparat von kolloidalem Platin, das in trockenem Zustande 58.7 % Platin neben protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid enthielt.

Versuche in der Gasbürette.

I. Versuch. Eine Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette wurde mit 25 ccm Äthylen beschickt und unter Vermeidung

¹⁾ B. 41, 2281 [1908].

²⁾ B. 41, 813 [1908].

des Luftzutritts eine Lösung von 0.08 g kolloidalem Platin (= 0.047 g Pt) in 10.6 ccm Wasser eingesaugt. Infolge der Löslichkeit des Äthylens in Wasser ging das Volumen des Gases auf 23.6 ccm zurück. Wir ließen dann 25 ccm Wasserstoff zutreten, worauf die Bürette zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche des Hydrosols annähernd horizontal gelegt und in regelmäßigen Zwischenräumen mit der Hand geschüttelt wurde. Um eine Erwärmung des Gases zu vermeiden, wurde die Bürette nur am capillaren Ende oberhalb des Hahnes berührt. Die Reduktion begann sofort nach Zutritt des Wasserstoffs. Die an der Bürette von Zeit zu Zeit abgelesene Volumabnahme entspricht der Menge des entstandenen Äthans.

Zeit in Minuten:	1	2	5	7	10	25	35	50	95	160
Äthan in ccm:	0.2	1	2.6	3.6	5.6	14.6	18	20.4	22.4	24.2

Nach 160 Minuten war das Gasvolumen konstant geworden. Das Äthylen enthielt 0.5% Verunreinigung. In 25 ccm sind also 24.87 ccm reines Gas enthalten. Zieht man ferner die Löslichkeit des Äthans in Wasser bezw. im Hydrosol, die erheblich geringer wie die des Äthylens ist und die für 10.6 ccm Hydrosol 0.42 ccm beträgt, in Rechnung, so erhält man ein Gasvolumen von 24.45 ccm, in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Volumabnahme. Temperatur und Barometerstand (17°, 736 mm) waren während des Versuchs gleich geblieben. Die Reduktion des Äthylens war also quantitativ vor sich gegangen.

II. Bei diesem Versuche haben wir die dem von Paal und Hartmann angewandten Palladiumhydrosol (0.05 g Pd) (l. c.) äquivalente Menge Platin (= 0.0915 g), die in 0.156 g des kolloidalen Platinpräparates enthalten ist, in 10 ccm Wasser gelöst und in die mit 25 ccm Äthylen beschickte Gasbürette eingesaugt. 0.8 ccm Wasser dienten zum Nachspülen des Hydrosols, worauf wir 25 ccm Wasserstoff zutreten ließen.

Im übrigen wurde wie im ersten Versuch verfahren.

Zeit in Minuten:	1	3	5	7	9	19	28	40	88
Äthan in ccm:	1.8	4.4	6.8	9.4	12.2	19.6	22.6	24	24.4

Das Äthylen enthielt 2% Verunreinigung, bestand also aus 24.5 ccm reinem Äthylen. Temperatur und Barometerstand (17°, 732 mm) waren während des Versuchs konstant geblieben. Die Reduktion war also wieder quantitativ verlaufen.

Paal und Hartmann (l. c.) haben bei ihrem Versuch I, den sie unter den gleichen Bedingungen, mit demselben Gasvolumen und unter Anwendung einer 0.05 g Palladium entsprechenden Menge Palladiumhydrosol anstellten, die quantitative Reduktion des Äthylens in 70 Minuten erzielt. Vergleicht man das Ergebnis dieses

Versuchs mit denen der beiden vorstehend beschriebenen, so findet man, daß bei Anwendung annähernd gleicher Mengen Palladium (0.05 g) und Platin (0.047 g) in letzterem Falle etwas mehr als die doppelte Zeit zur Reduktion gleicher Volumina Äthylen unter denselben Versuchsbedingungen erforderlich ist. Bei Verwendung einer dem Palladium (0.05 g) äquivalenten Menge Platin (0.0915 g) verläuft die Reduktion in ungefähr gleicher Zeit, in 70 Minuten bei Verwendung von Palladiumhydrosol, in 88 Minuten mit Platinhydrosol. Die drei Kurven der nachstehenden Figur 1 veranschaulichen den Verlauf des Versuchs I mit Palladium (l. c.) und der Platinversuche I und II.

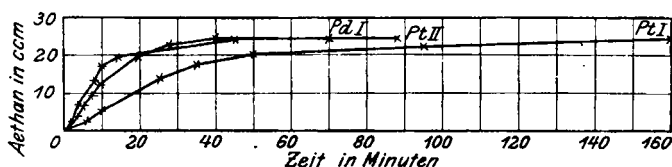


Fig. I.

Versuche im Schüttelgefäß.

Für die beiden folgenden Versuche III und IV dienten die in den beiden ersten Versuchen verwendeten Platinhydrosole als Katalysatoren.

III. Für den Versuch benutzten wir ein aus gleichen Raumteilen Äthylen und Wasserstoff bestehendes Gasmisch. Die 69 ccm fassende Schüttelente wurde mit Wasser gefüllt, dieses durch das Gasmisch verdrängt, das dann noch einige Zeit hindurchgeleitet wurde. Das Schüttelgefäß verbanden wir dann mit einer 81 ccm der Gasmischung enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), so daß das Gesamtvolumen des Gases 150 ccm betrug. Hierauf wurde die im Versuch I benutzte kolloidale Platinlösung (0.047 g Pt) in das Schüttelgefäß eingesaugt. Die Reduktion setzte sofort ein. Während der ersten 118 Minuten blieb der Apparat in Ruhe, worauf geschüttelt wurde.

Zeit in Minuten:	3	5	38	43	58	88	118	133	148	178	208	273	358
Äthan in ccm:	3	5	12.2	13.2	16.2	20.5	24	30.4	36	43	48	54.4	69.6

Über Nacht unterblieb das Schütteln. Am andern Tag trat nach einstündigem Schütteln Volumkonstanz ein. Versuchsdauer einschließlich der Ruhezeit 22 Stunden.

150 ccm des angewandten Gasmisches (19°, 724 mm) = 130 ccm (0°, 760 mm), davon die Hälfte = 65 ccm Äthylen, abzüglich 2% Verunreinigung = 1.3 ccm ergaben 63.7 ccm reines Äthylen.

Anfangsvolumen in der Gasbürette 91 ccm (19°, 724 mm) = 78.93 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 17.5 ccm = 15.18 ccm (0°, 760 mm). Die Volum-

abnahme beträgt somit 63.75 ccm (0°, 760 mm). Hiervon ist in Abzug zu bringen das Volumen des in 10.6 ccm Hydrosol gelösten Äthans = 0.43 ccm. Es wurden somit 63.32 ccm Wasserstoff verbraucht und eine dem gleiche Menge Äthan (theoretisch 63.7 ccm) gebildet. Der Prozeß ist daher so gut wie quantitativ verlaufen.

IV. Der Versuch wurde in demselben Apparat und mit der gleichen Gasmenge (150 ccm) ausgeführt. Als Katalysator diente das im Versuch II benutzte Platinhydrosol (= 0.0915 g Pt), dessen Volumen nach dem Einsaugen und Nachspülen 12.8 ccm betrug. Die Reaktion begann sofort nach dem Einsaugen der Platinlösung. Während der ersten 15 Minuten blieb der Apparat in Ruhe, worauf die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt wurde.

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	50	90	135	195	225	375
Äthan in ccm:	4.4	6.8	8.8	12.3	13.4	24.5	33.4	42.6	53.2	59.6	62

Über Nacht wurde die Schüttelvorrichtung abgestellt und am andern Tag noch 2½ Stunden geschüttelt, worauf das Volumen konstant blieb.

Versuchsdauer einschließlich der Zeit, in der nicht geschüttelt wurde, 23¼ Stunden.

150 ccm des Gasgemisches (17°, 734 mm) = 133 ccm (0°, 760 mm), davon die Hälfte = 66.65 ccm abzüglich 2% Verunreinigung = 1.35 ccm = 65.3 ccm reines Äthylen. Die Volumabnahme betrug 74.2 ccm, die sich aus 67 ccm (17°, 734 mm) und 7.2 ccm (18°, 734) = 59.23 + 6.4 = 65.65 ccm (0°, 760 mm) zusammensetzen. Rechnet man hiervon das im Hydrosol gelöste Äthan = 0.51 ccm ab, so sind 65.14 ccm Wasserstoff verbraucht und ebensoviel Äthan gebildet worden. Die Reduktion ist daher wieder quantitativ vor sich gegangen.

V. Der Versuch wurde mit der gleichen Menge Gasgemisch ausgeführt. Als Katalysator verwendeten wir diesmal eine frisch bereitete Lösung von 0.156 g kolloidalem Platin (= 0.0915 g Pt) in 10 ccm Wasser. Der Apparat blieb während der ganzen Versuchsdauer in Ruhe.

Zeit in Minuten:	2	4	6	9	13	18	28	63	103
Äthan in ccm:	5	6	8.4	11.4	15	20	25	31	38

Versuchsdauer 23¼ Stunden. Den im Gasgemisch vorhandenen 65.07 ccm reines Äthylen (0°, 760 mm) steht ein Verbrauch von 64.61 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff (korr.) in guter Übereinstimmung gegenüber.

In der nachstehenden Abbildung II ist der Verlauf der Äthanbildung in den Versuchen III, IV und V durch die entsprechend bezeichneten Kurven dargestellt. In Kurve III zeigt sich der Einfluß des Schüttelns auf die Beschleunigung der Reaktion im steileren Anstieg der Kurve von der 118. Minute ab. Der Einfluß des »Alterns« der Katalysatoren (Verwendung schon gebrauchter Hydrosole) ergibt sich aus einem Vergleich der Kurven III und IV mit V, in dem ein frisch vorbereitetes Hydrosol benutzt wurde. Obwohl bei diesem Versuche der Apparat in Ruhe blieb, während bei Versuch IV nach der

15. Minute geschüttelt wurde, verläuft die Äthanbildung z. B. in der 20. Minute bei Versuch V fast doppelt so schnell wie zur selben Zeit in Versuch IV.

Der Einfluß der Menge des Katalysators zeigt sich bei einem Vergleich der Kurve III (0.047 g Pt) mit den beiden anderen (0.0915 g Pt).

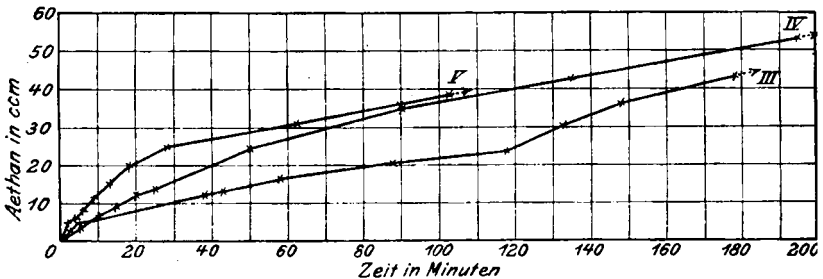


Fig. II.

VI. Dieser Versuch wurde genau wie der vorhergehende ange- stellt, nur mit dem Unterschiede, daß sofort nach dem Einsaugen des Hydrosols die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt wurde.

Zeit in Minuten:	3	5	10	17	21	30	40	50	95	154	200	280
Äthan in cc m:	5.6	8	12	17	22	29	33	37.1	49.6	56.2	62.4	72

Nach dieser Zeit war der größte Teil des Wasserstoffes verbraucht. Der Apparat blieb dann über Nacht in Ruhe. Am andern Tag wurde noch kurze Zeit geschüttelt, worauf das Volumen konstant blieb. Angewandt 150 cc m (20°, 738 mm) = 132 cc m (0°, 760 mm), davon 66 cc m abzüglich 2% Verunreinigung = 1.32 cc m = 64.68 cc m reines Äthylen.

Anfangsvolumen in der Bürette 91 cc m (20°, 738 mm) = 80.01 cc m (0°, 760 mm). Endvolumen 17.6 cc m (20°, 738 mm) = 15.49 cc m (0°, 760 mm). Volumabnahme 64.52 cc m (0°, 760 mm). Nach Abrechnung des in 10 cc m Hydrosol gelösten Äthans = 0.4 cc m sind somit 64.12 cc m Wasserstoff verbraucht und ebensoviel Äthan gebildet worden.

VII. Im Auschlusse an den vorstehenden Versuch, in dem die 0.05 g Palladium äquivalente Menge Platin (0.0915 g), in 10 cc m Wasser gelöst, verwendet worden war, sollte nun festgestellt werden, in welcher Art die gleiche Menge Platin in stärkerer Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen würde. Es wurden daher 0.156 g kolloid. Platin = 0.0915 g Pt) in 2.5 cc m Wasser ge- löst, in den 150 cc m Gasmischung enthaltenden Apparat eingesaugt und sofort geschüttelt.

Zeit in Minuten:	5	9	11	15	20	25	30	35	60	100	140	180
Äthan in cc m:	5.6	11.3	14.7	20.5	26.5	32.5	37.5	41.5	52	60.9	67.3	70.5

Die Reduktion war in 4 Stdn. 25 Min. beendigt.

150 ccm Gasgemisch (15°, 736 mm) = 134.9 ccm (0°, 760 mm), davon 67.45 ccm — 1.35 ccm Verunreinigung = 66.1 ccm reines Äthylen. Volumabnahme 73.6 ccm (15°, 736 mm) = 66.2 ccm (0°, 760 mm), abzüglich 0.1 ccm gelöstes Äthan = 66.1 ccm verbrauchter Wasserstoff = Äthan, das in theoretischer Menge entstanden war.

Die beiden folgenden Versuche wurden ausgeführt, um die Wirkung sehr kleiner Platinmengen von verschiedener Konzentration auf die Geschwindigkeit der Hydrogenisation kennen zu lernen.

VIII. Für den Versuch diente ein Platinhydrosol, das in 10 ccm Lösung 0.156 g kolloidales Platin (= 0.0915 g Platin, äquivalent mit 0.05 g Pd) enthielt und schon zu einem Reduktionsversuch gedient hatte. Von dieser Lösung wurde 1 ccm = 0.00915 g Pt genommen und möglichst verlustlos in den das Gasgemisch enthaltenden Apparat eingesaugt, worauf sofort geschüttelt wurde.

Zeit in Minuten:	2	7	10	15	25	40	50	80	110	140	170
Äthan in ccm:	1.8	4.4	8.4	13.4	21.4	27.4	31.4	41.2	48.8	54.6	59.8

Nach Verlauf von 5 Stdn. 50 Min. war der Versuch beendigt.

Das Gasgemisch betrug bei diesem Versuch 157 ccm (17°, 734 mm) = 139.52 ccm (0°, 760 mm), davon 69.76 — 1.4 (2% Verunreinigung) = 68.36 ccm reines Äthylen (0°, 760 mm).

Anfangsvolumen = 81.9 ccm (17°, 734 mm) = 72.33 ccm (0°, 760 mm).

Endvolumen = 5 » (17°, 739 ») = 4.44 » (0°, 760 »).

Somit 67.89 ccm Volumabnahme, abzüglich 0.02 ccm gelöstes Äthan = 67.87 ccm verbrauchter Wasserstoff = Äthan.

IX. Von dem ursprünglichen Hydrosol wurde wieder 1 ccm (= 0.00915 g Pt) genommen, diesmal aber mit 4 ccm Wasser verdünnt. Im übrigen wurde wie schon angegeben verfahren.

Zeit in Minuten:	1	4	8	13	18	23	28	38	48
------------------	---	---	---	----	----	----	----	----	----

Äthan in ccm:	3	5	8	11	14	16	21	23	25.5
---------------	---	---	---	----	----	----	----	----	------

Nach fünfständigem Schütteln waren 62.5 ccm Gas verbraucht, dann blieb der Apparat über Nacht in Ruhe. Am andern Tag wurde bis zur Volumkonstanz noch 2½ Stdn. geschüttelt. Versuchsdauer einschließlich der Ruhezeit 21½ Stunden. 150 ccm Gasgemisch (16°, 735 mm) = 134.1 ccm (0°, 760 mm) 67.05 — 1.34 (Verunreinigung) = 65.71 ccm reines Äthylen (0°, 760 mm).

Volumabnahme = 65.45 ccm (0°, 760 mm), hiervon abgezogen 0.2 ccm gelöstes Äthan, ergibt 65.25 ccm verbrauchten Wasserstoff = Äthan.

In der Figur III sind die den Versuchen VI, VII, VIII und IX entsprechenden Kurven verzeichnet, die den Einfluß der Menge und der Konzentration des Katalysators auf den Verlauf der Hydrogenisation veranschaulichen.

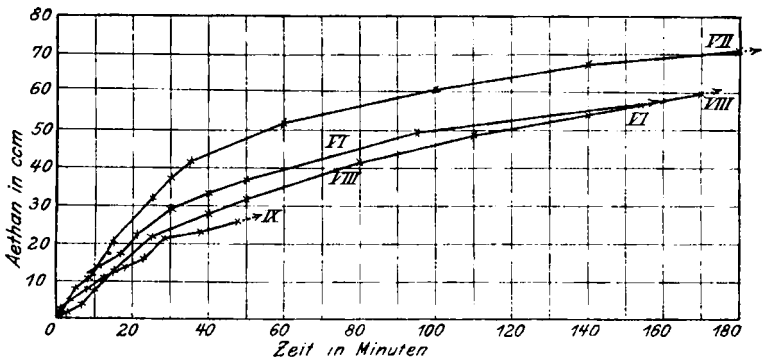


Fig. III.

Die Kurven VI und VII einerseits, VIII und IX andererseits zeigen den Verlauf der Katalyse bei Anwendung je gleicher Mengen des Katalysators in verschiedener Konzentration (10 ccm und 2.5 ccm bzw. 5 ccm und 1 ccm). Der beschleunigende Einfluß der stärkeren Konzentration tritt deutlich hervor, doch sind die Geschwindigkeiten nicht direkt proportional, sondern stehen in viel kleinerem Verhältnis. Die den Versuchsnummern VIII und IX entsprechenden Kurven zeigen außerdem die Wirkung sehr kleiner Katalysatormengen, ein Zehntel von denen der Versuche VI und VII. Die Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden sich aber nur in viel geringerem Grade wie die Katalysatormengen.

Innerhalb gewisser Grenzen sind also sowohl die Mengen als auch die Konzentrationen des Katalysators auf den Hydrogenisationsverlauf von geringem Einfluß. Die Proportionalität zwischen Menge und Konzentration des Katalysators einerseits und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits dürfte wohl erst bei Anwendung noch kleinerer Quantitäten Platinhydrosol von verschiedener Konzentration deutlicher zum Vorschein kommen.

Vergleicht man schließlich die katalytische Wirkung des Palladiumhydrosols (l. c.) mit der des auf gleiche Art gewonnenen Platinhydrosols, so ergibt sich, daß auch bei Anwendung äquivalenter Mengen die Wirkung des Palladiums jener des Platins etwas überlegen ist.