

3-Bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon) (Formel VIII).

Die Addition von Hydrazin an Oxalyl-bis-anthranil wird mit denselben Gewichtsverhältnissen vorgenommen, wie mit Malonyl-bis-anthranil, nur erwärmt man $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 40 — 45° und läßt dann bis zum anderen Tage stehen; die wie oben filtrierte Substanz wird sorgfältig im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten vollständig dem Malonylderivat, ist jedoch in Alkali schwer löslich, ebenso in Mineralsäure und reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Auch läßt sie sich nicht umkrystallisieren; sie schmilzt bei 219 — 220° unter Aufschäumen.

0.1687 g Sbst.: 0.3295 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.0855 g Sbst.: 17.15 ccm N (14° , 754 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 53.93, H 4.50, N 23.60.
Gef. » 53.27, » 4.80, » 23.41.

Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (Formel X).

1 g Hydrazinverbindung wurde mit 40 g Wasser auf 70° erwärmt und tropfenweise Natronlauge bis zur Lösung zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbt. Nach Abkühlen und Filtrieren wird mit Essigsäure angesäuert, worauf die Substanz nach längerem Stehen sich abscheidet. Sie ist recht schwer löslich und wird aus der 500-fachen Menge zuvor erhitzten, 96-proz. Alkohols umkrystallisiert, wobei lanzettförmige, verwachsene, schwach citronengelbe Nadeln erhalten werden, die bei 177 — 178° schmelzen und in verdünnter Soda löslich sind.

0.1574 g Sbst.: 0.3088 g CO_2 , 0.0653 g H_2O . — 0.0920 g Sbst.: 18.55 ccm N (15° , 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 53.93, H 4.50, N 23.59.
Gef. » 53.51, » 4.64, » 23.25.

148. C. Paal und Anton Schwarz: Über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Platin, Iridium und Osmium und durch Platinschwarz.

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

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Christian Hohenegger nachgewiesen hat, zeigt elementares Palladium die Eigenschaft, große Mengen von Acetylen¹⁾ zu adsorbieren. Die schon vor mehreren Jahren angestellten Versuche hatten ergeben, daß die

¹⁾ B. 43, 2684, 2693 [1910]; 46, 128 [1913].

Aufnahme des Gases sowohl durch das nach Paal-Amberger dargestellte flüssige Palladiumhydrosol¹⁾ als auch durch Palladiumschwarz in wäßriger Suspension und in trockenem Zustande nur allmählich stattfindet. Die Adsorption verläuft anfangs relativ rasch und verlangsamt sich mehr und mehr. Durch Anwendung gelinder Wärme und schwachen Überdrucks gelingt es dann, noch weitere Mengen von Acetylen zur Adsorption zu bringen, bis schließlich nach einigen Tagen der Prozeß definitiv zum Stillstand kommt.

Dieser langsam verlaufende Vorgang ist bedingt durch die Eigenschaft des Palladiums, das auf seiner Oberfläche verdichtete Acetylen allmählich zu verändern und in noch nicht näher untersuchte, flüssige und feste Polymerisations- oder Kondensationsprodukte überzuführen, die das kolloidale oder feinverteilte Metall umhüllen und so das Adsorptionsvermögen des Palladiums für Acetylen stetig vermindern und bei wiederholter Einwirkung schließlich vernichten.

Im Anschluß an die Versuche mit Palladium haben wir auch das Verhalten von Platinhydrosol²⁾ und Platinschwarz gegen Acetylen geprüft und konnten feststellen, daß auch dieses Metall beträchtliche Mengen des Gases zu adsorbieren vermag, jedoch sind die gefundenen Werte niedriger als beim Palladium und schwanken wie bei diesem, je nach den Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Auch konnten wir, wie beim Palladium, feststellen, daß das Platin als Hydrosol, entsprechend seiner größeren Oberflächenentwicklung, mehr Acetylen aufzunehmen vermag wie als Platinschwarz.

Bei Anwendung von Platin als Adsorptionsmittel wird ebenfalls das adsorbierte Acetylen langsam zum Teil in höhermolekulare Produkte verwandelt, die die Metallpartikelchen einhüllen und für weitere Adsorptionen unwirksam machen.

Ferner wurden auch die nach dem Paal-Ambergerschen Verfahren darstellbaren Hydrosole des Iridiums³⁾ und Osmiums⁴⁾ auf ihr Verhalten gegen Acetylen untersucht. Das Ergebnis war, daß Acetylen weder von Iridium noch von Osmium adsorbiert wird.

Acetylen und Platinhydrosol.

Bei den Versuchen über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumhydrosol (l. c.) wurde zwecks Ermittlung des vom Metall adsorbierten Gases von der Gesamtmenge des vom Hydrosol aufgenommenen Acetylens ein dem angewandten Volumen der Flüssigkeit

¹⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905].

²⁾ B. 37, 126 [1904].

³⁾ B. 37, 137 [1904].

⁴⁾ B. 40, 1392 [1907].

sigkeit gleiches Gasvolumen in Abzug gebracht, in der, wie die nachfolgend zu beschreibenden Löslichkeitsbestimmungen ergaben, richtigen Annahme, daß die Löslichkeit des Acetylen im Hydrosol nicht erheblich von der in reinem Wasser abweichen würde.

Über die Löslichkeit des Acetylen in reinem Wasser finden sich aus neuerer Zeit Angaben von E. Mueller¹⁾, der feststellte, daß sich in 100 ccm Wasser bei 19° und 755 mm Barometerstand 97.36 ccm = 90.36 ccm (0°, 760 mm) und bei 12° und 755 mm 106.1 ccm = 101.54 ccm (0°, 760 mm) Acetylen lösen. Von unseren für die Adsorptionsversuche verwendeten zwei Präparate von kolloidalem Platin mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid enthielt das eine 50.0 %, das andere 58.7 % Platin in festem Zustande. Wir haben daher die Löslichkeit des Acetylen in wäßrigen Lösungen von protalbinsaurem Natrium bestimmt und den so gefundenen Löslichkeitswert bei unseren Adsorptionsversuchen in Abzug gebracht. Das für die Löslichkeitsbestimmungen benutzte Acetylen enthielt 1.3—2 Vol.-Proz. durch Brom nicht absorbierbare Gase.

Die Löslichkeitsversuche führten wir in einer mit Gasbürette verbundenen Schüttelente²⁾ aus, die wir dann auch zu den Adsorptionsversuchen verwendeten. Das Schüttelgefäß wurde mit Wasser gefüllt und dieses durch gereinigtes Acetylen verdrängt, das dann noch einige Zeit hindurchgeleitet wurde. Hierauf verbanden wir das so vorbereitete Schüttelgefäß mit einer ebenfalls Acetylen enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), notierten nach Ausgleich des im Schüttelgefäß vorhandenen kleinen Überdrucks das Volumen in der Bürette und saugten unter Vermeidung des Luftzutritts in die Schüttelente 10 ccm der Flüssigkeit ein, deren Lösungsvermögen für das Gas bestimmt werden sollte. Dann wurde der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Die Löslichkeitsbestimmungen fanden bei Zimmertemperatur (15—20°) statt.

Die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit ergab sich aus der Differenz zwischen Anfangs- und End-Volumen in der Bürette, wobei zum Anfangsvolumen des Gases das Volumen der eingesaugten Flüssigkeit addiert werden mußte. Da während der längere Zeit in Anspruch nehmenden Adsorptionsversuche mit Acetylen und Platinhydrosol Zimmertemperatur und Luftdruck schwankten, mußten, um vergleichbare Werte zu erhalten, die an der Bürette abgelesenen Anfangs- und End-Volumina auf Normalvolumen (0°, 760 mm) reduziert werden. Die Differenz, abzüglich des vom Hydrosol gelösten Acetylen, ergab dann die Menge des vom Platin adsorbierten Gases.

Aus diesem Grunde haben wir auch bei den Löslichkeitsbestimmungen die Anfangs- und Endvolumina auf 0° und 760 mm reduziert und so das Volumen des gelösten Acetylen auch als Normalvolumen erhalten.

Unsere Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Werte:

¹⁾ J. pr. [2] 58, 22 [1908].

²⁾ B. 41, 813 [1908].

10 ccm reines Wasser lösten in 2 Versuchen bei Zimmertemperatur 9.8 ccm bzw. 9.5 ccm Acetylen (0°, 760 mm).

Schwach alkalisches Wasser, das in 10 ccm 1 Tropfen 25-prozentiger Natronlauge enthielt, nahm in 2 Versuchen 7.85 ccm und 7.91 ccm Acetylen (0°, 760 mm) auf.

Das Lösungsvermögen des Wassers für Acetylen wird also schon durch einen geringen Alkaligehalt nicht unbeträchtlich (um ca. 20 %) herabgesetzt.

Da das Platinhydrosol protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthält, so wurde die Löslichkeit des Acetylens in wäßrigen Lösungen dieses Salzes bestimmt.

Für die Versuche dienten zwei Lösungen, von denen die eine in 10 ccm 0.2 g, die andre 0.4 g protalbinsaures Natrium enthielt.

2 Versuche mit den beiden Lösungen ergaben (bei 18°, 718 mm) den gleichen Wert 10.37 ccm (0°, 760 mm).

Mit der 0.4 g Salz enthaltenden Lösung wurden dann noch 2 Bestimmungen (bei 20°, 720 mm) ausgeführt und 9.83 ccm und 9.45 ccm (Normal-Volumen) gefunden. Der Mittelwert der Löslichkeit aus den Versuchen ergab 9.9 ccm. Er unterscheidet sich somit fast gar nicht von der Löslichkeit des Acetylens in reinem Wasser.

I. Versuch: Für den Versuch diente ein Hydrosol, das in 10 ccm Wasser 0.16 g des kolloidalen Platinpräparats mit 58.7 % Pt (= 0.0939 g Pt) enthielt. Das Schüttelgefäß und die damit verbundene Gasbürette waren in der oben angegebenen Weise mit Acetylen gefüllt worden, worauf das Hydrosol eingesaugt und der Schüttelapparat in Gang gesetzt wurde.

Zeit in Minuten:	1	2	5	10	15	50	155
Volumabnahme in ccm ¹⁾ :	4.2	6	11.8	12.6	13.2	14	15.4

Nach 2½ Stunden war die Adsorption sehr langsam geworden. Es wurde nun durch Heben des Quecksilbers in der Bürette ein geringer Überdruck im Schüttelgefäß und, nach Schließen der Verbindungshähne, in der Bürette wieder der normale Druck hergestellt, um die Gefahr einer Gasdiffusion durch den Verbindungsschlauch zu vermeiden.

Nach 4 Stunden waren 21 ccm Gas verschwunden. Der Apparat blieb dann über Nacht in Ruhe. Am folgenden Tag wurde wieder geringer Überdruck hergestellt und weiter geschüttelt. Nach im ganzen 29½-stündiger Versuchsdauer war Volumkonstanz eingetreten.

Das Anfangsvolumen in der Gasbürette betrug 66.4 ccm (13°, 733 mm) = 60.06 ccm (0°, 760 mm), das Endvolumen 45.4 ccm (14°, 730 mm) = 40.7 ccm (0°, 760 mm).

Es waren somit 19.36 ccm Acetylen vom Hydrosol aufgenommen worden, wovon 9.9 ccm, als in der Flüssigkeit gelöst, abzurechnen

¹⁾ Die in diesem und den folgenden Versuchen an der Bürette abgelesenen Volumabnahmen sind nicht jede einzeln auf Normalvolumina reduziert worden; dies geschah nur für Anfangs- und End-Volumina.

sind. Die angewandten 0.0939 g Platin hatten somit 9.46 ccm Acetylen (0° , 760 mm) adsorbiert.

II. Bei diesem Versuche kamen 10 ccm einer wäßrigen Lösung von 0.4 g des 50-prozentigen Platinpräparats (= 0.2 g Pt) zur Anwendung. Die Ausführung des Versuchs geschah wie vorstehend angegeben. Nach 80 Minuten waren 13 ccm Gas verschwunden. Es wurde dann geringer Überdruck hergestellt und während des Schüttelns zeitweilig durch eine untergestellte kleine Flamme das Schüttelgefäß auf $40-50^{\circ}$ erwärmt. Nach 93 Stunden 20 Minuten war das Gasvolumen in der Bürette konstant geworden.

Das Anfangsvolumen betrug 65 ccm (20° , 737 mm) = 57.14 ccm (0° , 760 mm), das Endvolumen 39.2 ccm (20° , 720 mm) = 33.64 ccm (0° , 760 mm).

Es waren somit $23.5 - 9.9 = 13.6$ ccm Acetylen vom kolloidalen Platin adsorbiert worden.

Ein weiterer Versuch, bei dem 1 g kolloidales Platin (= 0.5 g Pt) angewendet worden war, mißlang, da gegen Ende des Versuchs der Apparat undicht wurde. Wir verwendeten dieses mit Acetylen vorbehandelte Platinhydrosol für den folgenden Versuch, um festzustellen, ob es bei erneuter Einwirkung des Gases dieses noch zu adsorbieren vermöge.

III. Das mit Acetylen vorbehandelte Platinhydrosol wurde vor der wiederholten Behandlung mit diesem Gase in lose verschlossenem Kölbchen vier Wochen stehen gelassen und dann in der angegebenen Weise in das Acetylen enthaltende Schüttelgefäß eingesaugt. Das Volumen des Hydrosols betrug 23 ccm. Nachdem bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck Volumkonstanz eingetreten war, setzten wir das Schütteln unter zeitweiliger Anwendung von schwachem Überdruck und Wärme (50°) fort, bis nach vier Tagen der Versuch beendigt war.

Anfangsvolumen 73.2 ccm (18° , 732 mm) = 64.55 ccm (0° , 760 mm),

Endvolumen 46 » (15° , 738 ») = 41.5 » (0° , 760 »).

Es waren somit 23.05 ccm (0° , 760 mm) Acetylen verbraucht worden. Da aber das Volumen des Hydrosols 23 ccm betrug, die den ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen zufolge 22.77 ccm des Gases zu lösen vermögen, so bleiben nur 0.28 ccm als vom Platin adsorbiertes Acetylen. Durch die Vorbehandlung mit Acetylen hatte also das Platin sein Adsorptionsvermögen für dieses Gas so gut wie vollständig eingebüßt und verhält sich demnach ähnlich wie Palladium (l. c.).

Acetylen und Platinschwarz.

Die Versuche mit in Wasser suspendiertem Palladiumschwarz hatten ergeben (l. c.), daß dieses das Drei- bis Viertausendfache seines Volumens an Acetylen zu adsorbieren vermag, während für trocknes Palladiumschwarz die Werte zwischen 559—1357 schwankten.

Wie die beiden folgenden Versuche lehren, besitzt das in Wasser suspendierte Platinschwarz ein viel geringeres Adsorptionsvermögen für Acetylen.

IV. Für den Versuch verwendeten wir 0.5 g Platinschwarz, welches, in wenig Wasser suspendiert, in das mit Acetylen beschickte Schüttelgefäß eingesaugt wurde, wobei mit soviel Wasser nachgespült wurde, daß sein Volumen im ganzen 10 ccm betrug. Es wurde zuerst bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, später unter geringem Überdruck und zeitweiligem geringem Erwärmen geschüttelt. Nach 70^h40' war das Gasvolumen in der Bürette konstant geworden.

Anfangsvolumen 60 ccm (17°, 733 mm) = 53.24 ccm (0°, 760 mm),

Endvolumen 37.6 » (17°, 727 ») = 33.08 » (0°, 760 »).

Es waren 20.16 ccm Acetylen (0°, 760 mm) verbraucht. Da 10 ccm reines Wasser nach unseren Versuchen bei Zimmertemperatur im Mittel 9.65 ccm Acetylen (0°, 760 mm) lösen, ist dieses Volumen abzurechnen und es sind daher von 0.5 g Platinschwarz 10.51 ccm Acetylen adsorbiert worden.

V. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt. Es wurden 0.25 g Platinschwarz, in 10 ccm Wasser suspendiert, verwendet. Nach 74 Stunden hatte Volumkonstanz stattgefunden.

Anfangsvolumen 39.4 ccm (20°, 734 mm) = 34.49 ccm (0°, 760 mm),

Endvolumen 18 » (17°, 725 ») = 15.75 » (0°, 760 »).

0.25 g Platinschwarz hatten somit 18.74—9.65 = 9.09 ccm Acetylen adsorbiert, also fast ebensoviel wie die doppelte Menge Platin im Versuch IV.

Ver- suchs- Nr.	Ver- suchs- Dauer	Gewicht des Pt g	Adsorb. C ₂ H ₂ in ccm (0°, 760 mm)	Gewicht d. adsorb. C ₂ H ₂ g	Adsorb. C ₂ H ₂ auf 100 Tle. Pt	Moleküle C ₂ H ₂ auf 1 Atom Pt	Volumina C ₂ H ₂ auf 1 Vol. Pt
I.	29 ^a 25'	0.0939	9.46	0.01105	11.8	0.885:1	2175:1
II.	95 ^a 20'	0.2	13.6	0.01588	7.84	0.596:1	1462:1
IV.	70 ^h 40'	0.5	10.51	0.01227	2.45	0.184:1	451:1
V.	74 ^h	0.25	9.09	0.01062	4.25	0.332:1	781:1

Ein Vergleich der in obiger Tabelle zusammengestellten Ergebnisse mit den Resultaten der analogen Versuche unter Anwendung

von Palladiumhydrosol und Palladiumschwarz (l. c.) zeigt, daß diese ein erheblich größeres Adsorptionsvermögen für Acetylen besitzen wie die entsprechenden Platinpräparate.

Ganz indifferent gegen Acetylen verhalten sich, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht, die nach Paal und Amberger dargestellten Hydrosole des Iridiums und Osmiums (l. c.).

Diese Versuche wurden in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. Biehler¹⁾ und Dr. Goes²⁾ im Zusammenhange mit einer Prüfung des katalytischen Verhaltens der vorgenannten Hydrosole ausgeführt.

Acetylen und Iridiumhydrosol.

VI. Der Adsorptionsversuch mit Iridiumhydrosol wurde in einer Acetylen und Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette ausgeführt. Das für den Versuch benutzte Iridiumhydrosol enthielt in festem Zustande 29.84 % Iridium und 70.16 % protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid.

0.335 g des Iridiumpräparats (= 0.1 g Ir) wurden in wenig Wasser gelöst und auf 10 ccm verdünnt. Das Hydrosol wurde in die 49.8 ccm 97.3-proz. Acetylen (18°, 748 mm) enthaltende Gasbürette eingesaugt, die Bürette zur Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche horizontal gelegt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit war das Gasvolumen konstant geblieben. Es waren genau 10 ccm Gas (18°, 748 mm) = 9.04 ccm (0°, 760 mm) verschwunden.

Der gefundene Wert liegt unter dem für die Löslichkeit des Acetylens in wäßriger Lösung von protalbinsaurem Natrium gefundenen. Das Iridiumhydrosol vermag also Acetylen nicht zu adsorbieren.

Acetylen und Osmiumhydrosol.

VII. Der Versuch wurde wie der vorangehende in der Gasbürette angestellt. Das kolloidale Osmiumpräparat enthielt in fester Form 31.4 % Osmium und 68.6 % lysalbinsaures Natrium als Schutzkolloid. Die Substanz löste sich in Wasser auf Zusatz einer Spur Natronlauge schon in der Kälte vollständig zum Hydrosol.

In die 60 ccm Acetylen enthaltende Gasbürette wurde eine wäßrige Lösung von 0.3184 g des Kolloids (= 0.1 g Os), deren Volumen 10.4 ccm betrug, eingesaugt und die Bürette in horizontaler Lage zeitweilig geschüttelt. Nach 3 Minuten waren 7 ccm, nach 85 Minuten 9.6 ccm Gas absorbiert worden. Nach zweitägigem Stehen waren 9.8 ccm Gas verschwunden.

¹⁾ F. Biehler, Katalytische Wirkung von kolloidalem Iridium; Dissertation, Erlangen 1914.

²⁾ Chr. Goes, Zur Kenntnis des kolloidalen Osmiums; Dissertation, Erlangen 1913.

Anfangsvolumen 60 ccm (16°, 743 mm) = 54.4 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 49.8 ccm (18°, 743 mm) = 44.73 ccm (0°, 760 mm).

Demnach waren 9.67 ccm Acetylen (0°, 760 mm) vom Hydrosol aufgenommen worden.

Dieser Wert liegt noch unter dem, der für die Löslichkeit des Acetylens in der wäßrigen Lösung des Natriumprotalbinats ermittelt wurde. Es fehlt daher auch dem Osmiumhydrol die Fähigkeit, Acetylen zu adsorbieren.

149. C. Paal und Anton Schwarz: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XIV. Die stufenweise Hydrogenisation des Acetylens mit kolloidalem Platin.

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

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ über die stufenweise Reduktion des Acetylens durch gasförmigen Wasserstoff, für den das nach Paal und Amberger dargestellte Palladiumhydrosol²⁾ als Wasserstoffüberträger diente, konnte der eine von uns in Gemeinschaft mit Chr. Hohenegger zeigen, daß es je nach den Versuchsbedingungen gelingt, 70—100 % des angewandten Acetylens in Äthylen überzuführen, von dem schon vorher Paal und Hartmann³⁾ nachgewiesen hatten, daß es durch Wasserstoff und Palladiumhydrosol glatt zu Äthau reduziert wird.

Die in der oben erwähnten Mitteilung beschriebenen Versuche über die katalytische Hydrogenisation des Acetylens hatten ergeben, daß einer glatten Überführung des Gases in das Zwischenprodukt Äthylen das von Paal und Hohenegger beobachtete starke Adsorptionsvermögen des Palladiums für Acetylen⁴⁾ hindernd im Wege steht, weil das Metall das Gas nicht nur adsorbiert, sondern es auch allmählich chemisch verändert und dadurch der normalen Hydrogenisation entzieht. Aus diesem Grunde erweisen sich frisch bereitete Palladiumhydrosole für eine möglichst quantitativ verlaufende, stufenweise Reduktion weniger geeignet als solche, die schon vorher mit Acetylen in Berührung gebracht worden waren und dadurch ihr Adsorptionsvermögen für dieses Gas mehr oder minder eingebüßt hatten.

¹⁾ B. 48, 275 [1915].

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

³⁾ B. 42, 2239 [1909].

⁴⁾ B. 48, 2684, 2692 [1910]; 46, 128 [1913].