

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 Mitteilung<sup>1)</sup> über die stufenweise Reduktion des Acetylens durch gasförmigen Wasserstoff, für den das nach Paal und Amberger dargestellte Palladiumhydrosol<sup>2)</sup> 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 Hartmann<sup>3)</sup> 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 Acetylen<sup>4)</sup> 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.

<sup>1)</sup> B. 48, 275 [1915].

<sup>2)</sup> B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905].

<sup>3)</sup> B. 42, 2239 [1909].

<sup>4)</sup> B. 48, 2684, 2692 [1910]; 46, 128 [1913].

Im Folgenden berichten wir über Versuche, an Stelle des Palladiumhydrosols das auf analogem Wege gewonnene kolloidale Platin<sup>1)</sup> als Katalysator für die stufenweise Hydrogenisation des Acetylens zu verwenden.

Nachdem wir kürzlich über die quantitativ verlaufende Hydrogenisation des bei der Halbreduktion des Acetylens als Zwischenprodukt auftretenden Äthylens mit gasförmigem Wasserstoff in Gegenwart von Platinhydrosol berichtet hatten<sup>2)</sup>, und dadurch der glatte Übergang des Zwischenprodukts zum Endprodukt Äthan festgestellt war, teilen wir nachstehend einige Versuche über die nach der Gleichung: 1 Vol.  $C_2H_2 + 1$  Vol.  $H_2 = 1$  Vol.  $C_2H_4$  verlaufende Halbreduktion des Acetylens mit.

Wie in unserer vorhergehenden Mitteilung (in diesem Heft S. 1195) nachgewiesen wurde, zeigt wie das kolloidale Palladium so auch das Platinhydrosol die Eigenschaft, Acetylen zu adsorbieren. Seine Adsorptionsfähigkeit ist jedoch geringer wie die des Palladiums. Wir erwarteten daher, daß die Halbreduktion des Acetylens bei Anwendung von Platinhydrosol als Wasserstoffüberträger noch glatter verlaufen würde wie mit Palladiumhydrosol. Diese Annahme hat sich aber, wie die Versuche lehrten, nicht bestätigt.

Bei Anwendung gleicher Volumina Acetylen und Wasserstoff verlief der Prozeß nur ungefähr zur Hälfte nach obiger Gleichung; daneben fanden sich im Reaktionsprodukt reichliche Mengen Äthan und etwas unverändertes Acetylen. Ob auch unverbrauchter Wasserstoff zugegen war, wurde nicht untersucht.

Im Hinblick auf die in den Reaktionsprodukten enthaltenen geringen Mengen von Acetylen konnte unverbrauchter Wasserstoff höchstens in Spuren vorhanden sein.

Als Katalysatoren dienten zwei Präparate von kolloidalem Platin, die, neben protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, in festem Zustande 58.7 bzw. 50.0 % Platin enthielten.

Die Versuche wurden in dem von Paal und Gerum beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß<sup>3)</sup> ausgeführt. Im ersten Versuch enthielt die Schüttelente das Acetylen und die Gasbürette ein gleiches Volumen Wasserstoff, den wir allmählich nach Maßgabe seines Verbrauches in die Schüttelente überführten. In den anderen Versuchen wurden Schüttelgefäß und Bürette mit dem aus gleichen Volumina Acetylen und Wasserstoff bestehenden Gasgemisch beschickt. Das Platinhydrosol wurde in das mit dem Gas gefüllte

<sup>1)</sup> B. 37, 126 [1904].

<sup>2)</sup> B. 48, 994 [1915].

<sup>3)</sup> B. 41, 813 [1908].

Schüttelgefäß eingesaugt. Die Versuche fanden teils bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, teils unter Anwendung gelinder Wärme (50—60°) und geringen Überdrucks statt. Das Ende der Reaktion gab sich durch Konstantwerden des Gasvolumens zu erkennen. Die Bestimmung des Äthylens neben Acetylen geschah, wie schon in der ersten Mitteilung angegeben<sup>1)</sup>, durch Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ( $C_2H_2$  und  $C_2H_4$ ) in der Brompipette, worauf in einer zweiten Probe die Menge des Acetylen durch Absorption mit ammoniakalischer Silberlösung ermittelt wurde. Das für die Versuche verwendete Acetylen enthielt 2 Vol.-Proz. durch Brom nicht absorbierbares Gas.

I. Versuch: Für den Versuch diente eine Schüttelente von 70 ccm Rauminhalt. Sie wurde mit Wasser gefüllt, dieses durch Acetylen verdrängt und dann das Gas noch einige Zeit hindurchgeleitet. Das so mit Acetylen gefüllte Schüttelgefäß verbunden wir mit der 70 ccm Wasserstoff enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), worauf die Lösung von 0.051 g des 58.7-prozentigen Platinpräparats (= 0.03 g Pt) in 10 ccm Wasser eingesaugt wurde. Nachdem etwas Wasserstoff aus der Bürette in das Schüttelgefäß hinübergedrückt und der Überdruck wieder ausgeglichen worden war, setzten wir die Schüttelvorrichtung in Gang und lasen von Zeit zu Zeit den verbrauchten Wasserstoff an der Gasbürette ab.

Zeit in Minuten:	3	8	13	45	60	75	95	155
Verbraucher H in ccm:	3.4	6.4	9	15	18.2	24	27.6	35.4

Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Am andern Morgen waren im ganzen 43.4 ccm Wasserstoff verschwunden. Es wurde dann über Tags weiter geschüttelt. Die Volumabnahme betrug 68 ccm. Volumkonstanz trat jedoch erst am folgenden Tage nach weiterem Schütteln ein.

Das Gesamtvolumen an Acetylen und Wasserstoff betrug 140 ccm (13°, 733 mm) = 126.67 ccm (0°, 760 mm), Anfangsvolumen in der Gasbürette<sup>2)</sup> 80 ccm (13°, 733 ccm) = 72.36 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 6 ccm (18°, 733 mm) = 5.3 ccm (0°, 760 mm).

Die Volumabnahme beträgt somit 67.06 ccm (0°, 760 mm), also mehr als das Volumen des vorhandenen Wasserstoffs = 63.34 ccm (0°, 760 mm). Auch nach Abzug des vom Hydrosol gelösten Gasgemisches, dessen Menge sich aus der Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsprodukts zu ein wenig mehr als 2 ccm berechnet, bleibt noch eine Volumabnahme von 65 ccm, also um 1.66 ccm mehr als Wasserstoff vorhanden war.

<sup>1)</sup> B. 48, 278—279 [1915].

<sup>2)</sup> Die Volumvermehrung in der Gasbürette um 10 ccm (70 + 10) war gegeben durch den Eintritt von 10 ccm Platinhydrosol in die Schüttelente.

Diese um 1.66 ccm über das Theoretische hinausgehende Volumabnahme ist zweifellos auf eine durch das Platinhydrosol bewirkte, allerdings nur geringfügige Polymerisation oder Kondensation des Acetylens zurückzuführen.

Bei den analogen Versuchen mit Palladium (s. die Versuche in der Gasbürette l. c.) sind weit über die Theorie hinausgehende Volumabnahmen als Folge einer durch das frisch bereitete Hydrosol bewirkten chemischen Umwandlung des Acetylens beobachtet worden.

Die Analyse des gasförmigen Reduktionsprodukts ergab einen Gehalt von 62.6 Vol.-Proz. an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wesentlich aus Äthylen bestehend. Das im Gasgemisch vorhandene unverbrauchte Acetylen war bei diesem Versuche nicht besonders bestimmt worden. Der 37.4 Vol.-Proz. betragende, nicht absorbierbare Gasrest mußte fast ganz aus Äthan bestehen.

II. Bei diesem und den folgenden Versuchen wurde nicht, wie beim vorhergehenden, der Wasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs auf das Acetylen einwirken gelassen, sondern es kam direkt ein Gemisch gleicher Volumina der beiden Gase zur Anwendung. Das Volumen des Gasgemisches betrug 140 ccm, wovon sich 74 ccm im Schüttelgefäß, 66 ccm in der Gasbürette befanden. Als Katalysator diente eine Lösung von 0.2 g des 50-prozentigen Platinpräparats (= 0.1 g Pt), in 10 ccm Wasser gelöst.

5 Minuten nach dem Einsaugen des Hydrosols wurde mit dem Schütteln begonnen.

Zeit in Min.: 5 10 15 25 40 55 75 95 115 235 385  
Volumabnahme

in ccm: 2.8 8.8 11.2 15.8 17.4 22 26.8 31.8 36.8 52.8 68.8

Nach  $6\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln war Volumkonstanz eingetreten.

Der größeren Katalysatormenge entsprechend war die Hydrogenisation erheblich schneller wie beim vorhergehenden Versuch vor sich gegangen. 140 ccm Gasgemisch (22°, 739 mm) = 122 ccm (0°, 760 mm), wovon die Hälfte = 61 ccm Wasserstoff.

Volumabnahme 68.8 ccm (22°, 739 mm) = 59.96 ccm (0°, 760 mm).

Der vorhandene Wasserstoff war also nicht vollständig verbraucht worden.

Die Gasanalyse ergab: In der Bropmpipette wurden von 17 ccm Gas 11 ccm absorbiert = 64.72 Vol.-Proz.  $C_2H_4 + C_2H_2$ . In der Pipette mit ammoniakalischer Silberlösung wurden von 25 ccm Gas 4 ccm absorbiert = 16 Vol.-Proz. Acetylen. Das Reaktionsprodukt bestand somit aus 48.74%  $C_2H_4$ , 16%  $C_2H_2$ , 35.26% Äthan und wenig Wasserstoff. Es war also nur ungefähr die Hälfte des Acetylens in Äthylen übergeführt worden.

III. Das Volumen des in Schüttelente und Bürette vorhandenen Gemisches aus Acetylen und Wasserstoff betrug 143.6 ccm. Als Katalysator verwendeten wir das schon zum vorhergehenden Versuch benutzte Platinhydrosol. Während des Versuchs befand sich das in der Schüttelente vorhandene Gasgemisch unter geringem Überdruck und wurde zeitweilig durch einen unter das in ständiger Bewegung befindliche Schüttelgefäß gestellten Mikrobrenner auf ungefähr 50° erwärmt.

Nach 2-stündigem Schütteln wurde abkühlen gelassen, der Druck zwischen Ente und Bürette ausgeglichen und die Volumabnahme in der Bürette gemessen.

Angewandt 143.6 ccm  $C_2H_2 + H_2$  (20°, 737 mm) = 126.23 ccm (0°, 760 mm), davon die Hälfte = 63.12 ccm Wasserstoff. Anfangsvolumen in der Bürette 80.6 ccm (20°, 737 mm) = 70.85 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 5 ccm (20°, 740 mm) = 4.41 ccm (0°, 760 mm).

Die Volumabnahme betrug daher 66.41 ccm (0°, 760 mm), also um 3.3 ccm mehr als das Volumen des Wasserstoffs.

Analyse des Reduktionsprodukts:

Von 17 ccm Gas wurden 11 ccm durch Brom und von 24 ccm Gas 3.4 ccm durch ammoniakalische Silberlösung absorbiert. Das Gasgemisch enthielt somit 64.74 Vol.-Proz.  $C_2H_4 + C_2H_2$ , davon Acetylen = 14.2 Vol.-Proz. und Äthylen = 50.54 Vol.-Proz. Der 35.26% betragende, nicht absorbierbare Gasrest bestand aus Äthan.

IV. Der Versuch wurde wie der vorhergehende angestellt, jedoch mit dem Unterschiede, daß diesmal nur eine sehr kleine Menge des Katalysators angewendet wurde, und zwar 0.02 g kolloidales Platin (= 0.01 g Pt), in 10 ccm Wasser gelöst. Das Gasgemisch im Schüttelgefäß stand während des Versuchs unter geringem Überdruck und wurde von Zeit zu Zeit schwach erwärmt (50–60°). Die Dauer des Schüttelns betrug 5 Stunden.

Angewandt 150 ccm des Gasgemisches (20°, 735 mm) = 131.5 ccm (0°, 760 mm), davon Wasserstoff 65.75 ccm.

Die Volumabnahme betrug 74.53 ccm (0°, 760 mm), demnach um 8.8 ccm mehr als Wasserstoff vorhanden war.

Die Gasanalyse ergab folgendes Resultat:

Von 25 ccm Gas wurden 15 ccm durch Brom und von 19 ccm Gas 4 ccm durch ammoniakalische Silberlösung absorbiert. Das Reduktionsprodukt enthielt somit 60.0 Vol.-Proz.  $C_2H_4 + C_2H_2$ , bestehend aus 38.95 % Äthylen und 21.05 % Acetylen, dazu 40 Vol.-Proz. nicht absorbierbares Gas = Äthan.

Da das angewandte Gasgemisch von 131.5 ccm (0°, 760 mm) durch die Hydrogenisation eine Volumabnahme von 74.5 ccm erfahren hatte, so beträgt das Volumen des gasförmigen Reaktionsprodukts

57 ccm (0°, 760 mm), dessen Zusammensetzung sich auf Grund vorstehender Analyse zu 22.23 ccm Äthylen, 11.97 ccm Acetylen und 22.8 ccm Äthan berechnet. Für die Bildung der angegebenen Mengen Äthylen und Äthan sind  $22.23 + 2 \times 22.8 = 67.83$  ccm Wasserstoff erforderlich. Unter Berücksichtigung der im angewandten Acetylen vorhandenen, ungefähr 2 Vol.-Proz. betragenden Verunreinigungen steht der berechnete Wasserstoffverbrauch in befriedigender Übereinstimmung mit der gegebenen Menge von 65.75 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Unverbraucher Wasserstoff kann im Reaktionsprodukt nicht vorhanden gewesen sein.

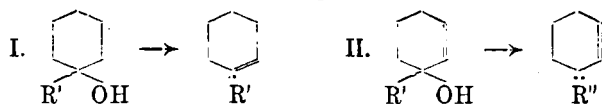
Ein Vergleich des Ergebnisses der vorstehend angeführten vier Versuche mit dem der schon mitgeteilten, analogen Hydrogenisationsversuche unter Verwendung von Palladiumhydrosol (l. c.) ergibt, daß die Reduktion mit Platinhydrosol erheblich langsamer verläuft wie mit Palladium und daß auch die Halbreduktion des Acetylens einen weniger glatten Verlauf nimmt zugunsten der Äthanbildung (Ganzreduktion), die bei Verwendung von Palladiumhydrosol fast ganz ausgeschlossen werden kann.

Die Feststellung, ob sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen auch mit Platinhydrosol höhere Äthylenausbeuten erzielen lassen werden, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

### 150. K. v. Auwers und W. Treppmann: Zur Kenntnis ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

Aus den Arbeiten Wallachs geht hervor, daß gesättigte hydroaromatische Alkohole bei der Abspaltung von Wasser ausschließlich oder überwiegend Kohlenwasserstoffe mit endocyclischer Doppelbindung liefern. Andererseits konnten Auwers und Peters<sup>1)</sup> zeigen, daß aus ungesättigten cyclischen Carbinolen bei demselben Vorgang Diene entstehen, in denen sich die eine der beiden Doppelbindungen in semicyclischer Lage befindet:



<sup>1)</sup> B. 43, 3076 [1910].