

**76. C. Paal und Wilhelm Hartmann: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren.**  
**IV.: Versuche mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von Quecksilber und Quecksilberoxyd.**

{Mitteilung aus den Laboratorien für angewandte Chemie und Pharmazie der Universitäten Erlangen und Leipzig.}

(Eingegangen am 25. Januar 1918.)

In der Mitteilung des einen von uns »über die katalytische Reduktion von Schwermetalloxyden«<sup>1)</sup> durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart des nach der Paalschen Methode dargestellten Palladiumhydrosols ist erwähnt, daß gelegentlich der Versuche von Paal und Hartmann über »Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium«<sup>2)</sup> eine Lähmung des Katalysators durch zufällig in das Schüttelgefäß gelangtes metallisches Quecksilber beobachtet worden war, durch das der katalytische Prozeß nach einiger Zeit zum Stillstande kam. Die passivierende Wirkung des Quecksilbers trat in der Folge bei allen Versuchen mehr oder minder deutlich hervor, die in dieses Metall als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbüretten angestellt worden waren, so bei der Knallgas-Katalyse nicht nur mit kolloidalem Palladium (l. c.), sondern auch mit Platinhydrosol<sup>3)</sup>. In allen Fällen, in denen die Palladium- und Platin-Hydrosole längere Zeit mit dem Quecksilber in direkter Berührung gestanden hatten, fand während des Versuches eine stetig zunehmende Abschwächung der katalytischen Wirkung statt, und am Ende des Prozesses waren die Hydrosole meistens vollständig inaktiv und für weitere Katalysen unbrauchbar geworden, und zwar nicht nur für katalytische Prozesse mit Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, sondern auch für katalytische Hydrogenisationen organischer Nitrokörper und ungesättigter Verbindungen.

Diese Beobachtungen gaben uns Veranlassung, den Einfluß des metallischen und kolloidalen Quecksilbers, sowie des gefällten und kolloidalen Quecksilberoxyds auf die Wirkung des Paalschen Palladiumhydrosols bei der Knallgas-Katalyse und zum Teil auch bei katalytischen Hydrogenisationen eingehender zu untersuchen.

Die Versuche ergaben, daß Quecksilber und Quecksilberoxyd, dieses rascher als jenes, das Katalysierungsvermögen des kolloidalen Palladiums gegenüber Knallgas und bei katalytischen

<sup>1)</sup> B. 47, 2202 [1914].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 80, 339 [1909].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 93, 109 [1916].

Hydrogenisationen dauernd vernichten, und daß diese vollständige Lähmung des Katalysators durch Quecksilber und Quecksilberoxyd in kolloidem Zustande in noch viel kürzerer Zeit bewirkt wird wie als Metall oder als gefälltes Oxyd.

Die nähere Untersuchung der durch Quecksilber und durch gefälltes Quecksilberoxyd passivierten Palladiumhydrosole hat nun ergeben, daß ausnahmslos sowohl das Metall, als auch das Oxyd durch Peptisation, bezw. chemische Einwirkung beim Oxyd, vom Palladiumhydrosol kolloidal gelöst werden und erst in dieser Form ihre spezifische Wirkung als starke Kontaktgifte entfalten.

Besonders auffallend erscheint der Übergang des metallischen Quecksilbers in kolloidale Form in Berührung mit Palladiumhydrosol.

Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, dienten für die Versuche Palladiumhydrosole, die vorher teils in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette Knallgas katalysiert oder zur Hydrogenisation organischer Nitrokörper und ungesättigter Verbindungen Verwendung gefunden hatten, teils in Gegenwart von Quecksilber einer Vorbehandlung mit Wasserstoff oder Sauerstoff unterzogen, oder schließlich abwechselnd mit diesen beiden Gasen behandelt worden waren. Diese so auf verschiedene Art vorbehandelten Palladiumsole wurden dann auf ihr Verhalten gegen Knallgas oder gegen leicht reduzierbare organische Nitrokörper oder ungesättigte Verbindungen geprüft. Unter allen den vorgenannten Versuchsbedingungen bewirkte das Quecksilber Passivität der Palladiumhydrosole.

Das gegen Knallgas unwirksam gewordene Palladiumsol war es auch für katalytische Hydrogenisationen und umgekehrt.

Besonders bemerkenswert erscheint, daß diese durch Quecksilber und Quecksilberoxyd hervorgerufene dauernde Passivität der Palladiumhydrosole keine allgemeine, sondern eine spezifische ist, die sich auf die Knallgaskatalyse und die katalytische Hydrogenisation, also auf Prozesse erstreckt, die auf dem durch die beiden Kontaktgifte vernichteten Wasserstoff-Aktivierungsvermögen des Palladiums beruhen. Dagegen wirkt das durch Quecksilber oder Quecksilberoxyd passivierte Palladiumsol auf Wasserstoffperoxyd als starker Katalysator. Ob nicht vielleicht doch eine geringe Abschwächung der katalytischen Wirksamkeit des vergifteten Palladiumhydrosols im Vergleich zu der des aktiven

auch dem Hydroperoxyd gegenüber stattgefunden hat, könnte nur durch vergleichende Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt werden — Versuche, die bisher noch nicht ausgeführt worden sind.

Wie schon erwähnt und wie die nachfolgend zu beschreibenden Versuche zeigen, geht die Aufnahme des metallischen Quecksilbers durch das Palladiumhydrosol nur langsam vonstatten. Parallel damit geht aber auch die Abschwächung der katalytischen Aktivität des Palladiums, bis nach Aufnahme einer gewissen, bei den einzelnen Palladiumsolen variablen Quecksilbermenge vollständige Lähmung eingetreten ist. Die hierfür erforderlichen Quecksilbermengen stehen in geradem Verhältnis zur Stärke der katalytischen Wirkung der betreffenden Palladiumsole.

Da das metallische Quecksilber nicht nur in Gegenwart von Sauerstoff (Luft), sondern auch in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei längerer Berührung mit Palladiumhydrosol in dieses übergeht — ein Vorgang, der durch Schütteln beschleunigt wird —, so kann es darin nur in elementarer Form enthalten sein und zwar, wie die Untersuchung ergab, in salzsäure-unlöslichem und nicht diffusiblem, demnach kolloidalem Zustande.

Daß es sich bei dem Übergang des Quecksilbers in das Palladiumhydrosol nicht um eine durch das vorhandene Kolloidgemisch von Palladiumsol und protalbinsaurem Natrium begünstigte, rein mechanische »Peptisation« handeln könne, geht daraus hervor, daß Lösungen von protalbinsaurem Natrium, mit metallischem Quecksilber längere Zeit geschüttelt, das Metall auch nicht in Spuren aufzunehmen vermögen. Es handelt sich also bei dieser Peptisation des Quecksilbers um eine spezifische Wirkung des Palladiumsols. Der Schluß liegt daher nahe, daß hierbei ein Amalgamationsprozeß stattfindet, der zur Bildung von Palladium-amalgam-Hydrosol führt, wenn auch ein ganz sicherer Beweis dafür noch nicht erbracht werden kann.

Weit rascher und auch reichlicher als die Aufnahme des metallischen Quecksilbers durch das Palladiumhydrosol erfolgt die des Quecksilberoxyds, und zwar ebenfalls in kolloidaler Form, denn die so erhaltenen, ebenfalls passiv gewordenen Palladiumsolé enthalten das Quecksilber in nicht diffusiblem Zustande. Vollzieht sich der Vorgang in Gegenwart von Wasserstoff, dann bewirkt das Palladiumwasserstoff-Hydrosol eine partielle Reduktion des Oxyds. Dies ergibt sich daraus, daß ein so vorbehandeltes, inaktiv gewordenes Palladiumsol, mit verdünnter Salzsäure versetzt, eine aus kolloidalem Palladium und freier Protalbinsäure bestehende Fällung

liefert, die elementares Quecksilber in demselben Zustande enthält, wie bei direkter Behandlung von metallischem Quecksilber mit Palladiumhydrosol. Die Hauptmenge des vom Palladiumsol aus dem gefällten Quecksilberoxyd aufgenommenen Quecksilbers ist jedoch im salzsauren Filtrat als Quecksilberchlorid vorhanden, muß demnach in das Palladiumhydrosol in salzsäure-löslicher Form übergegangen sein. Da nun, wie ein Versuch lehrte, gefälltes Quecksilberoxyd im Gegensatz zum Metall durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium in dieses kolloidal übergeht, so handelt es sich hierbei offenbar nicht nur um eine Peptisation als Folge mechanischer Einwirkung, sondern auch um einen chemischen Vorgang, der zur Entstehung einer kolloidalen, durch Salzsäure zersetzbaren, salzartigen Verbindung des Oxyds mit dem Natriumprotalbinat führt. Daß die antikatalytische Wirkung des Quecksilberoxyds nicht ausschließlich auf dem daraus nebenbei durch Reduktion entstandenen und vom Palladium aufgenommenen elementaren Quecksilber beruht, sondern daß auch das vorerwähnte kolloidale, salzartige Umwandlungsprodukt ein starkes Kontaktgift darstellt, konnten wir dadurch zeigen, daß ein durch Schütteln mit gefällttem Quecksilberoxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre vollständig gelähmtes Palladiumhydrosol, nachdem es durch Fällen mit Salzsäure von dem darin löslichen Anteil des Quecksilbers befreit worden war, einen Teil seiner ursprünglichen Aktivität zurückgewonnen hatte. Die relativ kleine Menge des in dem regenerierten Sol noch vorhandenen, durch Reduktion entstandenen Quecksilbers bewirkte zwar Abschwächung der ursprünglich starken katalytischen Wirksamkeit, genügte aber nicht mehr zur vollständigen Lähmung des Sols, die sich aus der Giftwirkung des salzartig und des elementar im Sol vorhandenen Quecksilbers zusammensetzte und von denen die erstere Komponente durch die Salzsäure-Behandlung beseitigt worden war.

Als Endergebnis unserer Versuche ist anzuführen, daß die antikatalytische Wirkung des Quecksilbers und seines Oxyds bei ihrem allmählichen Übergang in den kolloidalen Zustand auf der dadurch bedingten, stetig fortschreitenden Verminderung und schließlich vollständigen Vernichtung des Adsorptionsvermögens des Palladiumhydrosols für Wasserstoff beruht. Daraus erklärt es sich, daß die beiden Kontaktgifte alle jene katalytischen Vorgänge lähmen, die durch Wasserstoff-Adsorption bewirkt werden, wie die Knallgas-Katalyse und die katalytischen Hydro-

genisationen und Dehydrogenisationen, nicht aber den katalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxyds.

Bei den zu beschreibenden Versuchen wurden folgende, nach dem Paalschen Verfahren dargestellte Präparate von kolloidalem Palladium benutzt, die nach ihrem Pd-Gehalt geordnet sind. Daneben sind die Nummern der Versuche angegeben, bei denen die betreffenden Präparate angewandt wurden:

Präparat Nr. 1, 68.22 % Pd (I, VIII); Nr. 2, 67.36 % Pd (III, IV, V, XVIII); Nr. 3, 67.0 % Pd (II, VII); Nr. 4, 65.0 % Pd (IX); Nr. 5, 61.33 % Pd (XVI, XVII); Nr. 6, 61.16 % Pd (XI); Nr. 7, 57.77 % Pd (X); Nr. 8, 46.09 % Pd (XIII, XIV); Nr. 9, 44.25 % Pd (XII); Nr. 10, 37.74 % Pd (VI, XIX).

### Versuche mit metallischem Quecksilber.

Schon in den ersten Dezennien des vergangenen Jahrhunderts ist von Dulong, Thénard und Turner beobachtet worden, daß metallisches Palladium, wenn es in Quecksilber getaucht worden war, die Fähigkeit zur Umwandlung von Knallgas in Wasser verloren hat<sup>1)</sup>.

Daß ferner Quecksilberverbindungen, speziell Sublimat und Quecksilbercyanid, auf die nach der Bredigschen Methode dargestellten Hydrosole des Platins<sup>2)</sup>, Palladiums<sup>3)</sup> und Iridiums<sup>4)</sup> als starke Katalysatorgifte wirken, ist durch die umfassenden Untersuchungen dieses Forschers und seiner Schüler festgestellt worden. Im Gegensatz zu den vorerwähnten Quecksilberverbindungen erwies sich aber metallisches Quecksilber, besonders in feinverteilter Form nach Versuchen von G. Bredig und Weinmayr<sup>5)</sup>, als starker Katalysator für Wasserstoffperoxyd. Über den Einfluß des metallischen Quecksilbers auf die Hydrosole der Platinmetalle in ihrer Eigenschaft als Katalysatoren ist unseres Wissens bisher nichts bekannt.

#### A) Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium in Gegenwart von Quecksilber.

Der in unserer Mitteilung über »Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium« (l. c.) beschriebene I. Versuch (S. 338) war in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette ausgeführt worden. Von den darin vorhandenen 60 ccm Knallgas hatten

<sup>1)</sup> Näheres darüber in Gertrud Woker: Die Katalyse, I. Teil, historische Einleitung; Stuttgart (1910), bei Ferd. Enke.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 31, 327 [1899]; 37, 55, 478 [1901].

<sup>3)</sup> B. 37, 809 [1904].      <sup>4)</sup> Ph. Ch. 66, 178 [1909].

<sup>5)</sup> Ph. Ch. 42, 601 [1903]; C. 1904, I 994.

sich in ungefähr 16 Stdn. 46 ccm in Wasser umgesetzt. Das für die Katalyse gebrauchte Palladiumhydrosol aus 0.088 g des Präparats Nr. 1 (= 0.06 g Pd), durch Lösen in 10 ccm Wasser dargestellt, wurde aus der Bürette quantitativ herausgespült.

Versuch I. Das Hydrosol wurde wieder in eine Quecksilber und Knallgas enthaltende Gasbürette eingesaugt und diese in horizontaler Lage zeitweilig geschüttelt. In 24 Stdn. fand nur eine Volumabnahme von 1.4 ccm statt. Es hatte somit eine vollständige Vergiftung des Katalysators stattgefunden.

Um nun zu prüfen, ob dieses gegen Knallgas wirkungslos gewordene Palladiumsol auch die Fähigkeit zur katalytischen Hydrogenisation verloren habe, wurde es in der Gasbürette mit reinem Wasserstoff und einer wäßrigen Lösung von 0.1 g des ungem. leicht reduzierbaren phenyl-propionsauren Natriums<sup>1)</sup> zusammengebracht. Innerhalb 24 Stdn. fand nur eine Volumabnahme von 1.4 ccm statt. Das Palladiumhydrosol war somit durch die Berührung mit dem Quecksilber auch für die katalytische Hydrogenisation unbrauchbar geworden.

II. Für diesen Versuch diente eine frisch bereitete Lösung von 0.0746 g des Palladiumpräparats Nr. 3 (= 0.05 g Pd) in 10 ccm Wasser. Das Hydrosol wurde in eine Quecksilber und 60 ccm Knallgas enthaltende Gasbürette eingesaugt und diese in horizontale Lage gebracht, um die wirksame Oberfläche des Sols zu vergrößern. Die Mengen des in Wasser umgewandelten Knallgases bestimmten wir durch von Zeit zu Zeit erfolgende Ablesung der Volumabnahme:

Zeit in Stunden:	0.25	1	3.25	19	21
Katalys. Knallgas in ccm:	1.5	1.4	2.5	2	2.2.

Die Volumabnahmen sind in Normalvolumen (0°, 760 mm) umgerechnet. Während des Versuchs war nur einmal nach 3 Stdn. die Bürette 3 Minuten lang mit der Hand geschüttelt worden<sup>2)</sup>. Schon nach 3¼ Stdn. war keine Volumabnahme mehr zu beobachten, ja es trat sogar, wie dies auch in andern Fällen beobachtet worden war (s. Nr. III), eine geringe Volumvermehrung ein.

Bei diesem Versuche hatte eine ungewöhnlich rasche Vergiftung des Katalysators stattgefunden. Daß die geringe Wirksamkeit des Palladiumpräparats Nr. 3 diesem nicht eigentümlich, sondern auf die Berührung mit dem Quecksilber zurückzuführen ist, geht aus dem in unserer Mitteilung über »Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium« beschriebenen Versuch V (l. c., S. 341) hervor, bei

<sup>1)</sup> Paal und Hartmann, B. 42, 3930 [1909].

<sup>2)</sup> Um eine Erwärmung des Büetteninhaltes zu vermeiden, wurde die Bürette beim Schütteln nur am capillaren Ausflußrohr berührt.

welchem die Katalyse in der Schüttelente<sup>1)</sup> mit dem räumlich vom Quecksilber getrennten Hydrosol Nr. 3 ungewöhnlich rasch verlief.

Um nun zu prüfen, ob das Hydrosol dauernd oder nur in Gegenwart des Quecksilbers katalytisch unwirksam geworden sei, wurde es aus der Gasbürette entfernt, sorgfältig vom metallischen Quecksilber getrennt und nun in der mit Gasbürette verbundenen Schüttelente auf sein Verhalten gegen Knallgas geprüft. Das Gasvolumen blieb auch nach langem Schütteln konstant. Es war somit durch das Quecksilber eine dauernde und vollständige Lähmung der katalytischen Wirksamkeit des Palladiums eingetreten.

III. Zwecks Feststellung, ob das Palladiumhydrosol, wenn es vorher in einer Wasserstoff-Atmosphäre längere Zeit mit Quecksilber in Berührung steht, seine Fähigkeit, Knallgas zu katalysieren, verliert, wurden 0.0742 g des Palladiumpräparats Nr. 2 (= 0.05 g Pd) in 10 ccm Wasser gelöst und das Hydrosol in eine reines Quecksilber und Wasserstoff enthaltende Gasbürette eingesaugt.

Nach 16 Stdn. hatte das Palladium 2.7 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen, wovon 1.6 ccm (0°, 760 mm) in der ersten halben Stunde adsorbiert worden waren. Das Hydrosol blieb im ganzen 2 Tage unter zeitweiligem Schütteln in der horizontal liegenden Gasbürette. Die Messung des Gasvolumens nach dieser Zeit ergab wieder eine Volumvermehrung von 0.6 ccm (0°, 760 mm) (s. Versuch II).

Diese nach einiger Zeit eintretende Abgabe von adsorbiertem Wasserstoff muß auf die unter dem Einfluß des Quecksilbers eintretende Passivierung des Palladiums zurückgeführt werden, wodurch auch dessen Adsorptionsvermögen für Wasserstoff allmählich vermindert bezw. vernichtet wird (s. die folgenden Versuche). Nach der Vorbehandlung mit Wasserstoff und Quecksilber wurde das von diesem getrennte Palladiumhydrosol auf sein Verhalten gegen Knallgas in der Schüttelente untersucht. In den ersten 24 Minuten fand eine Volumabnahme von 1.8 ccm (0°, 760 mm) statt, dann blieb das Volumen, obwohl weiter geschüttelt wurde, konstant. Es hatte demnach durch die zweitägige Vorbehandlung mit Quecksilber in Gegenwart von Wasserstoff eine vollständige Vergiftung des Katalysators stattgefunden.

Daß diese Passivität durch das Quecksilber hervorgerufen wurde, geht aus der Wirksamkeit des nicht damit behandelten Palladiumhydrosols Nr. 2 gegen Knallgas hervor, wie dies die in un-

<sup>1)</sup> B. 41, 813 [1908].

serer Mitteilung über »Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium« (l. c.) beschriebenen Versuche IV, VI und VII zeigen.

IV. Um nun auch das Verhalten des mit Quecksilber in Berührung stehenden Palladiumhydrosols gegen Sauerstoff kennen zu lernen, wurde wieder eine frisch bereitete Lösung von 0.0742 g desselben Präparats Nr. 2 (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, mit 30 g reinem Quecksilber in einem Proberöhrchen gut durchgeschüttelt und das schiefliegende, mit Watte locker verschlossene Röhrchen unter zeitweisigem Schütteln 2 Tage an der Luft stehen gelassen. Das vom Quecksilber getrennte Hydrosol wurde hierauf in der Schüttelente auf sein Verhalten gegen Knallgas geprüft. Nach 23 Minuten dauerndem Schütteln waren 2.2 ccm Knallgas (13°, 745 mm) verschwunden. Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch ging die Katalyse weiter, denn nach 15 Stdn. Ruhe betrug die Abnahme, vom Versuchsbeginn ab gerechnet, 9 ccm und nach weiterem dreistündigen Schütteln im ganzen 16.4 ccm (14°, 745 mm).

Durch die zweitägige Berührung des Hydrosols mit Quecksilber an der Luft hatte somit zwar eine starke Abschwächung, aber keine vollständige Lähmung wie bei der Vorbehandlung mit Wasserstoff (Versuch II) stattgefunden.

Es wurde nun unmittelbar ein

#### Versuch mit kolloidalem Quecksilber

angeschlossen und in die Schüttelente eine

IVa. Lösung von 2 ccm Quecksilberhydrosol (= 0.02 g Hg), das als Schutzkolloid Kaliseife enthielt<sup>1)</sup>, eingesaugt. Schon nach einstündigem Schütteln war so gut wie vollständige Lähmung des Katalysators eingetreten, wie nachfolgende Zusammenstellung der katalysierten Gasmengen zeigt:

Zeit in Minuten:	5	15	35	65	206
Katalys. Knallgas in ccm:	0.2	0.5	0.8	1.3	1.4 (15.5°, 742 mm).

Aus dem Versuch ergibt sich deutlich die dem metallischen Quecksilber weit überlegene antikatalytische Wirkung dieses Elementes in kolloidalem Zustande, jedenfalls eine Folge der enormen Oberflächenentwicklung des Quecksilbers als Hydrosol im Vergleich zum flüssigen Metall.

<sup>1)</sup> Das feste Präparat enthielt 30 % Hg. Das Verfahren zur »Darstellung von anorganischen Kolloiden unter Verwendung von Kalium- und Natronseifen als Schutzkolloide«, analog den Alkalisalzen der Protalbin- und Lysalbinsäure, wurde von meinem ehemaligen Mitarbeiter, Dr. Karl Roth im Erlanger Pharm.-chem. Institut gefunden und ausgearbeitet. Diese schöne Untersuchung ist leider in keiner Fachzeitschrift veröffentlicht, sondern ihr wesentlicher Inhalt nur durch das D. R. P. Nr. 228139 vom 22. Dezember 1908 (C. 1910, II 1643) bekannt geworden. P.



Auf Grund dieser Beobachtung lag die Annahme nahe, daß auch das metallische Quecksilber, vielleicht begünstigt durch die Anwesenheit des organischen Schutzkolloids, in irgend einer Form in das Palladiumhydrosol übergegangen sei.

Um vorerst qualitativ eventuell vom gelähmten Palladiumhydrosol aufgenommenes Quecksilber nachzuweisen, wurde das Sol von Versuch III sorgfältig durch Filtration vom Quecksilber getrennt, eingeengt, mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft und der in Wasser gelöste Rückstand mit Blattgold digeriert. Das Gold lieferte beim Erhitzen im Glühröhrchen einen reichlichen Beschlag von Quecksilbertröpfchen, die zur weiteren Identifizierung mittels Joddampf in das Quecksilberjodid übergeführt wurden.

V. Zur quantitativen Bestimmung des in das Palladiumsol übergegangenen Quecksilbers wurde Versuch III mit der Abänderung wiederholt, daß frisch bereitetes Palladiumhydrosol des Präparats Nr. 2 mit einer großen Menge Quecksilber in der Knallgas enthaltenden Schüttelente zusammengebracht wurde, um so die allmählich fortschreitende Vergiftung beobachten zu können.

Nachdem die Schüttelente und die damit verbundene Gasbürette mit Knallgas gefüllt worden waren, wurde die Lösung von 0.0742 g des Palladiumpräparats Nr. 2 (= 0.05 g Pd) in die Ente eingesaugt und nach Einstellung des Gasvolumens in der Bürette auf Atmosphärendruck die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Nach 10 Minuten waren 7.5 ccm Knallgas (15°, 728 mm) verschwunden. Der Katalysator zeigte somit normale Wirkung. Hierauf saugten wir 20 ccm reines Quecksilber ein. Nach 4-stündigem Schütteln waren 70 ccm, in Ruhelage über Nacht 93 ccm und nach weiteren 24 Stdn. 180 ccm Knallgas verschwunden. Am Morgen des 3. Tages, nachdem im ganzen 440 ccm Knallgas in Wasser übergegangen waren, kam die Katalyse zum Stillstand. Das gelähmte Palladiumhydrosol wurde dann möglichst verlustlos vom Quecksilber getrennt, vorsichtig eingeengt und schließlich in vacuo bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht des trocknen Präparates betrug nun 0.0844 g; es hatte somit um 0.0102 g an Gewicht zugenommen. Nach Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure wurden aus der schwach salzsauren Lösung das Palladium mit Kohlenoxyd und das Quecksilber als Sulfid gefällt. Es wurden erhalten 0.0089 g HgS = 0.0076 g Hg, entsprechend einer Gewichtszunahme um 10.3 % Hg auf das Gewicht der ursprünglichen Substanz, von 15.2 % auf das Gewicht des angewandten Palladiums bezogen.

Versuch III hatte ergeben, daß das Palladiumhydrosol durch 2-tägige Berührung mit viel Quecksilber gegen Knallgas wirkungslos wird. Um festzustellen, wie sich unter Wasserstoff befindliches Palladiumsol in Gegenwart kleinerer Mengen Quecksilber, bei dem also die mit dem Palladium in Berührung stehende Quecksilberoberfläche im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen gering ist,

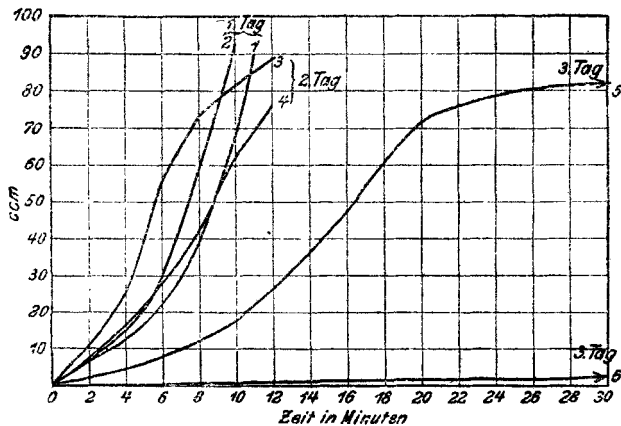
gegenüber Knallgas verhalten würde, sowie um auch die zur Lähmung des Katalysators eben erforderliche und von diesem aufgenommene Quecksilbermenge zu bestimmen und zu ermitteln, ob es, was allerdings nicht wahrscheinlich, in salzsäure-löslicher Form vorhanden sei, wurde der folgende Versuch ausgeführt:

VI. Die Versuchsanordnung ermöglichte die von Zeit zu Zeit erfolgende Messung der Aktivität des unter dem Einfluß des Quecksilbers stehenden Palladiumhydrosols gegen Knallgas, wobei das Sol in den Zwischenzeiten sich ständig in einer Wasserstoff-Atmosphäre befand, ohne während der ganzen Versuchsreihe mit der Luft in Berührung zu kommen.

Der Apparat bestand aus der Schüttelente, die durch ein T-Rohr einerseits mit einem Wasserstoff-Entwicklungsapparat, andererseits mit einer Gasbürette verbunden war, deren Schlauchverbindungen mit dem Schüttelgefäß durch Klemmschrauben abgesperrt werden konnten. Die Ente wurde vorerst mit Wasserstoff aus dem Entwicklungsapparat gefüllt, die Hähne der Ente geschlossen und nun etwas Wasserstoff auch in die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette eintreten gelassen. Nachdem die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat abgeklemmt und der geringe Überdruck im Schüttelgefäß ausgeglichen war, wurde 0.1 g des Palladiumpräparats Nr. 10 (= 0.0377 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, in die Ente eingesaugt und die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Das Palladium absorbierte in einer halben Stunde 2.4 ccm Wasserstoff. Dann war das Volumen in der Bürette konstant geworden. Der Apparat blieb hierauf 3 Stdn. in Ruhe. Um vorerst den »normalen Gang« der Knallgas-Katalyse festzustellen, wurde die Wasserstoff-Bürette durch eine mit Sauerstoff (käufl. komprim. O) gefüllte ersetzt, zur Einleitung der Katalyse 10 ccm Sauerstoff in die Ente hinübergedrückt und mit dem Schütteln begonnen.

Nach 2 Minuten waren 6.6 ccm Gas verschwunden. Ein weiteres Hinüberdrücken von Sauerstoff war nicht mehr erforderlich, da die Volumabnahme nun durch den Büretten-Sauerstoff ausgeglichen wurde. Die Ablesungen erfolgten ohne Unterbrechung des Schüttelns von 2 zu 2 Minuten und ergaben eine rapide Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Nach 11 Minuten waren 89 ccm Knallgas in Wasser übergegangen (Kurve 1 der Abbildung), worauf das noch in der Ente befindliche Knallgasgemisch nach Abschluß der Verbindung mit der Sauerstoffbürette durch Wasserstoff (aus dem Entwicklungsapparat) verdrängt wurde. Der Apparat blieb dann 2 Stdn. in Ruhe, worauf wir 1 ccm Quecksilber (= 13.5 g) in die Ente einführten, sie wieder mit der frisch gefüllten Sauerstoffbürette verbanden und, wie vorstehend angegeben, den Gang der Knallgas-Katalyse durch von 2 zu 2 Minuten erfolgende Ablesung der Volumabnahme an der Sauerstoffbürette maßen. In 10 Minuten gingen 93 ccm des Gasgemisches in Wasser über (Kurve 2). Nach dem Einleiten von Wasserstoff blieb der Apparat 16 Stdn. (über Nacht) sich selbst überlassen, worauf in der angegebenen Weise die Katalyse wiederholt wurde. In 13 Minuten wurden 90 ccm des Gasgemisches verbraucht (Kurve 3).

Nach weiterem 4-stündigen Verweilen in der Wasserstoff-Atmosphäre ließen wir abermals Sauerstoff einwirken. Nun verschwanden in 14 Minuten 83 ccm Knallgas (Kurve 4). Der Apparat blieb nun wieder, mit Wasserstoff gefüllt, 17 Std. (über Nacht) in Ruhe. Beim darauffolgenden Versuch war die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der langsam vorgeschrittenen Katalysatorvergiftung schon deutlich bemerkbar, denn jetzt waren zur Umwandlung von 83 ccm des Gasgemisches schon 37 Minuten erforderlich



(Kurve 5). 6 Std. später war fast vollständige Lähmung des Palladiumhydrosols eingetreten, denn als nun die Wasserstoff enthaltende Schüttelente wieder mit der Sauerstoffbürette verbunden und Sauerstoff in erstere hinübergedrückt worden war, verschwanden in 65 Minuten nur 1.6 ccm Gas (Kurve 6), worauf Volumkonstanz eintrat.

In der obenstehenden Abbildung ist der Verlauf der 6 Katalysen durch die Kurven 1–6 dargestellt, aus denen die langsam sich vollziehende Katalysatorvergiftung deutlich ersichtbar ist. Während sich beim ersten, dem Normalversuch (1) nach 2 Std. folgenden Quecksilberversuch (2) sogar eine geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machte, die aber wohl kaum auf eine »Reizwirkung« sehr kleiner Quecksilbermengen, sondern auf geringe Schwankungen in der Schüttelgeschwindigkeit zurückzuführen sein wird, zeigen auch die am folgenden Tage ausgeführten Versuche 3 und 4 noch keine wesentliche Beeinflussung durch das Quecksilber. Diese tritt erst am dritten Tage beim Versuch 5 deutlich hervor, und zwar nimmt die Vergiftung während des von Anfang an schon langsamer verlaufenden Prozesses gegen Ende desselben, jedenfalls infolge des längeren Schüttelns rapid zu, erkennbar an der sich stetig verflachenden Kurve. Beim letzten, 6 Std. später folgenden Versuch 6 ist dann die

Lähmung des Katalysators vollständig geworden<sup>1)</sup>. Das nach Beendigung des Versuches aus dem Schüttelgefäß quantitativ herausgespülte und vom Quecksilber getrennte Palladiumhydrosol war im durchfallenden Licht klar, enthielt also kein suspendiertes Quecksilber. Ein Tropfen des Hydrosols rief in Wasserstoffperoxyd starke Gasentwicklung hervor.

Zur quantitativen Bestimmung und um festzustellen, ob das Quecksilber etwa in einer in Salzsäure löslichen Form aufgenommen worden sei, was unter den gewählten Versuchsbedingungen allerdings kaum möglich war, wurde das Hydrosol mit verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß versetzt und so das Palladium als Adhäsionsverbindung mit freier Protalbinsäure vollständig ausgefällt. Niederschlag und Filtrat wurden getrennt, unter Zusatz von je 0.5 g Kochsalz mit Königswasser die organische Substanz zerstört, das Palladium durch Kohlenoxyd und das Quecksilber als Sulfid gefällt. Im Niederschlag waren 0.037 g Pd und 0.002 g Hg, entsprechend 5.4 % Hg, auf die Pd-Menge bezogen, im Filtrat dagegen nur die minimale Menge von 0.0005 g Hg enthalten.

Das Quecksilber ist daher in einer durch Salzsäure nicht angreifbaren Form und zwar, wie anzunehmen, elementar in das Palladiumhydrosol übergegangen.

## B. Katalytische Hydrogenisation mit kolloidalem Palladium in Gegenwart von Quecksilber.

### Hydrogenisation von Äthylen.

Der in unserer Mitteilung über die Hydrogenisation des Äthylens beschriebene Versuch I<sup>2)</sup> war in einer Quecksilber enthaltenden Gasbürette unter Verwendung von 0.0796 g des kolloidalen Palladiumpräparats Nr. 3 (= 0.05 g Pd), als Hydrosol in 10 ccm Wasser gelöst, mit je 25 ccm Äthylen und Wasserstoff angestellt worden. Nach 70 Minuten war das Äthylen vollständig zu Äthan reduziert worden. Eine Vergiftung des Katalysators hatte also anscheinend während der kurzen Versuchsdauer noch nicht stattgefunden.

VII. Das Hydrosol war dann noch einige Zeit mit dem Quecksilber in der Bürette geblieben. Es wurde herausgespült und filtriert. Sein Volumen betrug nun infolge des Nachspülens 14.5 ccm. Das Sol wurde abermals in eine Quecksilber und je 30 ccm Äthylen und Wasserstoff enthaltende Gasbürette eingesaugt. Beim Schütteln der horizontal gelegten Bürette verschwanden in den ersten 3 Minuten 1.1 ccm Gas (0°, 760 mm), dann blieb

<sup>1)</sup> Der Raumersparnis halber sind in der Abbildung die Enden der Kurven 5 und 6, die schließlich fast bezw. ganz horizontal verlaufen, weggelassen.

<sup>2)</sup> B. 42, 2240 [1909].

das Gasvolumen konstant. Das Hydrosol war also vollständig wirkungslos geworden.

Um festzustellen, ob nicht durch Ausfällen des Palladiums in Gestalt seiner Adhäsionsverbindung mit freier Protalbinsäure und Wiederlösen in Alkali eine Reaktivierung des Katalysators möglich sei, wurde das Hydrosol mit Salzsäure gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit ein paar Tropfen Natronlauge und Wasser wieder in das flüssige Hydrosol zurückgeführt und dieses in der ursprünglichen Konzentration in der Gasbürette wieder mit Äthylen und Wasserstoff zusammengebracht. Nach 1 Stde. waren nur 1.5 ccm, nach weiteren 16 Stdn. noch 0.6 ccm Gas (0°, 760 mm) verschwunden.

Es war somit durch die Berührung mit Quecksilber eine vollständige Vergiftung des Katalysators eingetreten, die auch durch das Füllen und Wiederauflösen desselben nicht beseitigt werden konnte.

#### Hydrogenisation von Natriumpikrat.

In unserer Mitteilung »Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption«<sup>1)</sup> mittels Natriumpikrats und Palladiumhydrosols haben wir u. a. zwei in der Schüttelente angestellte Versuche über die Hydrogenisation des pikrinsauren Natriums beschrieben, die sehr rasch verläuft. Auch waren damals einige in der obigen Mitteilung nicht erwähnte Gasbürettenversuche, mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, über die Hydrogenisation der Pikrinsäure ausgeführt worden, von denen der folgende mitgeteilt sei:

VIII. 0.2 g Pikrinsäure wurden mit Natronlauge neutralisiert und mit 0.088 g des Palladiumpräparats Nr. 1 (= 0.06 g Pd) in Wasser gelöst, auf ein Volumen von 10 ccm gebracht. Die Lösung, in die 52 ccm Wasserstoff (17.5°, 730 mm) enthaltende Gasbürette eingesaugt, absorbierte das Gas in 35 Minuten. Wir führten dann nochmals 73.2 ccm Wasserstoff ein, von dem in 3 Tagen nur 40.4 ccm (17°, 733 mm), also im ganzen 92.4 ccm, verbraucht wurden, obwohl zur vollständigen Reduktion der angewandten Pikrinsäure 175 ccm (0°, 760 mm) erforderlich gewesen wären. Der Katalysator war also in Berührung mit dem Quecksilber allmählich unwirksam geworden.

Um zu prüfen, ob das in Gegenwart von Quecksilber nicht mehr katalysierende Palladiumhydrosol, von jenem getrennt, wieder wirksam werde, wurde es aus der Bürette entfernt und mit einer Lösung von 0.1 g Natriumpikrat in 10 ccm Wasser in einer mit Wasserstoff gefüllten Schüttelente elf Tage geschüttelt. Während dieser langen Versuchsdauer fand nur eine Abnahme des Gasvolumens um 18 ccm statt, wobei dahingestellt bleiben muß, ob der verschwundene Wasserstoff tatsächlich vom Pikrat aufgenommen oder nicht ganz oder zum größten Teil während der langen Versuchszeit durch die Schlauchverbindung zwischen Ente und Gasbürette diffundiert ist. Die Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Salzsäure gefällt, ausgewaschen und der

<sup>1)</sup> B. 43, 243 [1910].

noch etwas Pikrinsäure enthaltende Niederschlag von Palladium und freier Protalbinsäure in alkalischem Wasser zum Hydrosol gelöst, das wir der Dialyse gegen Wasser unterwarfen, um so alles Natriumpikrat und, falls die antikatalytische Beimengung diffusibel war, auch diese zu entfernen.

Das durch Dialyse gereinigte Hydrosol wurde eingeeengt und wieder, mit einer Lösung von 0.12 g Natriumpikrat gemischt, in der Wasserstoff enthaltenden Ente geschüttelt. Nach fast 16-stündigem Schütteln hatte das Gasvolumen nur um 3.8 ccm (möglicherweise nur Diffusionsverlust!) abgenommen.

Durch das vorstehend angegebene Reinigungsverfahren gelingt es also nicht, den gelähmten Katalysator zu reaktivieren.

### C. Abwechselnde Behandlung von Palladiumhydrosol mit Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von metallischem Quecksilber.

(In Gemeinschaft mit J. Gerum.)

Die vorhergehenden Versuche hatten ergeben, daß das durch protalbinsaures Natrium geschützte Palladiumhydrosol in Berührung mit metallischem Quecksilber nicht nur in Gegenwart von Knallgas vollständig passiv wird, sondern daß dieser Zustand auch eintritt, wenn das über metallischem Quecksilber stehende Hydrosol in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Luftsauerstoff einige Zeit aufbewahrt wird, und zwar tritt die vollständige Passivierung in Wasserstoff rascher ein als an der Luft. Hieran anschließend, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit J. Gerum die nachfolgenden Versuche ausgeführt, bei denen das Palladiumhydrosol in Anwesenheit von Quecksilber abwechselnd mit Wasserstoff und Sauerstoff bis zur vollständigen Lähmung behandelt wurde. Die so erhaltenen gelähmten Sole wurden teils auf ihre Fähigkeit zur katalytischen Hydrogenisation, teils auf ihr Adsorptionsvermögen für Wasserstoff und Sauerstoff geprüft und schließlich auch quantitative Bestimmungen des aufgenommenen Quecksilbers ausgeführt.

IX. In die Quecksilber und Wasserstoff enthaltende Gasbürette wurde das flüssige Palladiumhydrosol aus 0.077 g des Präparats Nr. 4 (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, eingesaugt. Unter zeitweiligem Schütteln waren nach 17 Stdn. 8.05 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert worden. Durch Heben des Niveaurohrs wurde der überschüssige Wasserstoff entfernt und an dessen Stelle eine gemessene Menge Luft eingeführt. Nach 36 Stdn. betrug die Volumabnahme 1.68 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm). Die Luft wurde nun wieder durch Wasserstoff ersetzt. Es wurden in 48 Stdn. 1.26 ccm des Gases aufgenommen. Nach dieser im ganzen etwas über 4 Tage währenden Behandlung des Hydrosols wurde es vom Quecksilber getrennt, filtriert und zur Prüfung auf seine katalytische Wirksamkeit mit einer Lösung von 0.1 g der

mit Soda neutralisierten, leicht hydrogenisierbaren Fumarsäure<sup>1)</sup> in der Gasbürette mit Wasserstoff behandelt. Es trat nicht die geringste Gasabsorption ein. Der Katalysator war mithin durch die Vorbehandlung wirkungslos geworden.

X. 0.1781 g des Palladiumpräparats Nr. 7 (= 0.1 g Pd) wurden in 12.6 ccm Wasser gelöst und in der vorstehend angegebenen Art abwechselnd mit Wasserstoff und Sauerstoff behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß diesmal nicht Luft, sondern reiner Sauerstoff zur Anwendung gelangte. Das Hydrosol nahm der Reihe nach 16.68 ccm<sup>2)</sup> Wasserstoff, dann 4.11 ccm Sauerstoff, 0.85 ccm Wasserstoff, 0.39 ccm Sauerstoff und schließlich nochmals 0.92 ccm Wasserstoff auf. Es wurde dann in der oben beschriebenen Weise mit einer Lösung von 0.1 g Zimtsäure und Wasserstoff zusammengebracht. Das Gasvolumen blieb konstant. Es hatte also wieder eine vollständige Lähmung des Sols stattgefunden.

XI. Für den Versuch diente eine Lösung von 0.081 g des Palladiumpräparats Nr. 6 (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt. Das Hydrosol absorbierte zuerst 6.55 ccm Wasserstoff, hierauf 1.43 ccm Sauerstoff. Mit beiden Gasen war es je 2 Tage in Berührung geblieben. Als es dann ein zweites Mal mit Wasserstoff zusammengebracht wurde, trat keine Volumabnahme mehr ein. Die Prüfung des so vorbehandelten Sols auf seine Wirksamkeit gegenüber dem so leicht hydrogenisierbaren Nitro-benzol lieferte wieder ein negatives Resultat.

XII. Dieser Versuch bildet eine Fortsetzung des in der Mitteilung von Paal und Gerum »Über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs« beschriebenen Versuchs VI<sup>3)</sup>. Für diesen hatte das Palladiumpräparat Nr. 9 gedient. 0.226 g desselben (0.1 g Pd), in 15 ccm Wasser gelöst, hatte in der Quecksilber und Wasserstoff enthaltenden Gasbürette in 25 Stdn. die enorme, mit verschiedenen anderen, in gleicher Weise dargestellten Präparaten nie wieder erreichte Menge von 31.6 ccm Wasserstoff adsorbiert. Nach Entfernung des unverbrauchten Wasserstoffs wurde nun wieder mit Sauerstoff und Wasserstoff behandelt.

Es wurden verbraucht in 49 Minuten 6.7 ccm Sauerstoff, dann in 52 Stdn. 9.9 ccm Wasserstoff, hierauf in 46 Stdn. 1.5 ccm Sauerstoff. Das so vorbehandelte, vom metallischen Quecksilber getrennte Palladiumsol wurde vorsichtig zur Trockne gebracht. Von dem Rückstande lösten wir die eine Hälfte in 10 ccm Wasser und untersuchten sie auf ihr Verhalten gegen Wasserstoff. Es fand nicht die geringste Adsorption statt. Aus der andern Hälfte des eingetrockneten Sols, das ebenfalls durch Wasser wieder zum Hydrosol

<sup>1)</sup> B. 41, 2275 [1908].

<sup>2)</sup> Diese und alle folgenden Volumwerte, bei denen sich keine Angaben über Temperatur und Luftdruck finden, sind »Normalvolumina« (0°, 760 mm).

<sup>3)</sup> B. 41, 812 [1908].

gelöst worden war, fällten wir durch verdünnte Salzsäure die Adhäsionsverbindung des kolloidalen Palladiums mit freier Protalbinsäure aus und lösten den vorher ausgewaschenen, in Wasser verteilten Niederschlag mit ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge wieder zum Hydrosol. Auch dieses erwies sich gegen Wasserstoff ganz indifferent.

Durch die Vorbehandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Quecksilber verliert also das Palladiumhydrosol sein Adsorptionsvermögen für Wasserstoff. Daraus erklärt sich auch der negative Ausfall der Knallgas-Katalyse und der Hydrogenisationsversuche (mit Nitrobenzol, Pikrinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure und Phenyl-propionsäure), denn, da das vergiftete Palladiumhydrosol Wasserstoff nicht mehr zu adsorbieren vermag, ist es auch nicht mehr imstande, ihn zu aktivieren und auf reduktionsfähige Substanzen zu übertragen.

Nachdem in den Versuchen III, bezw. IV, V und VI qualitativ und quantitativ der Übergang von Quecksilber in das mit dem Metall in Berührung stehende Palladiumhydrosol während der Knallgas-Katalyse nachgewiesen worden war, haben wir in den beiden folgenden Versuchen die Menge des Quecksilbers bestimmt, die während der abwechselnden Behandlung des Palladiumhydrosols mit Wasserstoff und Sauerstoff bis zur vollständigen Lähmung des Sols von diesem aufgenommen wird. Für die Versuche diente das Palladiumpräparat Nr. 8, das, wie zu erwarten, ebenfalls eine stetige Abnahme des Adsorptionsvermögens für die beiden Gase zeigte, so daß auf die nähere Beschreibung des Adsorptionsverlaufs hier verzichtet werden kann.

XIII. Angewendet wurden 0.217 g des Palladiumpräparats Nr. 8 (= 0.1 g Pd), in 15 ccm Wasser gelöst. Nachdem nach Behandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff in der Quecksilber enthaltenden Gasbürette das Palladiumhydrosol passiv geworden war, wurde es vom Quecksilber getrennt, zur Trockne gebracht und das organische Schutzkolloid mit konzentrierter Salpetersäure nach Carius zerstört. Es hinterblieben 0.08 g eines schwarzen Rückstandes von Palladiumoxydul. Nach dem Glühen im Wasserstoffstrom und Erkalten im Kohlendioxidstrom wurden daraus 0.0704 g Palladium erhalten. Zur Bestimmung des in der Oxydationsflüssigkeit enthaltenen Palladiums und Quecksilbers wurde ersteres nicht wie in Versuch V und VI mittels Kohlenoxyds, sondern beide Metalle mit Schwefelwasserstoff als Sulfide abgeschieden und diese nach Zusatz von 0.5 g Chlorkalium mit 12.5-prozentiger Salzsäure gekocht. Das Palladiumsulfid bleibt ungelöst, während das frisch gefällte Quecksilbersulfid in Lösung geht. Das Palladiumsulfid wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und so 0.026 g Pd erhalten. Das Quecksilber wurde als Sulfid zur Wägung gebracht = 0.0175 g HgS = 0.0151 g Hg. Das Sulfid war ohne Rückstand flüchtig. Das Palladiumhydrosol hatte somit 7 %



Hg, auf das Gewicht des angewandten Präparats, oder 15.1 % Hg, auf die Menge des darin enthaltenen Palladiums bezogen, aufgenommen.

XIV. Der Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen, aber mit einer etwas größeren Menge des Palladiumpräparats Nr. 8 angestellt, und zwar mit 0.325 g desselben (= 0.15 g Pd). Nach beendeter Behandlung mit den beiden Gasen wurde das Sol vom Quecksilber getrennt. Hierbei zeigte sich, daß ein kleiner Teil des Palladiums sich an der Bürettenwand als festhaftendes, irreversibles Gel abgeschieden hatte, das durch Behandlung mit verdünntem Alkali nicht mehr in Lösung zu bringen war.

Die Bestimmung des Palladiums und Quecksilbers geschah wie im vorhergehenden Versuch und ergab 0.1288 g Palladium und 0.0112 g HgS = 0.0096 g Quecksilber. Der etwas zu niedrige Wert für Palladium ist durch den Übergang eines Teils desselben in das irreversible Gel bedingt, das wahrscheinlich auch etwas Quecksilber enthielt. Das zur Analyse gebrachte Palladiumsol hatte somit 7.4 % Quecksilber, auf das Gewicht des Palladiums bezogen, aufgenommen.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen X—XIII zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß die bei der abwechselnden Behandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff verbrauchten Volumen des letzteren Gases erheblich geringer sind als die zur Überführung des jeweils vorangehend adsorbierten Wasserstoffs in Wasser theoretisch erforderlichen Sauerstoffmengen.

Wenn auch durch Paal und Amberger gelegentlich ihrer Untersuchungen über den kolloidalen Palladiumwasserstoff in festem Zustande nachgewiesen worden ist<sup>1)</sup>, daß die nach ihrem Verfahren dargestellten kolloidalen Palladiumpräparate in fester Form beim Aufbewahren an der Luft je nach der Länge der Zeit 2.3—4 % Sauerstoff aufnehmen, der dann bei der Behandlung mit Wasserstoff zu Wasser katalysiert wird, so bleibt doch in den Versuchen X—XIII selbst unter Zugrundelegung des Höchstwertes von 4 % Sauerstoff nach Abzug des zu seiner Überführung in Wasser erforderlichen Wasserstoffvolumens noch eine Wasserstoffmenge über, zu deren Umwandlung in Wasser das bei der nachfolgenden Behandlung mit Sauerstoff adsorbierte Gasvolumen nicht ausreicht. Für die jeweils nachfolgenden Adsorptionen der beiden Gase, die dasselbe Mißverhältnis zeigen, kommt aber auch das Adsorptionsvermögen der Palladiumpräparate für Sauerstoff nicht mehr in Betracht, da ja der verbrauchte Sauerstoff nicht einmal zur Oxydation des vorher adsorbierten Wasserstoffs ausreicht.

Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung kann auf Grund der bei den vorangehend beschriebenen Versuchen II und III gemachten Erfahrungen gegeben werden, wenn auch ein sicherer Be-

<sup>1)</sup> B. 38, 1405 [1905].

weis für die Richtigkeit dieser Deutung noch fehlt. Die Versuche hatten ergeben, daß mit Quecksilber in Berührung stehendes und dadurch allmählich inaktiv werdendes Palladiumhydrosol, mit Knallgas (II) oder Wasserstoff (III) zusammengebracht, eine gewisse Menge Knallgas katalysiert, bezw. Wasserstoff adsorbiert. Nach Erreichung eines Höchstwertes findet aber dann wieder eine geringe Volumvermehrung statt, die nur durch Abgabe von Wasserstoff bedingt sein kann, den das Palladiumsol vorher aufgenommen hatte, den es aber infolge des Eintritts völliger Passivität nicht mehr festzuhalten vermag. Man könnte demnach die bei den Versuchen X—XIII gemachten Beobachtungen dadurch erklären, daß der vom Palladiumsol jeweils adsorbierte Wasserstoff bei der nachfolgenden Behandlung mit Sauerstoff nur zum Teil zu Wasser katalysiert wird, zum andern Teil aber wieder frei wird, weil das durch das Quecksilber allmählich passiv werdende Palladium seine Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoff mehr und mehr und schließlich vollständig verliert (s. Versuch XIII) und damit in gleichem Maße auch die Fähigkeit, ihn in Gegenwart von Sauerstoff in Wasser überzuführen.

#### Protalbinsaures Natrium und metallisches Quecksilber.

Aus den eingangs angeführten Gründen war es von Interesse zu prüfen, ob der Übergang des metallischen Quecksilbers in die kolloide Form beim Schütteln mit Palladiumhydrosol unter den verschiedenen, vorstehend angeführten Versuchsbedingungen allein auf mechanische »Peptisation«, begünstigt durch die Anwesenheit eines Kolloids im allgemeinen, oder auf einer spezifischen Wirkung des Palladiumhydrosols beruhe.

Wir haben daher den folgenden Versuch unter Ausschluß des Palladiums nur mit dem als Schutzkolloid dienenden protalbinsauren Natrium angestellt.

XV. Eine Lösung von 0.06 g protalbinsaurem Natrium in 12 ccm Wasser wurde in der mit Wasserstoff gefüllten Schüttelente mit 20 g metallischem Quecksilber innerhalb 1½ Tagen 16 Stdn. geschüttelt. (Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe.) Das fast farblose, organische Hydrosol wurde dann sorgfältig von dem teilweise in kleinste Kügelchen zerfallenen Quecksilber mechanisch getrennt und auf einen Gehalt an Quecksilber mit völlig negativem Ergebnis untersucht.

Eine Peptisation des metallischen Quecksilbers findet unter den obigen Versuchsbedingungen somit nicht statt. Der Übergang des Metalls in die kolloide Form beim Schütteln mit den nach dem Paalschen Verfahren dargestellten Palladiumhydrosolen ist daher

nicht durch das Schutzkolloid, sondern durch das Palladium bedingt.

### Versuche mit Quecksilberoxyd.

Über die antikatalytische Wirkung des Quecksilberoxyds auf die Metalle der Platingruppe war bis zur Zeit der Ausführung der nachfolgend zu beschreibenden Versuche unseres Wissens nichts bekannt. Mehrere Jahre später ist auf Veranlassung des einen von uns durch C. A. Siecke<sup>1)</sup> das Verhalten von auf Quecksilberoxyd niedergeschlagenem Platin untersucht und gefunden worden, daß seine katalytische Wirkung als Wasserstoffüberträger in Gegenwart des Oxyds vollständig vernichtet wird.

#### A. Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium in Gegenwart von gefällttem Quecksilberoxyd.

Die folgenden Versuche wurden in dem mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß ausgeführt, die beide Knallgas enthielten. Die Schüttelente beschickt man zweckmäßig in der Weise mit dem Gas, daß man sie vorher mit Wasser füllt und dieses dann durch Einleiten von Knallgas verdrängt.

XVI. 0.163 g des Palladiumpräparats Nr 5 (= 0.1 g Pd) wurden, in 10 ccm Wasser gelöst, in die Ente eingesaugt und 35 Minuten geschüttelt, während welcher Zeit 214.5 ccm Knallgas in Wasser übergingen. Nachdem so der Verlauf der normalen Katalyse festgestellt worden war, ließen wir eine Aufschwemmung von 0.25 g gefällttem und gut ausgewaschenem Quecksilberoxyd in 10 ccm Wasser in das Schüttelgefäß eintreten, worauf weiter geschüttelt wurde. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit machte sich sofort durch einen starken Abfall derselben bemerkbar; aber erst nach 16 $\frac{1}{2}$  Stdn. war Volumkonstanz und demnach vollständige Lähmung des Katalysators eingetreten.

XVII. Dieser Versuch wurde gleichfalls mit 0.163 g des Palladiumpräparats Nr. 5 ausgeführt, aber mit dem Unterschiede, daß das gefällte Quecksilberoxyd nicht auf einmal, sondern von Zeit zu Zeit in Anteilen von je 0.01 g, in je 1 ccm Wasser suspendiert, eingesaugt wurde.

Die Vergiftung des Katalysators begann schon nach Zusatz des ersten Quecksilberoxyd-Anteils und nahm mit steigenden Mengen desselben stetig zu, bis schließlich, nachdem im ganzen 0.09 g des Oxyds zugegeben worden waren, der Prozeß zum Stillstand kam. Der Versuch nahm 1 $\frac{1}{2}$  Tage in Anspruch. Über Nacht blieb der Apparat in Ruhelage.

Um den Verlauf derartiger, langsam fortschreitender und daher auch längere Zeit dauernder Lähmungsvorgänge übersichtlich darzu-

<sup>1)</sup> C. A. Siecke, Dissertat. S. 57, Leipzig 1914.

stellen, wurden die nach verschiedenen Zeiträumen, je nach Zusatz neuer Mengen des Kontaktgiftes katalysierten Knallgasvolumina auf die Zeit von je 60 Minuten umgerechnet. Die in den Tabellen angegebenen Werte beziehen sich auf die Gesamtmenge des zur Zeit der Ablesung der Volumabnahmen jeweils vorhandenen Oxyds.

Hg in g	1. Tag					2. Tag			
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.09
In je 60' durchschnittl. katalysiertes Knallgas in ccm	1074	284	242	12.3	7.8	1.4	0.4	0.14	0.04

Wie aus der Tabelle ersichtlich, hat schon nach Zusatz von 0.03 g HgO eine sehr starke Lähmung des Katalysators stattgefunden, die nach Zusatz von im ganzen 0.05 g nahezu vollständig geworden war.

Die Versuche mit metallischem Quecksilber hatten ergeben, daß es in Berührung mit dem Palladiumhydrosol von diesem in nicht diffusiblem, kolloidalem Zustande aufgenommen wird. Es war daher anzunehmen, daß auch ein Teil des Quecksilberoxyds entweder durch Peptisation als Hydrosol oder in Form einer kolloiden Verbindung mit dem organischen Schutzkolloid infolge chemischer Einwirkung, oder endlich infolge Reduktion durch den im Knallgas vorhandenen Wasserstoff als elementares Hydrosol in die Palladiumlösung übergegangen sei und so die antikatalytische Wirkung hervorgebracht habe.

Um es quantitativ zu bestimmen, wurde das Palladiumhydrosol von dem darin suspendierten, angegriffenen Quecksilberoxyd sorgfältig getrennt und mit Salzsäure angesäuert. War das Quecksilberoxyd als solches oder in Form einer salzartigen Verbindung mit dem protalbinsauren Natrium kolloidal gelöst worden, so mußte es sich im Filtrat von der gefällten Adhäsionsverbindung des Palladiums mit freier Protalbinsäure als Quecksilberchlorid finden, während eventuell durch Reduktion entstandenes elementares Quecksilberhydrosol in der Palladiumfällung enthalten sein mußte. Das Filtrat wurde daher in bekannter Weise zur Zerstörung von zum Teil ebenfalls in Lösung gegangener Protalbinsäure mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt. Palladium konnte, wie vorauszusehen, in der oxydierten Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurden darin durch Fällung mit Schwefelwasserstoff 0.0079 g HgS = 0.0068 g Hg = 0.0074 g HgO gefunden. Der durch Fällung mit Salzsäure entstandene Palladiumniederschlag enthielt nur eine ganz geringe Menge Quecksilber, die nicht bestimmt wurde.

Ein Teil des Quecksilberoxyds war somit als solches oder in Verbindung mit dem Schutzkolloid in kolloidale Lösung gegangen und hatte in dieser Form als Kontaktgift gewirkt.

XVIII. Dieser Versuch wurde mit einem anderen, katalytisch weniger wirksamen Palladiumpräparat und einer viel geringeren Menge Quecksilberoxyd als bei den beiden vorhergehenden Versuchen angestellt.

0.0742 g des Palladiumpräparats Nr. 2 (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in die mit Knallgas gefüllte Schüttelente eingeführt und der normale Verlauf der Katalyse beobachtet. In 88 Minuten waren nur 29 ccm Gas (15°, 740 mm) verbraucht worden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde 0.01 g gefälltes Quecksilberoxyd, in 5 ccm Wasser suspendiert, eingesaugt und weiter geschüttelt. Die lähmende Wirkung des Oxyds trat sofort ein, denn in 56 Minuten verschwanden nur 1.6 ccm Gas (14.5°, 739 mm). Nach Verlauf von weiteren 11 Stunden war eine Volumabnahme kaum mehr wahrnehmbar. Hierauf wurde das Hydrosol filtriert. Das Quecksilberoxyd war verschwunden, auf dem Filter blieb nur ein ganz geringer, schwarzgrauer Rückstand, der beim Nachwaschen mit Wasser durch das Filter ging und ein graues, trübes Filtrat von elementarem Quecksilber lieferte. Es hatte somit eine teilweise Reduktion des Oxyds stattgefunden. Das filtrierte Palladiumhydrosol wurde mit Salzsäure angesäuert. Im Filtrat von der Palladiumfällung war reichlich Quecksilber als Chlorid nachweisbar.

Die Hauptmenge des Oxyds war also wie beim vorhergehenden Versuch in eine durch Salzsäure zersetzbare, kolloidal lösliche Form übergegangen.

Bemerkenswert erscheint die Beziehung zwischen katalytischer Wirksamkeit der Palladiumsole und ihrer Passivierbarkeit durch das Quecksilberoxyd, die sich bei einem Vergleich der beiden, in den vorhergehenden 3 Versuchen verwendeten Palladiumsole Nr. 5 (Versuche XVI und XVII) und Nr. 2 (Versuch XVIII) ergibt. Während das wenig wirksame Präparat Nr. 2 schon durch 0.01 g des Oxyds fast augenblicklich weitgehend gelähmt wird, bedarf es dazu bei dem sehr wirksamen Präparat Nr. 5 eines Vielfachen dieser Oxydmenge und längerer Zeit bis zum Eintritt desselben Effekts.

Der vorstehende Versuch XVIII hatte gelehrt, daß ein Teil des zugesetzten Oxyds durch den Wasserstoff des Knallgases zu elementarem Quecksilber reduziert wird, das teils als feine Suspension, teils wohl auch als echtes Sol in der Palladiumlösung vorhanden ist. Es war nun fraglich, ob nur dieser reduzierte Anteil des Oxyds oder das nicht reduzierte und in die kolloidale Lösung übergegangene Quecksilberoxyd, oder beide als Kontaktgifte wirken. Das mußte sich in folgender Weise entscheiden lassen: Wie die beiden vorhergehenden Versuche ergeben hatten, läßt sich das Palladiumhydrosol von dem kolloidal gelösten Oxyd durch Fällung mit Salzsäure trennen. In der Fällung ist nur das reduzierte Quecksilber, im Filtrat das in kolloidale Lösung gegangene Oxyd als Quecksilberchlorid vorhanden. War nun die Katalysator-Lähmung allein durch das reduzierte, als Sol in Lö-

sung gegangene Quecksilber bedingt, so mußte der durch Salzsäure gefällte, aus kolloidem Palladium, reduziertem Quecksilber und freier Protalbinsäure bestehende Niederschlag, nachdem er wieder durch Lösen in wenig verdünnter Natronlauge in das ursprüngliche Hydrosol übergeführt worden war, sich gegen Knallgas ganz wirkungslos erweisen. War andernfalls nur das peptisierte Quecksilberoxyd der Träger der antikatalytischen Wirkung, dann war zu erwarten, daß das durch Salzsäure davon befreite und regenerierte Palladiumhydrosol durch diese Behandlung seine ursprüngliche Aktivität wieder zurück erhalten würde, ein Fall, der aber keine Wahrscheinlichkeit besaß, weil ja die Versuche mit metallischem Quecksilber, insbesondere Nr. III, V, VI, XIII und XIV die lähmende Wirkung des in kolloidaler Form aufgenommenen elementaren Quecksilbers beweisen. Dagegen blieb die dritte Möglichkeit noch offen, daß nämlich beide, sowohl das durch Reduktion entstandene elementare Quecksilbersol, als auch das in kolloidale Lösung übergegangene, durch Salzsäure zersetzbare Oxyd an der antikatalytischen Wirkung beteiligt sind. War diese Annahme, für deren Wahrscheinlichkeit die vorhergehenden Versuche sprechen, richtig, so müßte das aus dem vollständig gelähmten Palladiumsol durch Salzsäure gefällte und durch Natronlauge regenerierte kolloidale Palladium infolge seines Gehalts an kolloidalem, elementarem Quecksilber in seiner katalytischen Wirkung eine zwischen der Aktivität des ursprünglichen Palladiumsols und seiner vollständigen Lähmung liegende Abschwächung zeigen. Wie der folgende Versuch lehrt, trifft dies auch tatsächlich zu.

Um den Zeitpunkt richtig zu treffen, in dem eben vollständige Lähmung des Katalysators stattgefunden hat, und um während des Versuchs den Einfluß des Luftsauerstoffs auszuschließen, benutzten wir die in Versuch VI beschriebene Anordnung, welche die Abnahme der Aktivität des Palladiums unter dem Einfluß des Quecksilberoxyds messend zu verfolgen gestattet, und bei welcher der Inhalt der Schüttelente zwischen den aufeinanderfolgenden Knallgas-Katalysen sich ständig in einer Wasserstoff-Atmosphäre befindet.

XIX. Nachdem die Schüttelente und die damit verbundene Gasbürette des im Versuch VI beschriebenen Apparats mit Wasserstoff gefüllt worden waren, wurden, in 10 ccm Wasser gelöst, 0,2 g des Palladiumpräparats Nr. 10 (= 0,075 g Pd) in erstere eingesaugt, mit 2 ccm Wasser nachgespült und vorerst zur Bildung des Palladiumwasserstoff-Hydrosols 15 Minuten geschüttelt. Es wurden 2,5 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht. Zur Feststellung des normalen Ganges der Katalyse wurde dann anstelle der Wasserstoff-Bürette eine mit käuflichem Sauerstoff gefüllte mit der Ente verbunden, zur Einleitung der Katalyse 15 ccm Sauerstoff in die Ente hinübergepreßt, 3 Minuten geschüttelt und nach Ausgleich des Überdrucks die Volumabnahme abgelesen.

Unter ständigem Schütteln erfolgten die weiteren Ablesungen von 2 zu 2 Minuten. Eine wiederholte Anwendung von Überdruck war nicht mehr erforderlich. Die Katalyse verlief sehr rasch, nach 15 Minuten waren 100 ccm Sauerstoff verbraucht (Kurve 1 der Abbildung). Das in der Ente befindliche Gasgemisch verdrängten wir dann durch reinen Wasserstoff, worauf eine Aufschlammung von 0.12 g Quecksilberoxyd in 5 ccm Wasser eingesaugt und mit 0.6 ccm Wasser nachgespült wurde. Die Ente war vor dem Einsaugen des Oxyds mit der frisch gefüllten Sauerstoff-Bürette verbunden worden. Nach dem Einsaugen des Oxyds wurde geschüttelt. Nach den ersten 5 Minuten waren 9 ccm Gas verschwunden. Die weiteren Ablesungen erfolgten von 2 zu 2 Minuten. Nachdem fast keine Volumabnahmen mehr stattfanden, wurden nach 9 Minuten 15 ccm Sauerstoff in die Ente gepreßt und dieser Vorgang nach der 23. Minute wiederholt. Trotzdem nahm die Reaktionsgeschwindigkeit ständig ab bis zur Volumkonstanz. Der Versuch wurde nach 38 Minuten dauerndem Schütteln daher abgebrochen. Die Volumabnahme betrug im ganzen nur 10.6 ccm Gas (Kurve 2), wovon in den ersten 5 Minuten 9.2 ccm verbraucht worden waren. Es war also sehr rasch vollständige Lähmung des Palladiums eingetreten.

Zur Trennung und quantitativen Bestimmung des in salzsäure-löslicher Form in das Palladiumhydrosol kolloidal übergegangenen Quecksilberoxyds wurde die Palladium-Lösung verlustlos aus der Ente herausgespült und das unangegriffene Oxyd durch Absetzenlassen, Filtrieren und Zentrifugieren von der kolloidalen Flüssigkeit getrennt. Neben dem ungelösten Quecksilberoxyd hatte sich auch etwas Palladium als feiner, schwarzer Schlamm abgeschieden. Durch das wiederholte Herausspülen, Filtrieren, Auswaschen usw. hatte sich das Volumen des von allen festen, suspendierten Bestandteilen befreiten Palladiumhydrosols auf 80 ccm vermehrt. Um die Frage zu entscheiden, ob nicht etwa durch die Entfernung des unangegriffenen, feinverteilten Quecksilberoxyds und durch das Stehen der Lösung an der Luft eine wenigstens teilweise Reaktivierung des Palladiums stattgefunden habe, wurden 20 ccm des Palladiumsols nochmals in der vorbeschriebenen Art auf seine katalytische Wirkung gegen Knallgas geprüft. Es erwies sich als vollständig gelähmt. Dagegen katalysierte ein kleiner Tropfen dieses gegen Knallgas völlig indifferenten Palladiumsols kräftig Wasserstoffperoxyd.

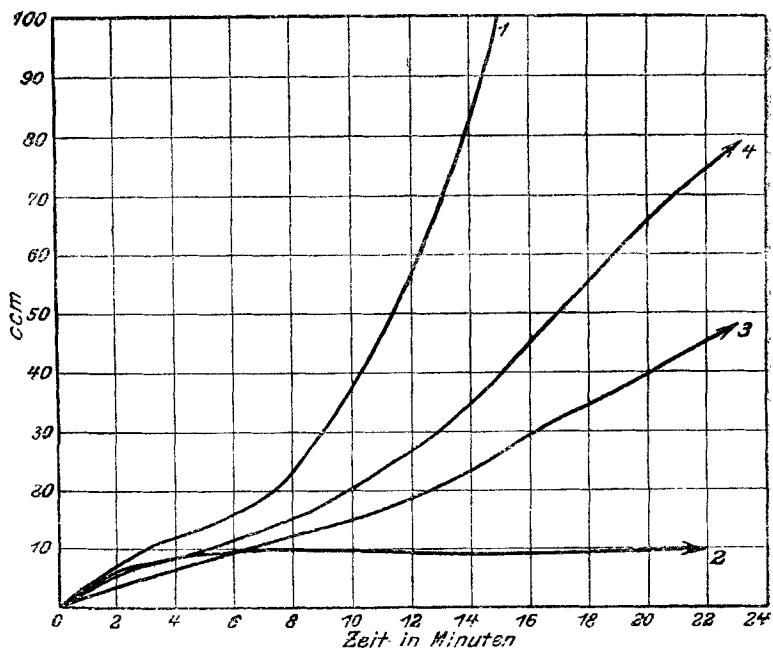
Das für diesen Knallgasversuch verwendete Sol wurde hierauf wieder mit der Hauptmenge vereinigt und aus der Flüssigkeit nun durch Ansäuern mit Salzsäure die Adsorptionsverbindung des kolloidalen Palladiums mit freier Protalbinsäure und eventuell durch Reduktion entstandenem Quecksilber gefällt. Im Filtrat und den Waschwässern wurde das durch Salzsäure gelöste Quecksilberoxyd, das als solches oder als salzartige Verbindung mit dem protalbinsauren Natrium in kolloidale Lösung gegangen war, als Sulfid bestimmt. Gef. 0.023 g HgS = 0.0198 g Hg = 0.0214 g HgO, entsprechend 10.7 % HgO auf das Gewicht des Pd-Präparates und = 28.5 % HgO auf die Pd-Menge bezogen.

Die Palladiumfällung suspendierten wir in Wasser und lösten sie unter gelindem Erwärmen durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Natronlauge wie-

der zum Hydrosol, das nun in der oben beschriebenen Weise auf seine katalytische Wirksamkeit gegen Knallgas geprüft wurde. Die 11 ccm betragende Lösung adsorbierte in der mit Wasserstoff gefüllten Schüttelente während 20 Minuten dauerndem Schütteln 1.8 ccm Wasserstoff. Nach Ersatz der Wasserstoff-Bürette durch eine mit Sauerstoff gefüllte wurden zur Einleitung der Katalyse 15 ccm Sauerstoff in die Ente gepreßt und dann weiter, wie schon angegeben, verfahren. Nach 13 Minuten waren 20.4 ccm Knallgas verbraucht. Es wurden dann nochmals 20 ccm Sauerstoff in die Ente gepreßt und weiter geschüttelt. Nach 4 Minuten waren 11 ccm Gas verschwunden. Die ganze Versuchsdauer betrug 31 Minuten. In dieser Zeit waren 61.4 ccm Knallgas in Wasser übergegangen (Kurve 3). Das Palladiumsol blieb dann ungefähr 1 Monat in der mit Wasserstoff gefüllten Ente stehen, worauf der Knallgas-Versuch wiederholt wurde. Er verlief, wie vorstehend angegeben; auch wurden zu Beginn des Versuchs 15 ccm Sauerstoff in die Ente gedrückt, ein zweites Hinüberpressen unterblieb jedoch. In 27 Minuten wurden 91.3 ccm Knallgas verbraucht (Kurve 4). Im Palladiumhydrosol bestimmten wir hierauf den Gehalt an Palladium und Quecksilber in bekannter Weise. Wir fanden 0.0602 g Pd und 0.004 g HgS = 0.0034 g Hg, entsprechend 5.7% Hg, bezogen auf die Menge des Palladiumhydrosols. Ein kleiner Teil des Quecksilberoxyds war somit zu elementarem Quecksilber reduziert und dieses unter dem Einfluß des Palladiumsols peptisiert worden. Die etwas zu niedrig gefundene Palladiummenge (angewandt 0.075 g Pd) ist bedingt durch die während des Schüttelns erfolgte Ausflockung eines kleinen Anteils des Palladiumhydrosols.

In der nachstehenden Abbildung veranschaulichen die 1. und 2. Kurve den Verlauf der normalen Knallgas-Katalyse und die durch das Quecksilberoxyd hervorgerufene, rasch eintretende vollständige Lähmung des Palladiumsols, Kurve 3 zeigt, daß nach Entfernung des in Salzsäure löslichen Anteils des in kolloidale Lösung gegangenen Oxyds eine teilweise Reaktivierung des Palladiumsols stattfindet, die aber hinter der Wirksamkeit des ursprünglichen Sols erheblich zurückbleibt, weil das durch Reduktion und Peptisation entstandene, im Palladiumsol noch vorhandene, elementare Quecksilber ebenfalls als ein in der vorhandenen Menge allerdings zur vollständigen Lähmung nicht ausreichendes Kontaktgift wirkt. Für die nach einmonatlichem Stehen in einer Wasserstoff-Atmosphäre eingetretene Steigerung der katalytischen Aktivität kann eine sichere Deutung noch nicht gegeben werden. Es wäre möglich, daß während des langen Aufbewahrens ein Teil des kolloidal gelösten Quecksilbers ausgeflockt ist und dadurch der Einwirkung auf das Palladium entzogen wurde. Daraus ließe sich die Aktivitätszunahme erklären, denn die vorstehend beschriebenen Versuche mit Quecksilber und Quecksilberoxyd haben ja gelehrt, daß diese erst nach ihrem Übergang in kolloidale Lösung ihre antikatalytische Wirkung entfalten.





### B. Wasserstoff und Palladiumhydrosol in Gegenwart von kolloidalem Quecksilberoxyd.

Im Anschluß an die vorstehenden Versuche mit dem gefällten Quecksilberoxyd haben wir auch die Wirkung des nach dem Paal-schen Verfahren unter Verwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellten kolloidalen Quecksilberoxyds<sup>1)</sup> auf das in einer Wasserstoff-Atmosphäre befindliche Palladiumhydrosol geprüft. Es bewirkte vollständige Lähmung des Katalysators, wie sich aus dessen Passivität gegen Knallgas und bei einem Hydrogenisationsversuche ergab.

XX. 0.0742 g des Palladiumpräparats Nr. 2 ( $\approx$  0.05 g Pd) und 0.053 g des 38% Quecksilber enthaltenden kolloidalen Oxyds wurden, ersteres in 5 ccm, letzteres in 10 ccm Wasser gelöst, in eine Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette eingesaugt und vorerst die Wasserstoff-Absorption ermittelt.

Nach 30 Minuten fand eine Volumabnahme von 0.5 ccm, nach 75 Minuten von 1.75 ccm und nach 18 Stdn. von 1.8 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) im ganzen statt. Das so vorbehandelte Palladiumhydrosol wurde dann in der Schüttelente auf sein Verhalten gegen Knallgas untersucht. Es erwies sich

<sup>1)</sup> B. 35, 2219 [1902].

als vollständig wirkungslos. Ebenso indifferent verhielt es sich in Gegenwart von Wasserstoff auch gegen eine wäßrige Lösung des leicht reduzierbaren Natriumpikrats.

#### Protalbinsaures Natrium und gefälltes Quecksilberoxyd.

Versuch XV hatte ergeben, daß durch längeres Schütteln einer wäßrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium mit metallischem Quecksilber in einer Wasserstoff-Atmosphäre ein Übergang des Metalls in kolloidale Form nicht stattfindet, im Gegensatz zu den protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthaltenden Palladiumhydrosolen, die unter den gleichen Bedingungen Quecksilber zu peptisieren vermögen.

Nachdem die Versuche XV—XIX die weit rascher als durch metallisches Quecksilber eintretende Lähmung der katalytischen Wirksamkeit des Palladiumhydrosols beim Schütteln mit gefällttem Quecksilberoxyd und seinen Übergang in den kolloidalen Zustand dargetan hatten, war es von Interesse festzustellen, ob die Peptisation des Oxyds allein durch das Palladiumhydrosol oder durch seine organische Komponente, das als Schutzkolloid wirkende protalbinsaure Natrium, bedingt sei.

XX. Um diese Frage zu entscheiden, wurden 0.06 g protalbinsaures Natrium in wenig Wasser gelöst und dazu eine Aufschlammung von 0.08 g Quecksilberoxyd gegeben.

Die Mischung, deren Volumen 15 ccm betrug, wurde in der Wasserstoff enthaltenden Schüttelente zuerst 2 Stdn. geschüttelt, blieb dann über Nacht in Ruhe und wurde am folgenden Tage nochmals 6 Stdn. in Bewegung gehalten. Da sich das unangegriffene, sehr fein verteilte Quecksilberoxyd durch Filtrieren nicht vollständig von der Flüssigkeit trennen ließ, wurde sie zentrifugiert und so die vollständige Abscheidung bewirkt. Die fast farblose Lösung wurde eingedampft, die organische Substanz mit Salpetersäure zerstört und das Quecksilber als Sulfid bestimmt. Gef. 0.017 g HgS = 0.0146 g Hg = 0.0158 g HgO, entsprechend einer Aufnahme von 26.3 % HgO, auf das Gewicht des angewandten protalbinsauren Natriums (0.06 g) bezogen.

Die Farblosigkeit der durch Schütteln mit dem Oxyd entstandenen kolloidalen Lösung deutet darauf hin, daß das Quecksilberoxyd nicht durch einfache mechanische Peptisation, sondern durch chemische Einwirkung des Eiweißderivates in Form einer Quecksilber-Verbindung mit dem protalbinsauren Natrium kolloidal gelöst worden ist, denn die durch das Protalbinat geschützten Quecksilberoxydhydrosole (l. c.) zeigen im durchfallenden Licht gelbliche Färbung.

Die vorangehend angeführten Versuche liegen der Mehrzahl nach zeitlich mehrere Jahre vor den bisher unter der gleichen Überschrift

veröffentlichten 3 Arbeiten<sup>1)</sup>. Nur wenige ergänzende Versuche wurden in neuerer Zeit von dem einen von uns im Leipziger Institut ausgeführt, wobei er von dem Assistenten, Hrn. cand. chem. Herm. Steyer, eifrig und geschickt unterstützt wurde.

**76. J. v. Braun, K. Heider und E. Müller: Brom-alkylierte aromatische Amine. III. Mitteilung: Derivate des Äthylendiamins.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität u. Techn. Hochschule Warschau.]  
(Eingegangen am 29. Januar 1918.)

$\omega$ -Bromäthyl-Derivate sekundärer aromatischer Basen,  $C_6H_5.N(R).CH_2.CH_2.Br$ , gehen durch Kondensation mit sekundären Aminen leicht in Äthylendiamin-Derivate von der allgemeinen Formel  $C_6H_5.N(R).CH_2.CH_2.NR_1R_2$  über, wobei eines der Radikale  $R_1$  und  $R_2$  aromatischer Natur sein kann, oder auch beide der aliphatischen Reihe angehören können. Von diesen einfach oder doppelt aromatisch substituierten Abkömmlingen des Äthylendiamins kann man nun, wenn man die Benzolkerne nitrosiert und die Nitroverbindungen hydrolytisch spaltet, zu rein aliphatischen Äthylendiaminderivaten von der Formel  $NHR.CH_2.CH_2.NHR_1$  oder  $NHR.CH_2.CH_2.NR_1R_2$ , mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten an den zwei Stickstoffatomen gelangen, die auf diesem Wege in sehr großer Mannigfaltigkeit zugänglich sind, während bekanntlich die bisherigen Darstellungsmethoden (Einwirkung von Äthylenbromid auf sekundäre aliphatische Basen und Benzolsulfonierung des Äthylendiamins nebst nachfolgender Einwirkung von Halogenalkylen nach Hinsberg<sup>2)</sup>) nur symmetrische Tetra- und Dialkylderivate des Äthylendiamins liefern<sup>3)</sup>. Wir haben auf dem neuen Wege mit Leichtigkeit aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$  das bereits bekannte *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin,  $CH_3.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ , aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$  das *symm. N-Methyl-N'*-äthyl-äthylendiamin,  $CH_3.NH.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$ , und endlich aus  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$

<sup>1)</sup> B. 44, 1013 [1911]; 46, 3069, 4010 [1914].

<sup>2)</sup> Hinsberg und Strupler, A. 286, 220 [1895]. Schneider, B. 28, 3072 [1895].

<sup>3)</sup> Ganz neuerdings (C. 1917, I 484) wurde noch von Johnson und von Bailey vom Bromäthyl-phthalimid aus auf einem über mehrere Etappen führenden Wege das Monomethyl-äthylendiamin (in Form des Chlorhydrats und des Pikrats) gewonnen.