

Mitteilungen.

95. C. Paal und Wilhelm Hartmann: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. V.: Versuche mit Palladiumhydrosol in Gegenwart der Hydroxyde des Eisens, Kupfers und Zinks.

[Mitteilung aus d. Labor. für angew. Chemie der Univ. Erlangen u. Leipzig.]
(Eingegangen am 26. Februar 1918.)

In der IV. Mitteilung¹⁾ haben wir über die antikatalytische Wirkung berichtet, die Quecksilber und Quecksilberoxyd auf das nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellte kolloidale Palladium ausüben, und die zu einer vollständigen Lähmung des Palladiums in seiner Eigenschaft, Knallgas in Wasser umzuwandeln und Wasserstoff auf reduzierbare organische Verbindungen zu übertragen, führt. Wir konnten nachweisen, daß diese Wirkung der beiden Kontaktgifte darauf beruht, daß sie, in kolloidaler Form vom Palladiumhydrosol aufgenommen, dessen Adsorptionsvermögen für Wasserstoff vollständig aufheben. Das so gegen Wasserstoff passiv gewordene Palladium vermag jedoch, Wasserstoffperoxyd energisch zu zersetzen.

Im Anschlusse an diese Versuche haben wir auch die Hydroxyde des Eisens, Kupfers und Zinks auf ihr Verhalten gegen Palladiumhydrosol geprüft und berichten nachfolgend über den Einfluß, den sie auf die katalytische Wirkung des Palladiums gegen Knallgas ausüben. Wie vorausszusehen, zeigten sich die Hydroxyde dieser drei Schwermetalle sowohl unter sich, als auch im Vergleich zum Quecksilber und Quecksilberoxyd von sehr verschiedener Wirkungsstärke. Während letztere das Katalysierungsvermögen des kolloidalen Palladiums gegenüber Knallgas dauernd vernichten, erwies sich das gefällte Eisenhydroxyd ohne Einfluß; Kupferhydroxyd in gefälltem und in kolloidalem Zustande bewirkte eine fortschreitende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch keine vollständige Lähmung des Katalysators, während gefälltes Zinkhydroxyd zwar anfänglich eine Verminderung der ursprünglichen Reaktionsgeschwindigkeit auf ungefähr die Hälfte verursachte, worauf aber eigentümlicherweise eine »Erholung« des Katalysators eintrat. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm wieder zu und erreichte allmählich den ursprünglichen Wert, ja übertraf ihn schließlich sogar um ein geringes.

¹⁾ B. 51, 711 [1918].

Auffallend war ferner, daß bei den Hydroxyden des Kupfers und Zinks der Abfall bezw. das Wiederansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht gleichmäßig erfolgte, sondern einen rhythmischen Gang zeigte. Da die Versuche in Ruhelage und während des Schüttelns diese Schwankungen völlig übereinstimmend aufwiesen, können sie nicht auf Unregelmäßigkeiten in der Schüttelgeschwindigkeit zurückgeführt werden; dagegen bleibt vorläufig die Möglichkeit des Einflusses von Temperatur- und Luftdruck-Schwankungen, der letzteren beim Ablesen der Gasvolumina, nicht ganz ausgeschlossen. Da aber gerade bei zwischen Gasen in der flüssigen Phase sich abspielenden katalytischen Prozessen, deren Verlauf von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, die Temperaturkoeffizienten klein sind, weil der mit der Temperatur steigenden Reaktionsgeschwindigkeit die dabei abnehmende Löslichkeit der Gase im Hydrosol entgegenwirkt, so sind die beobachteten, relativ großen Schwankungen in den Reaktionsgeschwindigkeiten immerhin auffallend und nicht ohne weiteres mit den geringen Änderungen der Zimmertemperatur in Zusammenhang zu bringen. Bei den C. Ernstschen Versuchen über Knallgas-Katalysen mit dem Bredigschen Platinhydrosol trat z. B. eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um ungefähr das $1\frac{1}{2}$ -fache erst bei einem Ansteigen der Temperatur von 25° auf 45° auf¹⁾.

In der IV. Mitteilung (l. c.) konnten wir nachweisen, daß die Kontaktwirkung des Quecksilberoxyds auf das Palladiumhydrosol bedingt ist durch Übergang des Oxyds in kolloidaler Form in das Hydrosol. Findet dieser Vorgang in Gegenwart von Wasserstoff statt, dann tritt auch eine teilweise Reduktion des Oxyds zu kolloidalem elementarem Quecksilber durch das Palladiumwasserstoffhydrosol ein, während die Hauptmenge des in das Hydrosol übergegangenen Quecksilberoxyds als durch Salzsäure zersetzliches Kolloid erhalten bleibt. Ein weiterer Versuch, bei welchem an Stelle des Palladiumhydrosols nur dessen Schutzkolloid, das protalbinsaure Natrium, in wäßriger Lösung mit Quecksilberoxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt worden war, hatte ergeben, daß hierbei ebenfalls Peptisation des Oxyds stattfindet und reichliche Mengen desselben vom Natriumsalz kolloidal aufgenommen werden.

Dieselben Beobachtungen konnten wir auch bei den Hydroxyden des Eisens, Kupfers und Zinks machen. Auch sie werden vom Palladiumhydrosol beim Schütteln damit peptisiert und vermögen erst in diesem Zustande, ihre mehr oder minder starke antikatalytische Wirkung auf dieses auszuüben.

¹⁾ Ph. Ch. 37, 473 [1901].

Ferner ergab sich, ebenfalls in Analogie mit dem Quecksilberoxyd, daß die drei vorgenannten Schwermetallhydroxyde schon beim Schütteln mit wäßrigen Lösungen von protalbinsaurem Natrium von diesem kolloidal gelöst werden. Auch fanden wir, daß freies Alkali der Peptisation des Eisenhydroxyds entgegenwirkt, während es die des Kupferhydroxyds erhöht. Beim Zinkhydroxyd war die Verwendung freien Alkalis der Zinkatbildung wegen ausgeschlossen.

Versuche mit gefällttem Eisenhydroxyd.

Über den Einfluß des Eisenhydroxyds auf die katalytischen Wirkungen des Palladiums und Platins war vor Anstellung des folgenden, vor 10 Jahren ausgeführten Versuchs nichts bekannt. In der Folge wurde das Verhalten des auf Eisenpulver und auf gefällttes Eisenhydroxyd niedergeschlagenen Palladiums und Platins als Wasserstoff-Überträger von dem einen von uns¹⁾ in Gemeinschaft mit A. Karl²⁾, E. Windisch³⁾ und C. A. Siecke⁴⁾ untersucht. Auf Ferrum reduct. niedergeschlagenes, elementares Palladium und Platin erwiesen sich ungesättigten organischen Verbindungen gegenüber als Wasserstoffüberträger ganz oder nahezu wirkungslos. Auf Eisenhydroxyd als Gel präzipitiertes Palladium- und Platin-Hydroxydul wurden durch gasförmigen Wasserstoff zu den Metallen reduziert, und diese bewirkten ihrerseits eine langsam verlaufende katalytische Reduktion des Eisenhydroxyds zu Eisenhydroxydul bzw. Eisenhydroxyduloxyd (l. c.). Die katalytische Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen verlief mit palladiniertem und platinisiertem Eisenhydroxyd ebenfalls langsam und unvollständig. Nur Nitro-benzol konnte durch das Platinpräparat rasch und vollständig zu Anilin reduziert werden (l. c.).

Knallgas-Katalyse mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von gefällttem Eisenhydroxyd.

Für diesen und alle nachfolgenden Versuche diente ein Präparat von kolloidalem Palladium, das in trockenem Zustande 67.32 % Pd neben protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid enthielt⁵⁾.

I. 0.0742 g dieses Präparats (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in die mit einer Gasbürette verbundene, mit Knallgas gefüllte

¹⁾ B. 44, 1013 [1911].

²⁾ B. 46, 3072 [1913].

³⁾ B. 46, 4013 [1913].

⁴⁾ Einwirkung von Fremdstoffen auf die katalytische Reduktion. Dissertation, Leipzig 1914, S. 17 u. 42.

⁵⁾ Identisch mit dem Palladiumpräparat Nr. 2 der IV. Mitteilung (l. c.).

Schüttelente eingesaugt und nach Ingangsetzen der Schüttelvorrichtung der normale Verlauf der Katalyse festgestellt. In 30 Minuten wurden 11.2 ccm Knallgas in Wasser umgewandelt. Hierauf ließen wir 0.06 g in 5 ccm Wasser suspendiertes, frisch gefälltes und ausgewaschenes Eisenhydroxyd in die Schüttelente eintreten. Die Reaktionsgeschwindigkeit blieb auch nach Zugabe des Hydroxyds mehrere Stunden dieselbe und, als am folgenden Tage weiter geschüttelt wurde, war noch keine nennenswerte Änderung eingetreten.

Das gefällte Eisenhydroxyd ist somit ohne Einfluß auf die katalytische Wirkung des Palladiumhydrosols gegenüber Knallgas.

Das vom Hydrosol abfiltrierte Eisenhydroxyd war unverändert. Eine Reduktion desselben durch den im Knallgas vorhandenen Wasserstoff, die sich durch Dunkelfärbung des Hydroxyds hätte zu erkennen geben müssen, hatte somit nicht stattgefunden.

Protalbinsaures Natrium und gefälltes Eisenhydroxyd.

Der vorstehende Versuch hatte die Wirkungslosigkeit des gefällten Eisenhydroxyds ergeben. Um festzustellen, ob diese Indifferenz auf dem Unvermögen des Hydroxyds, beim Schütteln mit dem Palladiumhydrosol, im Gegensatz zum Quecksilberoxyd (s. d. IV. Mittlg.), in kolloidale Lösung überzugehen beruhe, wurden die beiden folgenden Versuche angestellt, bei denen das für das Palladiumhydrosol als Schutzkolloid dienende protalbinsaure Natrium, in Wasser gelöst, mit gefälltem Eisenhydroxyd ohne und mit Zusatz freien Alkalis längere Zeit in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt wurde.

IIa. 0.06 g protalbinsaures Natrium wurden in Wasser gelöst und darin die 0.07 g Eisen entsprechende Menge frisch gefälltes und ausgewaschenes Eisenhydroxyd suspendiert. Die Mischung, deren Volumen 30 ccm betrug, wurde in einer Wasserstoff enthaltenden Ente 8 Stunden geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und darauf nochmals 8 Stunden geschüttelt. Den unangegriffenen Teil des Hydroxyds trennten wir von der nunmehr im durchfallenden Licht klaren, hellrostfarbigen, in dicker Schicht undurchsichtigen, kolloidalen Flüssigkeit durch Zentrifugieren und bestimmten nach Zerstörung der organischen Substanz die Menge des kolloidal gelösten Eisenhydroxyds. Gef. 0.012 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.0084 \text{ g Fe} = 0.016 \text{ g Fe(OH)}_2$, entsprechend 26.6 % Eisenhydroxyd, auf die Menge des Natriumprotalbinats (0.06 g) bezogen.

IIb. Um den Einfluß kleiner Mengen freien Alkalis auf die Peptisation des Eisenhydroxyds kennen zu lernen, wurden 0.1 g protalbinsaures Natrium in Wasser gelöst, die 0.06 g Fe entsprechende Menge Eisenhydroxyd darin suspendiert, 1 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge zugegeben und das Gemisch (Volumen 23 ccm) in einer Wasserstoff enthaltenden Ente innerhalb zweier Tage 18 Stunden geschüttelt. Durch Filtration ließ sich das ungelöste Eisenhydroxyd von der kolloidalen Lösung trennen, die vollkommen klar und gelblich gefärbt war. Die Eisenbestimmung ergab diesmal nur 0.0015 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.00105 \text{ g}$

Fe = 0.002 g Fe(OH)₃, entsprechend 2 % Eisenhydroxyd, auf die Menge des protalbinsauren Natriums (0.1 g) bezogen.

Wie sich aus dem Vergleiche der beiden Versuche a und b ergibt, wirkt freies Alkali der Peptisierung des Eisenhydroxyds entgegen, woraus der Schluß auf eine wenigstens teilweise chemische Einwirkung des Protalbinals unter Bildung einer kolloidalen Eisenverbindung gezogen werden könnte; doch erscheint auch eine Behinderung der Peptisation des Hydroxyds infolge Elektrolyt-Wirkung des freien Alkalis nicht ausgeschlossen, und zwar um so weniger, als von der großen Menge des kolloidal aufgenommenen Eisenhydroxyds (IIa) höchstens ein Bruchteil davon von der hochmolekularen Protalbinsäure salzartig gebunden werden könnte. Leider wurde seinerzeit unterlassen, nach Beendigung des Versuches I das Palladiumhydrosol auf einen Eisengehalt zu prüfen. Auf Grund des Ergebnisses der beiden Versuche a und b kann aber nicht bezweifelt werden, daß auch das Palladiumhydrosol bezw. das darin vorhandene protalbinsaure Natrium einen Teil des suspendierten Eisenhydroxyds kolloidal gelöst haben wird, und daß daher das Hydroxyd auch in dieser Form nicht als Kontaktgift auf das Palladiumhydrosol wirkt.

Versuche mit gefällttem und kolloidalem Kupferhydroxyd.

Feinverteiltes metallisches Kupfer und Kupferoxyd passivieren auf ihnen niedergeschlagenes Palladium und Platin so gut wie vollständig, wie der eine von uns (l. c.) z. T. in Gemeinschaft mit A. Karl (l. c.), E. Windisch (l. c.) und C. A. Siecke¹⁾ vor einigen Jahren bei Hydrogenisationsversuchen gefunden hat. Ganz anders verhielt sich nach in Gemeinschaft mit W. Hartmann und G. Brünjes gemachten Beobachtungen des einen von uns²⁾, die zeitlich vor den vorstehend erwähnten Versuchen liegen, das Palladium als Hydrosol. Wird dieses in einem Schüttelgefäß längere Zeit mit gefällttem Kupferhydroxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre behandelt, so findet stufenweise unter gleichzeitiger Peptisation Reduktion zuerst zu Kupferoxydul-Hydrosol und dann zur rubinroten Modifikation des elementaren Kupferhydrosols statt. Der Reduktionsprozeß erfordert allerdings zu seiner Vollendung eine mehrtägige Versuchsdauer; es geht aber doch daraus hervor, daß das Palladium als Hydrosol in seiner katalytischen Wirkung als Wasserstoffüberträger vom Kupferhydroxyd weniger beeinflußt wird, wie das auf diesem oder auf metallischem Kupfer in fester Form niedergeschlagene Palladium.

¹⁾ Dissertation, S. 29 u. 55, Leipzig 1914. ²⁾ B. 47, 2203 [1914].

Diese Erfahrungen wurden aber, wie erwähnt, erst nach Anstellung der folgenden Versuche mit gefälltem und kolloidalem Kupferhydroxyd gemacht, die zeigen, daß ersteres die Wirkung des Palladiumhydrosols auf Knallgas allmählich abschwächt, während letzteres überraschenderweise zuerst eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, auf die dann allerdings ein starker Abfall folgt.

Knallgas-Katalyse mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von gefälltem Kupferhydroxyd.

IIIa. Wurde wie Versuch I angestellt unter Verwendung von 0.0742 g kolloidalen Palladiums (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Während der ganzen Versuchsdauer blieb der Apparat in Ruhelage. Nachdem zuerst der normale Gang der Knallgaskatalyse festgestellt worden war, wurden 0.046 g gefälltes Kupferhydroxyd (= 0.03 g Cu), in 3 ccm Wasser suspendiert, in die Ente eingesaugt, und nach 3, 70 und 130 Minuten die Menge des in Wasser umgewandelten Knallgases an der mit der Ente verbundenen Gasbürette abgelesen. Nach Verlauf von 130 Minuten erfolgte ein nochmaliger Zusatz der gleichen Menge von in Wasser aufgeschlämtem Kupferhydroxyd, worauf wieder nach längeren Zeitabschnitten die Volumabnahmen des Knallgases ermittelt wurden.

IIIb. Der zweite Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt, diesmal aber während der Versuchsdauer geschüttelt. Nur über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Die Ablesung der Volumabnahmen erfolgte ebenfalls zu denselben Zeiten wie beim Versuch a.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche a und b zusammengestellt. Des besseren Vergleichs halber wurden die bei den einzelnen Ablesungen festgestellten Volumina des katalysierten Knallgases bei diesem und den folgenden Versuchen V und VI a u. b auf die Zeit von je einer Stunde umgerechnet.

Tabelle 1.

		Vor Zusatz des Cu(OH) ₂	Nach Zusatz von 0.046 g Cu(OH) ₂ = 0.03 g Cu			Nach Zusatz von im ganzen 0.092 g Cu(OH) ₂ = 0.06 g Cu		
Zeit der Ablesung		0	3 Min.	70 Min.	130 Min.	22 Stdn.	42 Stdn.	47 Stdn.
In je einer Stunde katalysiertes Knallgas in ccm	a) in Ruhelage	16.4	12	4.2	6.6	6	2.7	3.2
	b) beim Schütteln	59.0	42.8	15.5	23.2	21.6	9.4	11.2

Der abschwächende Einfluß des Kupferhydroxyds auf die Reaktionsgeschwindigkeit tritt in beiden Versuchen deutlich zu Tage,

und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß durch Zusatz noch größerer Mengen des Hydroxyds eine vollständige Lähmung des Palladiums in der gleichen oder längeren Zeit herbeigeführt werden könnte. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch keine regelmäßige, sondern es tritt nach der 170. Minute in beiden Versuchen eine geringe Zunahme ein, der dann wieder ein Abfall folgt, dem sich dann nochmals eine Erhöhung anschließt. Man könnte versucht sein, diese Unregelmäßigkeiten auf Schwankungen in der Schüttelgeschwindigkeit zurückzuführen, da aber der in Ruhelage des Apparats verlaufende Versuch genau denselben Gang zeigt, fällt dieser Einwand fort. Die Möglichkeit des Einflusses von Temperatur- und Luftdruckschwankungen auf den Verlauf der Versuche wurde schon eingangs kurz erörtert. Die während der Versuche beobachteten Temperaturen lagen zwischen 9° u. 14° , der Luftdruck (beim Ablesen der Gasvolumina) schwankte zwischen 737 und 744 mm. Bemerkenswert ist ferner, daß das relative Verhältnis der in beiden Versuchen zu gleichen Zeiten katalysierten Knallgasmengen zur Menge des vor Zusatz des Kupferhydroxyds in Wasser umgewandelten Knallgases fast genau übereinstimmt. So ist der Quotient aus dem Volumen des normal katalysierten Knallgases und dem nach der 3. Minute katalysierten $= 16.4:12 = 1.37$ im Ruheversuch und $= 59:42.8 = 1.38$ im Schüttelversuch, nach der 70. Minute $= 3.90$ und 3.80 , nach der 130. Minute $= 2.49$ und 2.54 , nach 22 Stunden $= 2.73$ und 2.73 , nach 42 Stunden 6.1 und 6.3 und nach 47 Stunden 5.13 und 5.26 .

Wie Quecksilber, Quecksilberoxyd (l. c.) und Eisenhydroxyd wird auch das gefällte Kupferhydroxyd während des Schüttelns mit dem Palladiumhydrosol in Gegenwart von Knallgas z. T. peptisiert und in kolloidaler Form vom Palladiumhydrosol aufgenommen. Nach Beendigung des Versuchs b wurde vom ungelösten Kupferhydroxyd abfiltriert und im Filtrat, das im durchfallenden Licht klar war, nach dem Zerstören des organischen Schutzkolloids das Palladium mit Kohlenoxyd ausgefällt und das Kupfer als Sulfür bestimmt. Gef. 0.017 g $\text{Cu}_2\text{S} = 0.0136$ g $\text{Cu} = 0.02084$ g $\text{Cu}(\text{OH})_2$, entsprechend einer Aufnahme von 28.1% Kupferhydroxyd, auf das Gewicht des angewandten Palladiumpräparats (0.0742 g) bezogen.

Protalbinsaures Natrium und gefälltes Kupferhydroxyd.

Wie der vorstehende Versuch ergeben hatte, nimmt das Palladiumhydrosol eine beträchtliche Menge des Kupferhydroxyds auf. Es war daher analog den beim Quecksilberoxyd (l. c.) und Eisenhydroxyd (Versuch II) gemachten Erfahrungen anzunehmen, daß auch die Peptisation des gefällten Kupferhydroxyds durch das als Schutzkolloid dienende protalbinsaure Natrium bewirkt werde. Wir haben daher in den folgenden beiden Versuchen wäßrige Lösungen von protalbin-

saurem Natrium mit gefällttem Kupferhydroxyd längere Zeit geschüttelt und gefunden, daß es hierbei in noch größerer Menge peptisiert wird wie das Eisenhydroxyd und daß, im Gegensatz zu diesem, freies Alkali die Peptisation begünstigt. Ferner haben wir untersucht, ob das als Gel vorhandene gefällte Kupferhydroxyd nicht auch seinerseits adsorbierend auf das protalbinsaure Natrium wirkt. Tatsächlich konnte auch dem ungelöst gebliebenen Hydroxyd durch Behandlung mit verdünntem Alkali ein darin lösliches Kolloid entzogen werden, das neben kolloidalem Kupferhydroxyd ungefähr 18 % von der Menge des angewandten Protalbinats enthielt. Offenbar handelt es sich bei der Peptisation des Kupferhydroxyds durch das protalbinsaure Natrium wenigstens teilweise um chemische Einwirkung unter Bildung komplexer, kolloidaler Verbindungen des Hydroxyds mit dem Protalbinat. Jedoch kann sich diese chemische Einwirkung mit Rücksicht auf das hohe Molekulargewicht der Protalbinsäure¹⁾ nur auf einen kleinen Teil des kolloidal gelösten Hydroxyds erstrecken, während die Hauptmenge desselben als Kupferhydroxyd-Hydrosol peptisiert worden sein muß. Auch die Adsorption des Natriumprotalbinats durch den Kupferhydroxyd-Niederschlag dürfte auf die Bildung von Kupferprotalbinat wenigstens z. T. zurückzuführen sein, das dann vom Alkali unter Regeneration von Alkaliprotalbinat und Bildung von Kupferhydroxyd-Hydrosol gelöst wird²⁾.

IV a. Eine wäßrige Lösung von 0.06 g protalbinsaurem Natrium wurde mit 0.1535 g in Wasser suspendiertem, gefällttem Kupferhydroxyd (= 0.1 g Cu) gemischt (Volumen 34 ccm), in einer mit Wasserstoff gefüllten Ente innerhalb zweier Tage 16 Stdn. geschüttelt und dann die Flüssigkeit durch Zentrifugieren und nachfolgendes Filtrieren vom Kupferhydroxydschlamm getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit war im durchfallenden Licht klar und von grünstichig blauer Farbe, im reflektierten Licht opalisierend grünlichblau, in dicker Schicht undurchsichtig (Lösung A). Der Zentrifugenschlamm wurde in Wasser suspendiert, mit 4 Tropfen $\frac{1}{1}$ -Natronlauge versetzt und wieder zentrifugiert. Die so erhaltene, dann noch filtrierte Flüssigkeit war hellgrünlichblau und opalisierend, enthielt demnach ebenfalls kolloidal in Lösung gegangenes Kupferhydroxyd (Lösung B). Die Lösungen A und B wurden jede für sich auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die Rückstände gewogen. Aus der Lösung A hatten sich während des Eindampfens einige blaue Flocken als Gel abgeschieden. Der Rückstand A bildete grünlichblaue, durchscheinende, spröde Lamellen, in denen die dunkler gefärbten Flocken eingeschlossen waren. Gewicht 0.0871 g. Es hatte somit eine erhebliche Gewichtszunahme stattgefunden, die nur durch das kolloidal aufgenommene Kupferhydroxyd bedingt sein konnte. Die Lamellen lösten sich zum

¹⁾ B. 35, 2195 [1902]. ²⁾ Paal und Leuze, B. 39, 1545 [1906].

größeren Teil wieder zum Hydrosol. Die auf gleiche Art zur Trockne gebrachte Lösung B bildete ebenfalls eine hell-grünlichblaue Masse, deren Gewicht 0.0302 g betrug, und die sich in Wasser ohne Rückstand mit der ursprünglichen Farbe löste. In ihr mußte das zur Extraktion des Zentrifugenschlammes zugesetzte Alkali enthalten sein. In den Rückständen A und B wurde der Kupfergehalt bestimmt:

Der 0.0871 g wiegende Rückstand A gab $0.081 \text{ g Cu}_2\text{S} = 0.0248 \text{ g Cu} = 0.038 \text{ g Cu(OH)}_2$. Im Rückstande B ($= 0.0302 \text{ g}$) wurden gefunden $0.0031 \text{ g Cu}_2\text{S} = 0.00248 \text{ g Cu} = 0.0038 \text{ g Cu(OH)}_2$. Da beide Rückstände A und B noch die grünlichblaue Farbe des kolloidalen Kupferhydroxyds besaßen, so war eine Anhydrierung zum schwarzbraunen, kolloidalen Oxyd ausgeschlossen, so daß also der Rückstand A $0.0871 - 0.038 = 0.0491 \text{ g}$ protalbinsaures Natrium enthielt. Daraus berechnet sich eine Aufnahme von 77.4 % Kupferhydroxyd-Hydrosol, auf das Gewicht des vorhandenen Protalbinats bezogen.

Da 0.06 g protalbinsaures Natrium angewandt worden waren, so stellt die Differenz $0.06 - 0.0491 = 0.0109 \text{ g}$ die Menge des vom gefällten Kupferhydroxyd adsorbierten protalbinsauren Natriums dar, das in Form der durch Alkali extrahierbaren Lösung B dem Hydroxyd wieder entzogen worden war. Der aus dieser Lösung erhaltene Rückstand B ($= 0.0302 \text{ g}$) mußte somit aus 0.0038 g Kupferhydroxyd-Hydrosol, 0.0109 g Natriumprotalbinat und 0.0155 g der zugesetzten Natronlauge bestehen und darin 34.9 % Kupferhydroxyd-Hydrosol vom Gewicht des Protalbinats vorhanden sein.

IV b. Der Versuch wurde wie der vorhergehende unter Verwendung von 0.06 g protalbinsaurem Natrium und 0.1 g gefällttem Kupferhydroxyd angestellt. Das Volumen der Mischung betrug 30 ccm, die in einer Wasserstoff enthaltenden Ente zuerst 12 Stdn. sich selbst überlassen wurde. Die Lösung hatte sich schwach blau gefärbt, enthielt also schon etwas kolloidal gelöstes Hydroxyd. Dann wurde innerhalb von 2 Tagen $15\frac{1}{2}$ Stdn. geschüttelt. Die so erhaltene, grünlichblaue Aufschwemmung wurde nun mit ein paar Tropfen Natronlauge versetzt und durch Zentrifugieren vom Niederschlag getrennt. Die Lösung besaß die im vorhergehenden Versuch angegebenen Eigenschaften. Beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt die Adsorptionsverbindung von freier Protalbinsäure und kolloidalem Kupferhydroxyd in blauen Flocken aus, die auf Zusatz von wenig Natronlauge sich wieder zum ursprünglichen Hydrosol lösen.

Die Bestimmung des Kupfergehaltes nach Zerstörung der organischen Substanz ergab $0.0481 \text{ g Cu}_2\text{S} = 0.0388 \text{ g Cu} = 0.059 \text{ g Cu(OH)}_2$. Es sind somit 98.1 % Kupferhydroxyd-Hydrosol vom Gewicht des protalbinsauren Natriums von diesem kolloidal aufgenommen worden.

Durch den geringen Alkalizusatz ist also im Vergleich zum Ergebnis des vorhergehenden Versuchs eine erhebliche Vermehrung des kolloidal gelösten Kupferhydroxyds bewirkt worden, und es gelingt, durch das angegebene Peptisationsverfahren Hydrosole mit einem weit

höheren Gehalt von Kupferhydroxyd darzustellen, wie nach der seinerzeit von Paal und Leuze beschriebenen Methode, die unter Verwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid nur Präparate mit einem Höchstgehalt von 18.4 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (= 11.96 % Cu) lieferte (l. c.)

Knallgas-Katalyse mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von kolloidalem Kupferoxyd.

V. Für den Versuch diente ein nach dem Verfahren von Paal und Leuze (l. c.) dargestelltes Präparat von kolloidalem Kupferoxyd mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Das verwendete Hydrosol enthielt im Kubikzentimeter 0.01 g Cu = 0.0125 g CuO. Nachdem in die Schüttelente 0.0742 g des kolloiden Palladiumpräparats (= 0.05 g Pd) in 10 ccm Wasser gelöst, eingesaugt und der normale Gang der Katalyse während des Schüttelns festgestellt worden waren, wurden in drei Abschnitten je 2 ccm des Kupferoxydsols, im ganzen also eine 0.06 g Cu entsprechende Menge, eingesaugt und während der ganzen Versuchsdauer geschüttelt.

Den Verlauf der Katalyse, zuerst ohne Kupferoxydhydrosol, dann unter dem Einflusse desselben, zeigt die folgende Tabelle 2.

Tabelle 2.

	Vor Zusatz des CuO-Hy-drosols	Nach Zusatz von 2 ccm CuO-Hy-drosol	Nach Zusatz von 4 ccm CuO-Hy-drosol	Nach Zusatz von 6 ccm CuO-Hydrosol			
Ablesezeiten in Minuten	0	14	60	67	187	260	270
In 60 Minuten durchschnittlich katalysiertes Knallgas in ccm	55.2	62.6	70.6	62.6	5.1	26.8	7

Wie ersichtlich, bewirkt der Zusatz der ersten 4 ccm des Hydrosols eine deutliche Beschleunigung der Katalyse gegenüber dem normalen Verlauf. Diese Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erreichte nach 60' ihren Höhepunkt, worauf, nachdem im ganzen 6 ccm des Kupferoxyd-Hydrosols zugegeben worden waren, ein allmählicher starker Abfall einsetzte, an den sich nochmals ein geringer Anstieg mit folgendem Abfall anschloß. Ein Einfluß von größeren Temperatur- und Luftdruck-Schwankungen war ausgeschlossen, denn Temperatur und Barometerstand blieben während der 4 1/2-stündigen Versuchsdauer auf 21° und 721 mm.

Versuche mit Zinkhydroxyd.

Wie die meisten Metalle, wirkt auch das Zink nach von dem einen von uns (l. c.) z. T. in Gemeinschaft mit A. Karl (l. c.) und E. Windisch (l. c.) angestellten Versuchen als starkes Kontaktgift auf Palladium und Platin, wenn diese auf das feinverteilte Metall niedergeschlagen werden. Auch palladiniertes und platinirtes Zinkoxyd und Zinkcarbonat zeigen nur sehr schwache Wirkung als Wasserstoff-Überträger, und zwar ist die antikatalytische Wirkung der beiden Zinkverbindungen auf das Platin noch stärker, als auf das Palladium, wie die Versuche des einen von uns in Gemeinschaft mit A. Karl (l. c.) und C. A. Siecke¹⁾ ergeben haben.

Bei den folgenden Versuchen, die zeitlich mehrere Jahre vor den vorstehend angeführten Beobachtungen liegen, wurde gefunden, daß die Wirkungen des gefällten Zinkhydroxyds auf den Verlauf der Knallgas-Katalyse mit Palladiumhydrosol zwischen der des Eisenhydroxyds und des Kupferhydroxyds liegt, und daß selbst nach weiterem Zusatz des Hydroxyds nach einiger Zeit eine vollständige »Erholung« des in seiner Wirksamkeit geschwächten Katalysators stattfindet, ein Vorgang, der um so merkwürdiger ist, als er sich nicht etwa durch eine allmählich vor sich gehende Wiederabscheidung des während der Katalyse kolloidal aufgenommenen Zinkhydroxyds erklären läßt, denn eine nach beendigtem Versuch erfolgte Bestimmung des im Palladiumhydrosol kolloidal gelösten Zinks ergab einen über 5 % betragenden Gehalt an Zinkhydroxyd-Hydrosol.

Wie mit dem Kupferhydroxyd wurden auch mit gefälltem Zinkhydroxyd Parallelversuche, der eine in Ruhelage, der andere unter Schütteln angestellt.

VIa. Ruheversuch. 0.089 g des kolloidalen Palladiumpräparats (= 0.06 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in die mit Knallgas gefüllte Schüttelente eingesaugt und vorerst, ebenfalls in Ruhelage des Apparats, der normale Gang der Katalyse beobachtet. Hierauf wurden 0.03 g Zinkhydroxyd (= 0.02 g Zn), in 2 ccm Wasser aufgeschlämmt, eingesaugt und von Zeit zu Zeit die Abnahme des Knallgas-Volumens an der Gasbürette abgelesen. Nach Verlauf von 18 Stdn. erfolgte ein weiterer Zusatz von 0.06 g Zinkhydroxyd (= 0.04 g Zn), in 4 ccm Wasser suspendiert, so daß im ganzen 0.09 g Zn(OH)₂ = 0.06 g Zn zur Wirkung gelangten. Nach 25 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen.

VIb. Schüttelversuch. Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt, nur daß, abgesehen von der Zeit über Nacht, mit dem Normalversuch beginnend, ständig geschüttelt wurde.

¹⁾ Dissertat. S. 55. Leipzig 1914.

Tabelle 3.

		Vor Zusatz des $Zn(OH)_2$	Nach Zusatz von 0.03 g $Zn(OH)_2$			Nach Zusatz von 0.09 g $Zn(OH)_2$	
Zeit der Ablesung in Stunden		0	1	2	18	24.5	25
In je 60 Min. katalysier- tes Knall- gas in cem	in Ruhelage	14	7.7	15.2	11.7	11.5	15.4
	beim Schütteln	51.6	28.8	57.6	44.1	44.5	57
Temperatur und Barometerstand		15.5° 741 mm	13° 741 mm	14° 741 mm	16° 743 mm	13° 743 mm	13° 748 mm

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung der Versuchsbeobachtungen hervorgeht, bewirkt das Zinkhydroxyd nach Verlauf der ersten Stunde in beiden Versuchen eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit um nahezu die Hälfte von der des Normalversuchs. Während aber beim Kupferhydroxyd (Tabelle 1) die antikatalytische Wirkung anhält und sich bei weiterer Zugabe allmählich verstärkt, tritt auch nach Vermehrung der Zinkhydroxydmenge eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, die sogar die normale in beiden Versuchen um ein geringes übertrifft. Wie bei den analogen Versuchen mit Kupferhydroxyd, zeigt sich auch beim Zinkhydroxyd ein unregelmäßiger Gang der Katalysen, ein vorübergehendes Steigen, Sinken und Wiederansteigen der Reaktionsgeschwindigkeiten, zugleich aber auch ein fast völlig übereinstimmender Gang dieser Schwankungen beim Ruhe- und Schüttel-Versuch, wie sich aus dem gleichen Verhältnis der in gleichen Zeiträumen katalysierten Knallgasmengen zur Menge des normal katalysierten Gasgemisches in beiden Versuchen ergibt. So sind die Quotienten aus dem Volumen des normal katalysierten Knallgases und dem des nach der 1. Stunde in Wasser übergeführten Knallgases im Ruheversuch $14:7.7 = 1.82$, im Schüttelversuch $51.6:28.8 = 1.79$, nach der 2. Stunde 0.92 und 0.89, nach der 18. Stunde 1.19 und 1.17, nach der 24.5 Stunde 1.22 und 1.16 und nach der 25. Stunde 0.91 und 0.91.

Schwankungen in der Schüttelgeschwindigkeit können daher mit Rücksicht auf den parallelen Verlauf des Ruheversuchs nicht die Ursache des Steigens und Sinkens der Reaktionsgeschwindigkeiten sein. Aber auch aus den in der Tabelle 3 verzeichneten geringen Änderungen der Temperatur und des Barometerstandes (des letzteren

beim Ablesen der Gasvolumina) lassen sich die erheblichen Schwankungen der jeweils katalysierten Knallgasmengen nicht ableiten.

Nach beendigtem Versuche VIb wurde das Palladiumhydrosol vom unangegriffenen Zinkhydroxyd abfiltriert und im Filtrate nach dem Zerstören der organischen Substanz und Ausfällen des Palladiums durch Kohlenoxyd das eventuell peptisierte Zinkhydroxyd als Sulfid bestimmt. Gef. $0.0047 \text{ g ZnS} = 0.0032 \text{ g Zn} = 0.0048 \text{ g Zn(OH)}_2$, entsprechend einer Aufnahme von 5.4 % Zinkhydroxyd-Hydrosol, auf das Gewicht des angewandten Palladiumpräparats bezogen.

Protalbinsaures Natrium und gefälltes Zinkhydroxyd.

Nachdem der vorstehende Versuch VIb ergeben hatte, daß beim Schütteln des Palladiumhydrosols mit Zinkhydroxyd ein Teil desselben in kolloidale Lösung geht, war anzunehmen, daß das im Palladiumpräparat als Schutzkolloid vorhandene protalbinsaure Natrium ähnlich wie auf die Oxyde bzw. Hydroxyde des Quecksilbers, Eisens und Kupfers auch auf das Zinkhydroxyd peptisierend wirken würde. Um diese Annahme zu bestätigen, haben wir im folgenden Versuch eine wäßrige Lösung des Protalbinats mit dem Hydroxyd einige Zeit geschüttelt und die Menge des entstandenen Zinkhydroxyd-Hydrosols bestimmt.

VII. Das 30 ccm betragende Gemisch einer wäßrigen Lösung von 0.06 g protalbinsaurem Natrium und von 0.091 g darin aufgeschlämmtem, frisch gefälltem Zinkhydroxyd ($= 0.06 \text{ g Zn}$) wurden in einer mit Wasserstoff gefüllten Ente innerhalb von 24 Stunden 9 Stunden geschüttelt und dann die Flüssigkeit durch Zentrifugieren und nachfolgendes Filtrieren vom unangegriffenen Hydroxyd befreit. Das Filtrat bildete eine im durchfallenden Licht klare, weißlich opalisierende Flüssigkeit, die nach zweitägigem Stehen noch eine geringe Menge eines äußerst feinen, weißen Schlammes absetzte, von dem die noch opalisierende Lösung getrennt und in der das enthaltene Zink nach Zerstörung der organischen Substanz bestimmt wurde. Gef. $0.0163 \text{ g ZnO} = 0.0131 \text{ g Zn} = 0.0199 \text{ g Zn(OH)}_2$, einer Aufnahme von 33.3 % Zinkhydroxyd-Hydrosol entsprechend, bezogen auf das Gewicht des angewandten protalbinsauren Natriums.

Um zu prüfen, ob etwa, ähnlich wie das gefällte Kupferhydroxyd, auch der Zinkhydroxyd-Niederschlag einen Teil des Natriumprotalbinats während des Schüttelns adsorbiert, wurde der Zentrifugenschlamm mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei tatsächlich eine nicht unbedeutende Menge Protalbinsäure in Gestalt amorpher Flecken ungelöst blieb.

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf andere unlösliche Metallverbindungen ausgedehnt.