

menhängt; doch fand auch bei Natronkalk kein völliges Zurückhalten des Gases statt.

Das beste Absorptionsmittel scheint nach diesen — durchaus vorläufigen — Versuchen wäßrige Silbernitratlösung zu sein; wir bemühten uns, hierfür quantitative Angaben zu gewinnen. Bei schwachen, nicht mehr wägbaren Spiegeln ist dies ebenso schwer wie bei den Leuchtreaktionen; wir griffen daher wieder auf radiochemische Methoden zurück. Derselbe Absorptionsapparat wurde zwischen das in der ersten Mitteilung beschriebene Entwicklungsgefäß und das Elektroskop geschaltet, als Wismutart wieder Thorium C verwendet und der Versuch mit den notwendigen Vergleichen durchgeführt; wir fanden, daß bei Beschickung des Apparates mit Wasser noch 49 % der durch den leeren Apparat hindurchgehenden Menge in das Elektroskop gelangten, bei Einfüllung von 0.4-n. Silbernitratlösung aber nurmehr 1.9 %. Die radiochemische Untersuchung gestattete uns also sofort, die starke Wirkung des Silbernitrats zahlenmäßig festzulegen.

Wir erwähnen diesen einfachen Versuch hauptsächlich deshalb, weil er ein neues Beispiel für die Fruchtbarkeit des in der ganzen Untersuchung über Wismutwasserstoff durchgeführten Prinzips darstellt, sämtliche Arten eines Elementes zum Studium seiner chemischen Eigenschaften heranzuziehen und je nach dem Problem einmal radiochemisch und einmal mit inaktivem Material zu arbeiten.

Prag, Lehrkanzel für anorg. und analyt. Chemie der k. k. Deutschen Technischen Hochschule.

167. C. Paal und Hermann Steyer: Über die Dehydrogenisation des Palladiumwasserstoff-Hydrosols durch metallisches und kolloidales Quecksilber.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. August 1918.)

In der IV. Mitteilung »Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren«¹⁾ berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die passivierende Wirkung des metallischen und kolloidalen Quecksilbers auf das nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestellte Palladiumhydrosol²⁾, das in Gegenwart von Quecksilber, besonders wenn es damit durch Schütteln in innige Berührung kommt, die

¹⁾ B. 51, 711 [1918].

²⁾ B. 37, 124 [1909]; 38, 1398 [1905].

Fähigkeit, Knallgas in Wasser umzuwandeln und Wasserstoff auf ungesättigte, organische Verbindungen und Nitrokörper zu übertragen, allmählich einbüßt. Diese Passivierung wird, wie festgestellt werden konnte, durch Übergang des metallischen Quecksilbers in kolloidale Form, wahrscheinlich unter Bildung eines Palladiumamalgam-Hydrosols, verursacht. Mit zunehmendem Übergang des Quecksilbers in das Palladiumsol verliert dieses mehr und mehr sein Wasserstoff-Aktivierungsvermögen, bis schließlich vollständige und dauernde Passivität eintritt. Ein derart vorbehandeltes Palladium-Hydrosol vermag nicht mehr Wasserstoff zu adsorbieren und daher auch nicht zu aktivieren. Gelegentlich der in der oben erwähnten Abhandlung beschriebenen Versuche über Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium in Gegenwart von Quecksilber wurde beobachtet, daß frisch bereitetes Palladiumhydrosol, das in eine Knallgas und Quecksilber enthaltende Gasbürette gebracht worden war, infolge einer ungewöhnlich rasch eintretenden Lähmung durch letzteres nur eine sehr geringe Wirkung auf das Knallgas ausübte, gemessen an der Volumabnahme des Gasgemisches. Hierbei zeigte sich, daß die Volumabnahme nicht stetig verlief, sondern daß zwischendurch eine wenn auch geringe Volumvermehrung stattfand, die dann wieder zurückging, bis schließlich Volumkonstanz als Folge vollständiger Katalysator-Vergiftung eingetreten war (l. c., Versuch II, S. 716). Eine analoge Beobachtung wurde dann im folgenden Versuch (III, S. 717) gemacht, bei welchem unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nicht Knallgas, sondern Wasserstoff auf das Palladiumhydrosol einwirkte. Die im Sol vorhandenen 0.05 g Palladium vermochten jedoch infolge der Quecksilberwirkung nur 2.7 ccm Wasserstoff zu adsorbieren. Auch hier fand schließlich wieder eine geringe Volumvermehrung um 0.6 ccm statt, im Gegensatz zu den schon vor 10 Jahren beschriebenen Versuchen von Paal und Gerum¹⁾, in denen gezeigt wurde, daß das Paal-Ambergersche Palladiumhydrosol weit über das tausendfache Volumen Wasserstoff, bezogen auf das Volumen des im Sol enthaltenen Palladiums, zu adsorbieren vermag.

Auf Grund der von Paal und Hartmann experimentell festgestellten Tatsache, daß durch Quecksilber gelähmtes Palladiumsol Wasserstoff nicht adsorbiert (l. c.), wurden die bei den oben angeführten Versuchen II und III eingetretenen Volumvermehrungen auf die Abgabe von Wasserstoff aus dem ursprünglich in der Knallgas- bzw. Wasserstoff-Atmosphäre entstandenen Palladium-

¹⁾ B. 41, 805 [1908].

wasserstoff-Hydrosol zurückgeführt als Folge der fortschreitenden Aufnahme von Quecksilber durch das Palladium.

Auch die in der angeführten Abhandlung von Paal und Hartmann bezw. Gerum (l. c., S. 724—728) bei den Versuchen X—XIII beschriebene auffallende Erscheinung, daß bei aufeinanderfolgender Behandlung des Palladiumhydrosols mit Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Quecksilber das jeweils entstandene Palladiumwasserstoff-Hydrosol weit weniger Sauerstoff verbrauchte, als zur Überführung des adsorbierten Wasserstoffs in Wasser theoretisch erforderlich gewesen wäre, mußte durch die Annahme gedeutet werden, daß infolge fortschreitender Lähmung des Palladiums durch das Quecksilber ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs nicht in Wasser umgewandelt, sondern wieder gasförmig abgegeben werde.

Die Frage, ob Quecksilber tatsächlich einen Zerfall des kolloidalen Palladiumwasserstoffs in seine Komponenten zu bewirken im stande sei, mußte sich dadurch mit Sicherheit entscheiden lassen, daß man erst Palladiumhydrosol in der mit Gasbürette verbundenen Schüttelente¹⁾ in einer Wasserstoff-Atmosphäre sich mit dem Gase sättigen ließ, dessen adsorbierte Menge sich aus der an der Gasbürette zu messenden Volumabnahme ergab, und hierauf metallisches oder kolloidales Quecksilber unter Vermeidung des Luftzutritts in die Schüttelente einsaugte. Ein durch das Quecksilber bewirkter, mehr oder minder vollständiger Zerfall des kolloidalen Palladiumwasserstoffs unter Freiwerden gasförmigen Wasserstoffs mußte sich durch eine Volumvermehrung zu erkennen geben, die an der Gasbürette gemessen werden konnte.

Aus den nachfolgend zu beschreibenden Versuchen, von denen zwei in Gegenwart metallischen Quecksilbers und einer in Anwesenheit von Quecksilberhydrosol ausgeführt worden waren, geht hervor, daß diese Dehydrogenisation des Palladiumwasserstoff-Hydrosols in obigem Sinne tatsächlich stattfindet. Wie im Versuchsteil näher ausgeführt, stehen die unter dem Einfluß des Quecksilbers vom Palladiumwasserstoff abgegebenen Wasserstoff-Volumina in befriedigender Übereinstimmung mit den von den Palladiumhydrosolen adsorbierten Wasserstoffmengen, so daß also sowohl metallisches als kolloidales Quecksilber bei hinreichend langer Einwirkung einen vollständigen Zerfall des kolloidalen Palladiumwasserstoffs in seine Komponenten bewirken. Unerwarteterweise verlief die Dehydrogenisation durch metalli-

¹⁾ B. 41, 813 [1908].

sches Quecksilber in beiden Versuchen erheblich rascher als beim Versuch mit kolloidalem Quecksilber.

Bei den beiden ersten Versuchen ergab die Analyse des nach beendigter Einwirkung hinterbleibenden Palladiumhydrosols und des Quecksilbermetalls, daß ein sehr beträchtlicher Austausch zwischen Palladium und Quecksilber stattgefunden hatte. Ein Teil des im Hydrosol vorhandenen Palladiums war in das Quecksilber übergegangen und dafür dieses kolloidal, höchstwahrscheinlich unter Amalgambildung, vom Hydrosol aufgenommen worden.

Schließlich sei noch angeführt, daß die Einwirkung des kolloidalen Quecksilbers auf das Palladiumwasserstoff-Hydrosol keine gleichmäßigen Ergebnisse lieferte. Außer dem im Versuchs-Teil beschriebenen, normal verlaufenen Versuch (III) wurden auch andere unter anscheinend gleichen Bedingungen angestellt, bei denen nur wenig Wasserstoff frei wurde und auf die der Kürze halber nicht näher eingegangen werden soll. Der Grund dieses ungleichmäßigen Verhaltens der Quecksilberhydrosole fand sich darin, daß es schwierig ist, gerade diejenige Menge des Reduktionsmittels (Hydrazin) zu treffen, durch die alles Quecksilber reduziert wird, ohne daß ein merklicher Hydrazin-Überschuß verbleibt. In beiden Fällen, d. h. wenn noch unreduziertes Quecksilber oder überschüssiges Hydrazin im Hydrosol bleiben, wird ein mehr oder minder großer Teil des vom Palladium adsorbierten Wasserstoffs zur Reduktion des einen oder anderen verbraucht.

Für die folgenden Versuche verwendeten wir zwei nach Paal und Amberger (l. c.) dargestellte Präparate von kolloidalem Palladium mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Sie waren in Wasser bis auf einen sehr geringen, feinkörnigen Rückstand schon in der Kälte leicht zum Hydrosol löslich. Präparat I enthielt 41.18 % Pd, Präparat II 42.78 % Pd. Das Quecksilberhydrosol stellten wir uns unmittelbar vor dem Versuch nach dem von C. Amberger beschriebenen Verfahren¹⁾, ebenfalls unter Benutzung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, dar, nur verwendeten wir an Stelle der Salpetersäure-haltigen Mercuronitratlösung eine rein wäßrige Quecksilberchloridlösung, die 0.5 % Hg enthielt. Da sich das wenig stabile Quecksilberhydrosol, wie schon von Amberger (l. c.) beobachtet worden war, durch Dialyse nicht von den bei seiner Darstellung entstehenden Elektrolyten (NaCl) befreien läßt, ohne hierbei auszuflocken, so verwendeten wir es ohne weitere Reinigung sofort nach seiner Darstellung.

¹⁾ Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8, 88 [1911].

Besonders wichtig ist, daß das als Reduktionsmittel dienende, stark verdünnte Hydrazin nur in geringem Überschuß vorhanden ist, daß es also zur Reduktion des als Zwischenprodukt entstehenden Quecksilberoxyd-Hydrosols¹⁾ möglichst vollständig verbraucht wird, da überschüssiges Hydrazin durch den Palladiumwasserstoff zu Ammoniak reduziert wird.

Palladiumwasserstoff-Hydrosol und metallisches Quecksilber.

Die Ausführung der folgenden drei Versuche geschah in der bei Versuch VII der Mitteilung von Paal und Gerum, »Über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs« (l. c., S. 812) beschriebenen Weise. Nach beendigter Adsorption des Wasserstoffs durch das Palladiumsol und Messung des verbrauchten Gasvolumens an der Gasbürette saugten wir ein gemessenes Volumen Quecksilber bezw. Quecksilberhydrosol in die Ente ein, setzten die Schüttelvorrichtung in Gang und lasen von Zeit zu Zeit die durch den freier werdenden Wasserstoff bedingte Volumzunahme an der Gasbürette ab. Volumkonstanz war bei den Versuchen mit metallischem Quecksilber erst nach 3 Tagen eingetreten, beim Quecksilberhydrosol nahm sie noch längere Zeit in Anspruch.

Nach beendigtem Versuche wurden das Hydrosol und eine geringe Menge eines feinen Sediments vom Quecksilber getrennt, mit etwas Wasser nachgewaschen und dieses mit dem Sol vereinigt. Durch Zentrifugieren schieden wir das im Sol suspendierte Sediment quantitativ ab, das von den letzten Resten anhängenden Sols durch ein- bis zweimaliges Behandeln mit wenig Wasser und wiederholtes Zentrifugieren befreit wurde. Die Waschwässer kamen zum Sol, das durch Eindunsten in vacuo zur Trockne gebracht wurde. Es erwies sich stets stark quecksilberhaltig und in Wasser kolloidal löslich.

Versuch I. 0.364 g des Palladiumpräparats Nr. 1 = 0.15 g Pd wurden in 15 ccm Wasser zum Hydrosol gelöst, in die mit Wasserstoff gefüllte Schüttelente eingesaugt und mit 2 ccm Wasser nachgespült²⁾. Das Volumen in der mit der Ente verbundenen und ebenfalls Wasserstoff enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) betrug vor dem Einsaugen 42.4 ccm, demnach nach Eintritt des Hydrosols $42.4 + 17 = 59.4$ ccm (22°, 750 mm) = 52.83 ccm (0°, 760 mm). Schon während des Einsaugens des Hydrosols in die Ente hatte eine Volumabnahme von 2.6 ccm infolge Adsorption des Wasserstoffs stattgefunden. Es wurde dann geschüttelt. Nach 1 Minute waren bereits 13 ccm Wasserstoff verbraucht worden. Nach 13 Minuten war das Volumen bei 45 ccm (22°, 750 mm) = 40.02 ccm (0°, 760 mm) konstant

¹⁾ B. 35, 2219 [1902].

²⁾ Beim Einsaugen des Sols waren ein paar Tropfen verloren gegangen.

geworden. Die Menge des adsorbierten Wasserstoffs betrug demnach $52.83 - 40.02 = 12.81$ ccm (0° , 760 mm). Hierauf ließen wir 2 ccm metallisches Quecksilber und 0.5 ccm Wasser unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts in die Ente einfließen. Das Anfangsvolumen in der Gasbürette war nun $45 + 2.5 = 47.5$ ccm (21.5° , 750 mm) = 42.35 ccm (0° , 760 mm). Nach einstündigem Schütteln waren 2.5 ccm Wasserstoff frei geworden. Dann verlangsamt sich der Prozeß mehr und mehr und war nach $2\frac{1}{2}$ Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, noch nicht ganz zu Ende¹⁾. Das Volumen in der Bürette betrug nun 54.4 ccm (20° , 754 mm) = 49.04 ccm (0° , 760 mm).

Es waren somit 6.69 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) unter dem Einfluß des Quecksilbers aus dem Palladiumwasserstoff-Hydrosol wieder freigeworden, entspr. 527 Volumina Wasserstoff, auf 1 Volum des im Hydrosol vorhandenen Palladiums (0.15 g) bezogen.

Von dem vom Palladium adsorbierten Wasserstoff ist somit etwas mehr als die Hälfte wieder gasförmig abgeschieden worden. Der Rest dürfte im wesentlichen schon vorher zur Überführung des im Palladiumpräparat enthaltenen und im Hydrosol gelösten Luft-Sauerstoffs in Wasser verbraucht worden sein. Da in 17 ccm des Hydrosols bei 22° 0.105 ccm Luft-Sauerstoff gelöst sind, welche das doppelte Volumen Wasserstoff zur Wasserbildung erfordern, so sind 0.21 ccm dieses Gases in Abzug zu bringen. Weit beträchtlicher ist jedoch die Menge Luft-Sauerstoff, die von den Palladiumpräparaten in festem Zustande während ihrer Aufbewahrung allmählich adsorbiert und chemisch gebunden wird. Nach den Versuchen von Paal und Amberger²⁾ enthalten die Präparate je nach ihrem Alter 2—4 % Sauerstoff, auf die Menge des in ihnen enthaltenen Palladiums bezogen. Bei den für diesen und den folgenden Versuch verwendeten Präparaten Nr. I und II war ihr Sauerstoffgehalt nicht ermittelt worden. Nimmt man für die Präparate einen niedrigen Sauerstoffgehalt an, z. B. 2 % O, so würde die in Präparat I verwendete Palladiummenge von 0.15 g zur Überführung des Sauerstoffs in Wasser 4.17 ccm H, bei 2.5 % O 5.2 ccm Wasserstoff erfordern. Zieht man vom Volumen des adsorbierten Wasserstoffs = 12.81 ccm diese $5.2 + 0.21 = 5.41$ ccm Wasserstoff ab, so bleiben als vom Palladium adsorbiert 7.4 ccm Wasserstoff übrig, womit die durch das Quecksilber wieder in Freiheit gesetzten 6.69 ccm H unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Prozeß nicht vollständig beendet worden war, in befriedigender Übereinstimmung stehen.

¹⁾ Über Nacht blieb der Schüttelapparat in Ruhe, auch unter Tags wurde bei allen Versuchen nicht ununterbrochen geschüttelt.

²⁾ B. 38, 1405 [1905].

Die Bestimmung des Palladiums und Quecksilbers in dem in feste Form übergeführten Hydrosol und im Sediment (s. oben) geschah nach dem Zerstören der organischen Substanz mit Königswasser unter Zusatz von Chlorkalium durch Fällung des Palladiums aus schwach salzsaurem Lösung mit salzsaurem Hydrazin nach Jannasch¹⁾. Im Filtrat wurde das Quecksilber als Sulfid bestimmt.

Das in feste Form übergeführte Hydrosol bildete schwarze, glänzende, spröde, in Wasser kolloidal lösliche Lamellen und wog 0.364 g.

Es gab bei der Analyse 0.0902 g Pd und 0.0612 g HgS = 0.0527 g Hg. Gef. 24.78 % Pd, 14.40 % Hg.

Das Verhältnis Pd : Hg entspricht der Zusammensetzung PdHg_{0.31}.

Das Sediment, ein mattgrauer, fest am Glase haftender Überzug, wog 0.0158 g und enthielt 0.0052 g Pd und 0.0105 g Hg (= 0.0122 g HgS). Gef. 33.06 % Pd, 66.56 % Hg, fast genau der Formel PdHg entsprechend. Das Gewicht des Quecksilbers betrug 26.4042 g, 5.9572 g davon wurden in Königswasser gelöst, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, der rotgelbe Rückstand in Salzsäurehaltigem Wasser gelöst, auf 250 ccm verdünnt und in 50 ccm der Lösung das Palladium durch salzsaures Hydrazin nach Jannasch (l. c.) gefällt = 0.0024 g. Demnach sind in der angewandten Quecksilbermenge 0.012 g Pd und in der Gesamtmenge des Quecksilbers 0.0531 g Palladium enthalten.

Vom ursprünglichen Sol waren somit 0.058 g Palladium in das Quecksilber und in das Sediment und dafür vom Quecksilber 0.0632 g in das Hydrosol und in das Sediment übergegangen. Von den im angewandten Palladiumpräparat enthaltenen 0.15 g Palladium wurden nach beendigtem Versuch, im Sol, Sediment und metallischen Quecksilber verteilt, 0.1485 g wiedergefunden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß beim Einsaugen des Hydrosols in die Schüttelente ein paar Tropfen verloren gegangen waren.

II. Der Versuch wurde genau wie der vorangehende ausgeführt. Angewendet wurden 0.352 g des Palladiumpräparats Nr. II = 0.15 g Pd. Das Volumen des in die Schüttelente eingesaugten Hydrosols betrug 18 ccm. Es adsorbierte in 72 Minuten 13.96 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Hierauf ließen wir wieder 2 ccm metallisches Quecksilber in die Ente eintreten und spülten mit 1 ccm Wasser nach. Nach einstündigem Schütteln hatte sich das Gasvolumen um 7.2 ccm (unkorr.) vermehrt. Nach 3 Tagen blieb das Gasvolumen konstant.

Während dieser Zeit waren durch das Quecksilber 8.64 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) in Freiheit gesetzt worden, entspr. 680 Volumen Wasserstoff, auf 1 Volum Palladium bezogen.

¹⁾ B. 38, 2129 [1905].

Bringt man von den adsorbierten 13.96 ccm Wasserstoff 0.21 ccm, die zur Umwandlung des im Hydrosol gelösten Luft-Sauerstoffs in Wasser erforderlich sind, und dazu noch weitere 4.17 ccm Wasserstoff in Abzug, die zur Wasserbildung des adsorbierten Sauerstoffs verbraucht werden, wenn, wie angenommen, das Palladiumpräparat 2 % Sauerstoff enthält, so bleiben 9.52 ccm als vom Palladiumsol adsorbierter Wasserstoff übrig, ein Wert, der sich mit den experimentell gefundenen 8.64 ccm Wasserstoff in genügender Übereinstimmung befindet.

Das Hydrosol bildete nach dem Zentrifugieren eine im durchfallenden Licht klare, braune, im reflektierten Licht undurchsichtig schwarzgraue Flüssigkeit. In den festen Zustand übergeführt, resultierten schwarze, glänzende, spröde Lamellen, die sich in Wasser wieder zum Sol lösten. Die trockne Substanz wog 0.281 g. Es hatte somit im Vergleich zur Menge des angewandten Palladiumpräparats (0.352 g) ein beträchtlicher Gewichtsverlust stattgefunden.

0.1612 g dieses in feste Form gebrachten Sols ergaben 0.0282 g Pd und 0.0628 g HgS = 0.0541 g Hg. Gef. 17.49 % Pd, 33.58 % Hg. Die in der Gesamtmenge des Sols (0.281 g) vorhandene Palladiummenge betrug daher 0.0491 g, die des Quecksilbers 0.0944 g.

Das Verhältnis Pd : Hg im Sol entspricht genau der Formel PdHg.

Die Analyse des mattgrauen, 0.0384 g wiegenden Sediments gab 0.0242 g Pd und 0.0164 g HgS = 0.0141 g Hg. Gef. 63.02 % Pd, 36.82 % Hg, entspr. der Zusammensetzung PdHg_{0.3}.

Das metallische Quecksilber wog nach dem Versuch 26.357 g. 8.616 g wurden wie im 1. Versuch in Königswasser und der Verdampfungsrückstand in Salzsäure-haltigem Wasser auf 250 ccm gelöst. In 50 ccm dieser Lösung waren 0.005 g Pd, demnach im angewandten Quecksilber 0.025 g und in der Gesamtmenge des Quecksilbers 0.0764 g Palladium enthalten.

Von den im ursprünglichen Hydrosol vorhandenen 0.15 g Palladium sind somit 0.1006 g, also fast genau $\frac{2}{3}$ in das Quecksilber und in das Sediment und dafür vom metallischen Quecksilber 0.1085 g in das Sol und in das Sediment übergegangen. Bei der Analyse wieder gefunden wurden an Stelle der 0.15 g Pd im Sol, Sediment und Quecksilber zusammen 0.1497 g.

Palladiumwasserstoff-Hydrosol und kolloidales Quecksilber.

III. 0.364 g des Palladiumpräparats Nr. I = 0.15 g Pd wurden zum Hydrosol gelöst und in die Eute eingesaugt. Das Volumen des Sols betrug 16 ccm. Nach 90 Minuten waren 13.25 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) adsorbiert worden.

Das Quecksilberhydrosol stellten wir uns durch Mischen von 4 ccm der 1-proz. Natriumprotalbinatlösung und 0.6 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge mit 12 ccm der Sublimatlösung (s. oben) und nachfolgende Reduktion mit 0.7 ccm einer Hydrazinlösung dar, die durch Verdünnen eines Tropfens 90-proz. Hydrazins auf 5 ccm Wasser erhalten worden war. Das so gewonnene Hydrosol enthielt auf 0.04 g Schutzkolloid 0.06 g kolloidales Quecksilber. Es wurde in die Ente eingesaugt und mit etwas Wasser nachgespült. Das Volumen betrug 19.6 ccm.

Unerwarteterweise vollzog sich die Ablösung des Wasserstoffs vom Palladium unter dem Einfluß des Quecksilberhydrosols weit langsamer als unter dem des metallischen Quecksilbers. Sie war nach 7 Tagen noch nicht vollständig beendet. Der Versuch mußte nach Verlauf dieser Zeit wegen Undichtwerden eines Hahnverschlusses an der Schüttelente abgebrochen werden. Es waren bis dahin 8.28 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) freigeworden, entspr. 652 Volumina Wasserstoff auf 1 Volum Palladium. Die zur Umwandlung des in 31.6 ccm Hydrosolgemisch gelösten Luft-Sauerstoffs in Wasser verbrauchte Menge Wasserstoff beträgt 0.44 ccm. Bei Annahme eines Gehalts von 2% Sauerstoff im Palladiumpräparat waren zur Wasserbildung weitere 4.17 ccm Wasserstoff nötig, im ganzen also 4.61 ccm (0° , 760 mm). Bringt man diese von den 13.25 ccm verbrauchten Wasserstoffs in Abzug, so berechnen sich 8.67 ccm adsorbierter Wasserstoff, dem 8.28 ccm wieder freigewordenes Gas gegenüberstehen. Nach beendigtem Versuch betreiben wir das Palladium-Quecksilber-Hydrosol durch Dialyse gegen Wasser von den im ursprünglichen Quecksilberhydrosol vorhandenen Elektrolyten. Um Reoxydation zu verhüten, wurde von Zeit zu Zeit etwas verdünntes Hydrazin zugesetzt. Das Solgemisch hatte eine kleine Menge eines feinen Schlammes abgeschieden, der nach beendigter Dialyse in der schon angegebenen Weise durch Zentrifugieren und Auswaschen vom Hydrosol getrennt wurde. Sol und Sediment brachten wir dann in vacuo zur Trockne und bestimmten ihre Menge.

Das in den festen Zustand übergeführte Sol bestand aus schwarzen, glänzenden, leicht zerreiblichen, in Wasser kolloidal löslichen Lamellen, die schwachen, regenbogenfarbigen Oberflächenschimmer besaßen. Sie wogen 0.4378 g. Das 0.0262 g wiegende Sediment bildete eine mattgraue, am Glase festhaftende Schicht.

0.1694 g des getrockneten Sols gaben 0.054 g Pd und 0.0201 g HgS = 0.0173 g Hg. Gef. 31.88% Pd und 10.23% Hg, entspr. der Zusammensetzung PdHg_{0.17}. In der Gesamtmenge des Sols waren demnach vorhanden 0.1395 g Palladium und 0.0447 g Quecksilber. 0.0262 g des Sediments ergaben 0.01 g Pd und 0.0174 g HgS = 0.015 g Hg. Gef. 38.17%

Pd, 57.25 % Hg, Zusammensetzung = PdHg_{0.78}. Von den ursprünglich angewandten 0.15 g Palladium und 0.06 g Quecksilber wurden somit analytisch wieder gefunden 0.1495 g Pd und 0.0597 g Hg.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf das Verhalten des Palladiumwasserstoff-Hydrosols gegen andere Metalle in feinverteilter und kolloidaler Form ausgedehnt werden.

168. Otto Ruff und Gustav Bahlau: Über das wasserfreie Mercurifluorid¹⁾.

[Mitteilung aus den Anorgan.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschulen Danzig und Breslau.]

(Eingegangen am 7. August 1918.)

Wasserfreies Mercurifluorid ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden, obwohl Versuche, es zu gewinnen, mehrfach unternommen worden sind.

Bei der Einwirkung hinreichend konzentrierter wäßriger Flußsäure auf Quecksilberoxyd entsteht ein wasserhaltiges Fluorid der Formel $\text{HgF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in farblosen, lichtempfindlichen Nadeln, welche sich beim Trocknen an der Luft allmählich in Flußsäure und gelbes Oxyfluorid zersetzen. Mit diesem Fluorid haben sich Berzelius²⁾, Fremy³⁾, Finkener⁴⁾, Moissan⁵⁾, Cox⁶⁾ und Jäger⁷⁾ beschäftigt Versuche, es mit wasserfreier Flußsäure zu entwässern, oder das wasserfreie Fluorid durch Überleiten von Fluorwasserstoff über Quecksilberchlorid, oder durch Erhitzen von Quecksilberchlorid bzw. -jodid mit geschmolzenem Ammoniumfluorid zu erhalten, sind von Moissan⁵⁾ und Poulenc⁸⁾ ohne Erfolg angestellt worden. Moissan hat auch Quecksilber im Fluorstrom erhitzt⁵⁾ und berichtet, daß bei gewöhnlicher Temperatur Fluorür entstehe; bei Verwendung von mäßig erwärmtem Quecksilberoxyd habe er dagegen Fluorid erhalten. Näheres über dieses Fluorid ist auch späterhin weder von Moissan noch von einem anderen Forscher mitgeteilt worden; nach den Beobachtungen des einen, von uns eignet sich dieses ebenso kostspielige wie schwierige Verfahren auch nicht zur Darstellung des reinen Fluorids.

In der Erwartung, die Chemie des Fluors mit dem wasserfreien Mercurifluorid um einen reaktionsfähigen und deshalb wertvollen

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. G. Bahlau, Danzig 1916.

²⁾ Pogg. Ann. 1, 35 [1824].

³⁾ A. ch. [3] 47, 38 [1836].

⁴⁾ Pogg. Ann. 110, 628 [1860].

⁵⁾ Moissan, Fluor und seine Verbindungen, S. 209 [1900].

⁶⁾ Z. a. Ch. 40, 169 [1904].

⁷⁾ Z. a. Ch 27, 40 [1901].

⁸⁾ A. ch. [7] 2, 74 [1894].