

### 99. H. Gall und W. Manchot: Katalytische Hydrierung anorganischer Substanzen.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. Januar 1925.)

Während in der organischen Chemie die katalytische Hydrierung mit Platin oder Palladium eine große Rolle spielt, scheint auf anorganischem Gebiete dieses Reduktionsverfahren noch kaum zur Anwendung gekommen zu sein. Nach dem Vorschlage des einen von uns, H. Gall, haben wir es deshalb unternommen, solche katalytische Reduktion anorganischer Substanzen in Angriff zu nehmen.

Von früheren Versuchen finden wir eine Arbeit von Gintl<sup>1)</sup>, welcher Ferrisulfat mit Platin und durchgeleitetem Wasserstoff in schwefelsaurer Lösung bei ca. 100° reduzierte. Ferner hat Paal<sup>2)</sup> Oxyde von Schwermetallen mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff bei Gegenwart von protalbinsaurem Natrium zu Metallhydrosolen reduziert. Es liegt auf der Hand, daß das Verfahren in manchen Fällen ähnliche Vorteile bietet wie bei der Reduktion organischer Stoffe. Die Apparatur war die für organische Hydrierungen übliche und bestand aus einer Gasbürette und einer Schüttel-Ente, wobei die Verbindungsschläuche nach dem Verfahren von Manchot<sup>3)</sup> durch Paraffinieren besonders gedichtet waren. Der angewandte Platinmohr war nach Willstätter<sup>4)</sup> durch Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure mit Formalddehyd und Kalilauge dargestellt. Für die zwanglos erfolgte Auswahl der zu reduzierenden Stoffe kam zum Teil in Betracht, daß die Reduktionsprodukte für andere Arbeiten im hiesigen Institut nützliche Verwendung finden konnten.

Bei der Reduktion von Salpetersäure wurden Ammoniak und salpetrige Säure beobachtet, von letzterer um so mehr, je konzentrierter die angewandte Säure war. Eine Zwischenentstehung von Hydroxylamin war nicht erkennbar. Es erklärt sich dies schon daraus, daß Hydroxylamin, wie Tanatar<sup>5)</sup> angegeben hat und wir bestätigt fanden, von Platinmohr stürmisch zersetzt wird, entsprechend der Reaktion:



47 g HNO<sub>3</sub> in 51 ccm Wasser gelöst, absorbierten in 37 Stdn. 760 ccm Wasserstoff (red.). Die Lösung war grün gefärbt, und beim Öffnen entwichen reichliche Mengen Stickoxyd. Ammoniak war nicht nachzuweisen.

0.63 g HNO<sub>3</sub> in 110 ccm Wasser absorbierten in 3 Tagen 195 ccm Wasserstoff (red.). In diesem Fall waren gleichzeitig Ammoniak und salpetrige Säure nachzuweisen.

Bei der Hydrierung von komplexen Metallsalzen zeigte sich, daß der erste Angriff in einer Reduktion des zentralen Metallatoms besteht. So geht Ferricyankalium in ein saures Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure über. Setzte man Chlorkalium zu, so konnte die Menge der auftretenden freien Säure als einem Äquivalent entsprechend mit Lauge titriert werden. Die Reduktion von Nitroprussidnatrium verlief kompliziert. Eine Reduktion des zentralen Eisenatoms zur zweiwertigen Form konnte zwar an den Reaktionen der entstehenden Flüssigkeit, welche auf Ferro-

<sup>1)</sup> Z. Ang. 15, 431 [1902].    <sup>2)</sup> B. 47, 2202 [1914].    <sup>3)</sup> A. 372, 155 [1910].

<sup>4)</sup> B. 54, 121 [1921].    <sup>5)</sup> Ph. Ch. 40, 475 [1902].

pentacyansalz<sup>6)</sup> hinwiesen, festgestellt werden, doch war eine gleichzeitige glatte Reduktion der NO-Gruppe zu  $\text{NH}_3$ , die auf Ferropentacyanammin — erkennbar an seiner Fähigkeit, Kohlenoxyd zu addieren<sup>7)</sup> — hingewiesen hätte, nicht klar erkennbar.

Weit einfachere Verhältnisse ergeben sich bei der Reduktion von normalen Metallsalzen solcher Art, welche niedere Oxydationsstufen bei der Reduktion zu liefern vermögen. Glatt und quantitativ verlief bei Zimmertemperatur die Reduktion von Eisenchlorid.

1.3496 g  $\text{FeCl}_3$ , in 80 ccm verd. Salzsäure gelöst, absorbierten in 3 Stdn. 100 ccm Wasserstoff (ber. 93), wobei das Plus auf die Wasserstoff-Absorption des Platins zu setzen ist. Die Titration entnommener Proben ergab z. B. 0.0571 g Fe und 0.0240 g Fe, statt ber. 0.0580 und 0.0235 g.

Ebenso verlief die Reduktion des Kupferchlorids in Wasser quantitativ, wobei sich Cuprochlorid abschied. Seine Menge entspricht zufolge der quantitativen Bestimmung dem angewandten  $\text{CuCl}_2$ . Dagegen gelang die Hydrierung von Kupfersulfat nicht, auch nicht, wenn, um etwa gebildetes Cuprosulfat in der Form seiner CO-Verbindung stabiler zu machen, dem Wasserstoff Kohlenoxyd zugemischt wurde.

Die Reduktion von Titan(IV)-sulfat wurde nicht vollständig. Es wurden z. B. von 0.064 g  $\text{TiO}_2$  nur 0.041 g reduziert, entsprechend 64.1%, was auch an dem Minderverbrauch an Wasserstoff sich zu erkennen gab. Es führt also die Reduktion, hier nur zu einem Gleichgewicht zwischen Titan(IV)- und Titan(III)-Salz. Dieses war nach den Untersuchungen von Förster<sup>8)</sup> vielleicht von vornherein zu erwarten, weil nach ihnen die Wasserstoff-Entwicklung von Titan(III)-Lösungen in Gegenwart von Platin nur bis zu einem Gleichgewicht geht und nach Versuchen von Manchot<sup>9)</sup> auch beim Kochen saurer Lösungen unvollständig bleibt.

Das katalytische Reduktionsverfahren hat sich weiter namentlich bewährt, um von Elementen, die mehrere Oxydationsstufen bilden, eine bestimmte Stufe möglichst rein zu erhalten. Es wurde zunächst eine Lösung von Vanadyl(IV)-sulfat hergestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in eine schwefelsaure Vanadinsäure-Lösung, bis die Farbe rein blau war, und durch Kochen von überschüssigem  $\text{SO}_2$  befreit.

Eine Lösung, enthaltend z. B. in 100 ccm 1.362 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  absorbierte, als sie — nach vorausgegangener Reduktion mit  $\text{SO}_2$  — mit 0.1 g Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt wurde, in 18 Stdn. 185 ccm Wasserstoff (Theorie 168 ccm). 10 ccm hiervon verbrauchten 29.9 ccm  $n_{10}$ -Permanganat (ber. 29.9 ccm).

Die Reduktion zur dreiwertigen Stufe war also quantitativ verlaufen.

Anstatt vom vierwertigen Vanadin auszugehen, kann man auch das fünfwertige Vanadin sofort mit Platin und Wasserstoff reduzieren. Auch in diesem Fall bekommt man in schwefelsaurer Lösung die rein grüne Lösung der dreiwertigen Oxydationsstufe. Über die dreiwertige Stufe hinaus geht also die Reduktion nicht, wie erklärlich, weil zweiwertiges Vanadin Wasser schon von selbst zersetzt, eine Reaktion, die, wie Marino und Puccini<sup>10)</sup> fanden und wir bestätigen können, durch Platin stürmisch wird.

Die Reduktion von Uranyl(VI)-sulfat liefert glatt das Uran im vierwertigen Zustande, also als Uranosalz.

<sup>6)</sup> K. A. Hofmann, A. 312, 23 [1900].      <sup>7)</sup> Manchot, B. 45, 2869 [1912].

<sup>8)</sup> Förster, Elektrochemie, 3. Aufl., S. 216 [1922].      <sup>9)</sup> B. 39, 320 [1906].

<sup>10)</sup> Z. a. Ch. 32, 55 [1902].

Hierzu wurde Uranylнитrat durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und die Lösung des Sulfats in verd. Schwefelsäure reduziert. Zur Ermittlung ihres Gehaltes wurde das Uran als Ammoniumuranat gefällt und als  $U_3O_8$  gewogen.

80 ccm der Lösung, entsprechend 2.0920 g  $U_3O_8$ , absorbierten z. B., mit 0.30 g Platinmohr und Wasserstoff 18 Stdn. geschüttelt, 180 ccm Wasserstoff (ber. 166 ccm). 10 ccm hiervon verbrauchten 18.51 ccm  $n_{10}$ -Permanganat, statt ber. 18.6 ccm. Bei einem anderen Versuch verbrauchten 10 ccm, entsprechend 0.1365 g  $U_3O_8$ , nach Reduktion 9.7 ccm  $n_{10}$ -Permanganat, statt ber. 9.7 ccm.

Die Reduktion ist also quantitativ. Zuzufolge einer Angabe von Zimmermann<sup>11)</sup> ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß Uranyl(VI)-Salze bei der Reduktion mit Zink weiter als zum Uran(IV)-Salz reduziert werden. Zimmermann nimmt sogar an, daß hierbei ein Suboxydul bzw. Subchlorür des Urans auftritt. In vorliegendem Falle wurde jedoch festgestellt, daß die Reduktion scharf dem Übergang des sechswertigen in das vierwertige Uran entspricht. Die überreduzierten Uran-Lösungen sollen gegen Luft-Sauerstoff sehr empfindlich sein, so daß ihre Gegenwart sich nur durch Feststellung ihres Permanganat-Verbrauchs bei Ausschluß von Luft-Sauerstoff erkennen läßt. Aus diesem Grunde wurde bei unseren Versuchen die mit Platin und Wasserstoff reduzierte Uranlösung im Wasserstoff-Strom vom Platin durch Filtrieren getrennt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Permanganat titriert mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung<sup>12)</sup>, welche direktes Einlaufen einer gemessenen Menge der reduzierten Lösung in das Permanganat unter Ausschluß jedes Luftzutritts ermöglichte. Es ergab sich, daß auch dann nur die genau zum Übergang des sechswertigen Urans in die vierwertige Stufe erforderliche Menge Permanganat verbraucht wurde. Gef. z. B. 9.71 ccm  $n_{10}$ -Permanganat, ber. 9.71 ccm. Die Reduktion der Uranyl(VI)-Lösungen mit Wasserstoff und Platin entspricht also scharf dem Übergang des sechswertigen Urans in die vierwertige Form.

Es sei noch ausdrücklich erwähnt, daß bei der Einwirkung des Wasserstoffs die Säure-Löslichkeit des Platins, herrührend von einem Gehalt an Platinoxid, schließlich völlig verschwindet und in die filtrierte Lösungen kein Platin hineingelangt.

Es gelang jedoch nicht in jedem Fall, eine bestimmte Oxydationsstufe eines mehrwertigen Metalls auf diesem Wege in reproduzierbarer Weise sicher zu erhalten. Es gab z. B. die Reduktion von Chromsäure und Chromaten schwankende und nicht reproduzierbare Resultate. Die Reduktion von Kaliumchlorat und Kaliumjodat lieferte in neutraler Lösung glatt KCl bzw. KJ. Eine Zwischenentstehung von anderen Säuren des Chlors war nicht erkennbar. Kaliumperchlorat dagegen wurde, als 0.4 g in 100 ccm Wasser mit 0.2 g Platinmohr viele Stunden lang geschüttelt wurden, überhaupt nicht angegriffen und es wurde gar kein Wasserstoff aufgenommen. Kaliumperjodat dagegen wurde glatt zu KJ reduziert.

Ein größeres Interesse als die letztgenannten Fälle bietet das Verhalten der freien Halogene gegen die katalytische Hydrierung mit Platin. Die Behandlung von Chlorwasser mit Wasserstoff und Platin gab wohl Salzsäure, die Verhältnisse waren jedoch in quantitativer Hinsicht insofern nicht recht klar, als das Chlor in die Wasserstoff-Bürette zurück-

<sup>11)</sup> A. 213, 314 [1882].

<sup>12)</sup> Beschreibungen und Abbildungen der benutzten Apparaturen finden sich in der Dissertation von H. Gall, München, Techn. Hochschule 1924.

diffundierte, während in der Schüttel-Ente eine vollständige Reduktion zu Chlorwasserstoff stattfand. Leichter verfolgbar waren die Verhältnisse beim Brom, welches in verd. wäßriger Lösung quantitativ in Bromwasserstoff übergeführt wurde, wobei die Wasserstoff-Absorption der Theorie und der entstandene Bromwasserstoff dem angewandten Brom entsprachen.

Es absorbierten z. B. 80 ccm Bromwasser, enthaltend 0.4392 g Brom, mit 0.08 g Platinmohr geschüttelt, in 8 Stdn. 68 ccm Wasserstoff, statt ber. 61.5 ccm, und enthielten in 10 ccm zufolge Titration 0.0556 g HBr, statt ber. 0.0556 g HBr.

Die Reduktion war also quantitativ, jedoch nur wenn eine verdünnte wäßrige Bromlösung zur Anwendung kam. Versuche mit überschüssigem Brom als Bodenkörper verliefen negativ, wohl weil das Brom den Katalysator vollständig umhüllte und seine Berührung mit dem Wasserstoff verhinderte oder doch sehr erschwerte.

Ein besonderes Interesse bietet die katalytische Hydrierung des Jodes. In diesem Fall ließ sich eine wäßrige Lösung mit dem ungelösten Halogen als Bodenkörper vollständig reduzieren, indem das ungelöste Jod zunächst mit tiefbrauner Farbe in Lösung ging, dann aber durch die Reduktion die Lösung allmählich vollkommen farblos wurde und keinerlei Reaktion mit Stärke mehr gab.

Es absorbierten z. B. 0.1269 g Jod, mit 80 ccm Wasser und 0.11 g Platinmohr geschüttelt, 13.5 ccm Wasserstoff (red.), statt ber. 11.2 ccm in 16 Stdn. Bei einem anderen Versuch verbrauchten 0.610 g Jod, mit 80 ccm Wasser und 0.22 g Platinmohr geschüttelt, in 62 Stdn. 55 ccm Wasserstoff, statt ber. 53.8. Das als Bodenkörper vorhandene Jod wurde wiederum vollständig gelöst und die Lösung absolut farblos erhalten. Zur Trennung von Platin wurde in ähnlicher Weise wie bei den Uran-Versuchen im Wasserstoff-Strom filtriert. Gef. 0.6136 g HJ, ber. 0.6148 g HJ.

Dieses Ergebnis ist in theoretischer Beziehung von einem gewissen Interesse. Bekanntlich hat Willstätter gefunden, daß die katalytische Hydrierung mit Platin in den von ihm untersuchten Fällen nur so lange vor sich geht, als in dem Platin noch Sauerstoff enthalten ist. Ist der Sauerstoff verbraucht, so bleibt die Hydrierung stehen, setzt aber erneut ein, wenn man den Platinmohr durch Schütteln mit Sauerstoff wieder aktiviert. Das Urteil darüber, ob in dem Platinmohr noch Sauerstoff zugegen ist oder nicht, wird nach Willstätter dadurch gewonnen, daß das sauerstoff-haltige Platin aus angesäuertem Jodkalium Jod freimacht, solange es noch sauerstoff-haltig ist und sich auch in Salzsäure löst. Es soll gar nicht bezweifelt werden, daß in den von Willstätter untersuchten Fällen die von ihm gefundene Rolle des Sauerstoffes tatsächlich in Erscheinung tritt. Nur entsteht die Frage, ob es notwendig ist, ganz allgemein für alle Hydrierungen mit Platinmohr und Wasserstoff anzunehmen, daß zu ihrer vollständigen Durchführbarkeit die Gegenwart von Sauerstoff erforderlich ist. Wäre letzteres ganz allgemein der Fall, so dürfte unseres Erachtens die quantitative Reduktion von Jod zu Jodwasserstoff nicht möglich sein, sondern müßte unvollständig bleiben, indem eben, solange noch Sauerstoff im Platin vorhanden ist, immer wieder Jod entstehen sollte, und der Prozeß müßte dann so zu Ende gehen, daß stets etwas Jod übrig bleibt, was aber nach unseren Versuchen nicht der Fall ist.