

Schmp. 237—238°. Man erhält sie auch durch Oxydation des Boldin-dimethylmethin-Jodmethylats oder des Tetramethoxy-vinyl-phenanthrens.

3.808 mg Sbst.: 6.560 mg CO₂, 0.90 mg H₂O.

C₁₀H₈O₈. Ber. C 47.24, H 2.36. Gef. C 47.00, H 2.65.

Den Tetramethylester erhält man durch Methylierung der in wenig Methylalkohol gelösten Säure mittels einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester in schönen, langen Nadeln, die aus Wasser umkristallisiert werden. Schmp. 129°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

3.280 mg Sbst.: 6.490 mg CO₂, 1.48 mg H₂O. — 3.910 mg Sbst.: 11.67 mg AgJ.
C₁₄H₁₄O₈. Ber. C 54.19, H 4.51, OCH₃ 40.00. Gef. C 54.00, H 5.05, OCH₃ 39.27.

**499. Wilhelm Traube und Willi Lange:
Beiträge zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und
Autoxydationsvorgänge.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. November 1925.)

A. Über die
reduzierenden Wirkungen der Chromoxydul-Verbindungen.

(Nach Versuchen von Richard Stahn.)

Chromoxydulsalze, welche nach Berthelot mit Wasser allein durchaus beständige Lösungen bilden, gewinnen in Gegenwart von Säuren die Fähigkeit, die Wassermoleküle zu zersetzen; sie gehen dabei in Chromoxydsalze über, während sich Wasserstoff gasförmig entwickelt¹⁾. Diese in den Lösungen ganz reiner Chromoxydulsalze nur sehr langsam verlaufende Wasserstoff-Entwicklung wird, wie zuerst Döring²⁾ feststellte, durch sehr verschiedene Stoffe katalytisch beschleunigt. Besonders wirksam sind die Metalle der Platingruppe sowie deren Salze, aus denen durch die reduzierende Wirkung der Chromverbindungen zuerst fein verteiltes Metall abgeschieden wird. Wie noch kürzlich Manchot und Gall³⁾ gezeigt haben, genügt eine sehr kleine Menge Platinmohr — dasselbe ist auch bei Anwendung von Palladium bzw. Palladiumchlorür-Lösung der Fall —, um unter Entbindung der theoretisch zu berechnenden Wasserstoff-Menge binnen kurzer Zeit ein in verdünnter Salzsäure gelöstes Chromoxydul-salz quantitativ in ein Chromoxydsalz überzuführen.

Mit ihrer Fähigkeit, die Wassermoleküle zu zerlegen hängt die außerordentliche Wirksamkeit der Chromoxydulsalze als Reduktionsmittel in wäßrigen Lösungen zusammen. Denn bei den durch diese Verbindungen im wäßrigen Medium bewirkten Reduktionen handelt es sich jedenfalls auch um eine Zerlegung der Moleküle des Wassers, wobei der Sauerstoff

¹⁾ Eine Wasserstoff-Entwicklung aus den sauren Lösungen der Chromoxydulsalze tritt natürlich nur dann ein, wenn der Zutritt des Luft-Sauerstoffs zu der Lösung abgehalten wird; andernfalls erfolgt, ohne daß Wasserstoff entwickelt wird, Autoxydation der Oxydulsalze unter Mitwirkung des Luft-Sauerstoffs.

²⁾ J. pr. [2] 66, 65 [1902].

³⁾ B. 58, 491 [1925]; vergl. auch W. Traube, E. Burmeister und R. Stahn, Z. a. Ch. 147, 59 [1925].

des letzteren zur Oxydation der Chromoxydulsalze dient und der Wasserstoff von dem der Reduktion zugänglichen Körper aufgenommen wird.

Die Gegenwart eines zur Wasserstoff-Aufnahme befähigten Körpers beschleunigt also wie diejenige eines Katalysators — wenn auch in ganz anderer Weise — die sonst, wie gesagt, nur sehr langsam vor sich gehende Wasserzersetzung durch Chromoxydulverbindungen. Während die Wirksamkeit des Katalysators in dieser Beziehung quantitativ nicht begrenzt ist, vermögen die reduzierbaren Verbindungen nur in bestimmtem Äquivalentverhältnis beschleunigend auf den Übergang gelöster Chromo- in Chromverbindungen einzuwirken.

Über Reduktionen, die mit Hilfe von Chromoxydulsalzen ausgeführt werden können, liegen mannigfache Beobachtungen vor: die Lösungen der Salze reduzieren z. B. nach Kohlschütter⁴⁾ Stickoxyd zu Ammoniak, nach Berthelot⁵⁾ Acetylen zu Äthylen, nach W. Traube und Passarge⁶⁾ Fumarsäure zu Bernsteinsäure, Zimtsäure zu Phenyl-propionsäure, Benzaldoxim zu Benzylamin.

Wir haben jetzt die reduzierenden Wirkungen verschiedener Chromoxydulverbindungen weiter untersucht und gefunden, daß unter ihnen insbesondere das Chromoxydulhydrat sich durch Wirksamkeit auszeichnet und zwar sowohl, wenn es bei Gegenwart freien Alkalis, als auch, wenn es in neutraler Lösung zur Wirkung gelangt. Um letzteres zu erreichen, gingen wir von durch elektrolytische Reduktion⁷⁾ aus Chromchlorid dargestellten, von überschüssiger Säure möglichst freien Lösungen von Chromchlorür, bisweilen auch von Chromosulfat aus, deren Gehalt an letzteren Salzen zuerst bestimmt wurde. Man konnte dann leicht berechnen, wie viel einer titrierten Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit man zusetzen durfte, um die Flüssigkeit nicht alkalisch werden zu lassen. Setzt man die berechnete Menge Lauge bzw. Ammoniak der Chromlösung ganz allmählich zu, so findet sich das nach und nach ausfallende Chromhydroxyd immer einem Überschuß des zu reduzierenden Körpers gegenüber. Es gelingt auf diese Weise auch, Säuren wie Oxalsäure, Cyanwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure durch Chromoxydul zu reduzieren, die unter anderen Versuchsbedingungen mit zweiwertigem Chrom relativ beständige Salze bilden. Bei dieser Reduktion geht Oxalsäure in Glykolsäure über, Blausäure in Methylamin und Rhodanwasserstoff in Methylamin und Schwefelwasserstoff. Es wurde ferner gefunden, daß Azide bzw. Stickstoffwasserstoffsäure durch Chromoxydul-Lösungen momentan zu Stickstoff und Ammoniak reduziert werden. Chromoxydulverbindungen führen ferner Chlorverbindungen wie Chlor-essigsäure in Essigsäure über und bewirken auch die Reduktion von Benzaldehyd zu Benzylalkohol.

Reduktion der Oxalsäure.

Die Reduktion wurde im vorliegenden wie bei fast allen hier beschriebenen Versuchen in einem mit dreifach durchbohrtem Stopfen verschlossenem Kolben vorgenommen. Die eine Bohrung diente zur Aufnahme eines Rückflußkühlers, die zweite derjenigen eines Tropftrichters, durch die dritte Bohrung ging ein Gas-Zuleitungsrohr, um während des Versuchs einen Strom eines indifferenten Gases durch die Apparatur schicken zu können. Das Gas

⁴⁾ B. **37**, 3053 [1904].

⁵⁾ A. ch. [4] **9**, 401 [1866].

⁶⁾ B. **49**, 1692 [1916].

⁷⁾ vergl. hierzu B. **49**, 1679 [1916] und Z. a. Ch. **147**, 50 [1925].

entwich durch den Kühler, an dessen oberes Ende meist eine mit Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen war. Diese war eingeschaltet, um das Eindringen von Luftsauerstoff in die Apparatur zu verhindern oder in einigen Fällen, um entweichende flüchtige Reduktionsprodukte aufzunehmen.

Man brachte zunächst die Oxalsäure in den Kolben und ließ, nachdem die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt war, durch den Tropftrichter so viel einer elektrolytisch dargestellten ca. 1.4-fach molaren Chromosulfat-Lösung zu der Oxalsäure fließen, als genügen mußte, um die Säure zur Stufe der Glykolsäure zu reduzieren. Denn es war vorher festgestellt worden, daß letztere als Hauptprodukt der Reduktion entsteht. Während der Kolbeninhalt im gelinden Sieden erhalten wurde, ließ man nunmehr durch den Tropftrichter langsam Ammoniakflüssigkeit in den Kolben fließen, und zwar zunächst etwas weniger als dem angewendeten Chromosulfat äquivalent war und erst zum Schluß einen Überschuß an dem Fällungsmittel. Hatte der im Verlauf des Versuchs ausfallende Niederschlag das Aussehen von Chromhydroxyd angenommen, was nach etwa 1 Stde. der Fall war, so wurde die Flüssigkeit vom Niederschlag getrennt. Durch Zugabe einer hinreichenden Menge Bariumhydrat wurden dann aus dem Filtrat die Sulfat- und die noch vorhandenen Oxalat-Ionen entfernt, der Überschuß des Baryts durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat vom Bariumcarbonat eingedampft. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand war zunächst sirupös, krystallisierte aber nach einiger Zeit. Die auf Ton getrockneten Krystalle wurden durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt und gaben bei der Analyse für Bariumglykolat stimmende Zahlen. Die Ausbeute an letzterem Salz entsprach, berechnet auf angewendetes Chromosulfat, 26% der Theorie.

Reduktion der Cyanwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure.

Die Apparatur war die gleiche wie im vorigen Versuche, nur war die an den Kolben angeschlossene Waschflasche mit Salzsäure beschickt, und es wurde während des Versuches durch den Kühler kein Wasser geleitet; letzteres, um ein Einkochen des Kolbeninhalts und damit Übertreiben der flüchtigen Basen in die Salzsäure zu ermöglichen. Das zu reduzierende Cyankalium wurde hier mit einem — auf das hinzuzufügende Chromchlorür berechneten — Überschuß von Natronlauge versetzt und, nachdem die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt war, auch die Chromchlorür-Lösung in den Kolben gegeben, worauf die Flüssigkeit im letzteren zum Sieden erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reduktion, die daran zu erkennen war, daß das Aussehen des im Kolben entstandenen Niederschlages auch bei weiterem Kochen sich nicht änderte, wurde der Inhalt der mit Salzsäure beschickten Waschflasche eingedampft und dem Eindampfrückstand, der neben Methylamin-Chlorhydrat auch Salmiak enthielt — letzteren, von einer partiellen hydrolytischen Spaltung der Blausäure herrührend — durch Alkohol das erste Salz entzogen. Die Ausbeute an Methylamin-Chlorhydrat entsprach — auf das angewendete Chromchlorür berechnet — 44% d. Th. Bei Einwirkung von ca. 7 g Kaliumcyanid auf 150 ccm einer ca. 2.7-fach molaren Chromchlorür-Lösung wurden 3.0 g Methylamin-Chlorhydrat erhalten.

Bringt man eine alkalische Lösung von Kaliumrhodanat in gleicher Weise mit Chromchlorür-Lösung zusammen wie im eben beschriebenen Versuch die Kaliumcyanid-Lösung, so wird der Rhodanwasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff und ebenfalls Methylamin reduziert.

Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure.

Mischt man Lösungen von Chromchlorür und Kaliumazid, so tritt selbst bei 0° eine heftige Gasentwicklung und, wie der Farbenumschlag der Lösung von Blau nach Grün anzeigt, eine vollkommene Oxydation des Chromoxydsalzes zu Chromoxydsalz ein. Als in einer passenden Apparatur 0.3052 g Kaliumazid mit einem Überschuß von Chromchlorür zusammengebracht wurden, konnte festgestellt werden, daß sich hierbei 86.4 ccm Stickstoff (21°, 739 mm) entwickelten und gleichzeitig 0.0604 g Ammoniak entstanden. Letzteres entspricht 94.2%, die Stickstoffmenge 86.5% derjenigen Mengen, die an Ammoniak und Stickstoff entstehen müßten, wenn die Reduktion des Stickstoffwasserstoffs quantitativ nach der Gleichung $N_3H + H_2 = N_2 + NH_3$ verlaufen würde.

Reduktion der Chlor-essigsäure.

Bringt man zu einer neutralen Chromosulfat-Lösung überschüssige Chlor-essigsäure, so findet beim Kochen des Gemisches vollständige Oxydation des Salzes zu Chromisulfat statt, ohne daß sich Wasserstoff entwickelt, und die Lösung enthält neben Salzsäure eine erhebliche Menge Essigsäure. Letztere wurde, nachdem die Chlor-Ionen aus der Lösung durch Silbercarbonat ausgefällt worden waren, abdestilliert und aus dem Destillat als Silberacetat isoliert. Bei Anwendung eines Grammes Monochlor-essigsäure wurden in einem Versuche 0.5 g durch Analyse identifiziertes Silberacetat erhalten.

Reduktion des Benzaldehyds zu Benzylalkohol.

4.5 g Benzaldehyd wurden bei Luftabschluß etwa 8 Stdn. mit 60 ccm einer etwa 1.4-fach molaren Chromchlorür-Lösung gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt konnte dann 1 g eines an der Luft sich nicht verändernden Öles isoliert werden, das durch eine Elementaranalyse als Benzylalkohol identifiziert wurde.

B. Über die durch Ferrohydroxyd und Ferrocyanat in Anwesenheit von Palladium bewirkte Zersetzung des Wassers.

(Teilweise nach Versuchen von Richard Justh.)

Die Tatsache, daß die sonst nur sehr langsam verlaufende Zersetzung des Wassers durch Chromoxydulverbindungen durch Platinmetalle katalytisch beschleunigt wird, regte zur Prüfung der Frage an, ob etwa auch die den Chromverbindungen in ihrer Wirksamkeit als Reduktionsmittel vergleichbaren Ferro-, Mangan- und Stannoverbindungen bei Gegenwart von Platin oder Palladium bei Temperaturen bis 100° ebenfalls das Wasser zu zersetzen vermöchten. Diesbezügliche Versuche lieferten bei den Verbindungen des zweiwertigen Mangans und Zinns allgemein ein negatives, bei einigen Eisenoxydulverbindungen dagegen ein positives Ergebnis. Eine wäßrige Lösung von Ferrosulfat entwickelt zwar, auch wenn sie nach Zusatz von etwas Palladiumchlorür-Lösung längere Zeit im Sieden erhalten wird, keinen Wasserstoff, und ebensowenig tritt eine Wasserstoff-Entwicklung ein, wenn aus Ferrosulfat-Lösungen durch einen Überschuß von Alkali Ferrohydroxyd gefällt und dieses mit der Lösung dann erhitzt wird. Setzt man aber einer siedenden Ferrosulfat-Lösung etwas weniger Natronlauge zu, als zur vollständigen Ausfällung des Ferrohydroxyds nötig ist, und fügt dem Gemisch dann noch etwa 0.0010 g

Palladiumchlorür hinzu, so setzt eine langsame Wasserstoff-Entwicklung aus der Flüssigkeit ein. Die Menge des so entwickelten Wasserstoffs erreicht aber nie den Betrag, der einer vollständigen, auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers verlaufenden Oxydation des Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd entsprechen würde. Es wird vielmehr nur etwa $\frac{2}{3}$ dieser Menge frei, d. h. etwa so viel, als sich für eine Umwandlung des gefällten Ferrohydroxyds in Ferro-ferri-oxyd, Fe_3O_4 , berechnet. Das zuerst ausgeschiedene flockige Ferrohydroxyd ist dementsprechend dann in einen dunklen, schweren Niederschlag übergegangen, der nach dem Abfiltrieren ein sammet-schwarzes, magnetisches Pulver darstellt. Eine geringere Menge Palladiumchlorür als die oben angegebene anzuwenden, ist nicht ratsam, da sonst die Entwicklung des Wasserstoffs zu langsam erfolgt oder bei Anwendung sehr geringer Mengen sogar ausbleiben kann. Auch ist zu empfehlen, die gesamte Menge der Palladiumlösung auf einmal zuzugeben. Verwendet man für die Fällung des Ferrosulfats an Stelle von Alkalihydroxyd Sodalösung, und zwar ebenfalls in einer zur vollständigen Ausfällung des Ferrocarbonats ungenügenden Menge und erhält man das Gemisch, nachdem es einen Zusatz von etwas Palladiumchlorür erhalten hat, im Sieden, so tritt ebenfalls Wasserstoff-Entwicklung ein, die in diesem Falle von einer Kohlensäure-Entwicklung begleitet ist.

Versuch I: 1.0 g Ferrosulfat wurde in etwa 100 ccm ausgekochtem Wasser in einem Kolben gelöst, der durch einen eingeschliffenen Glashohlstopfen verschlossen war. In den Stopfen war ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr eingeschmolzen, welches letzteres zu einer kleinen Quecksilberwanne führte. Man erhielt zunächst die Ferrösulfat-Lösung so lange im Sieden, bis alle Luft aus dem Kolben vertrieben war, und ließ dann durch den Tropftrichter 3.2 ccm einer 8.1-proz. Natronlauge in den Kolben fließen, d. h. soviel, daß $\frac{1}{10}$ des Ferrosulfats unter Ausfällung von Ferrohydroxyd zersetzt wurden. Nachdem durch Nachfließenlassen von Wasser die Lauge vollständig in den Kolben gelangt war, wurde schließlich 1 ccm einer Natrium-Palladiumchlorür-Lösung (1:500) mit Wasser in den Kolben gespült. Während die Flüssigkeit im Kolben dann dauernd im Sieden gehalten wurde, entwickelten sich innerhalb einer Stunde 22 ccm Wasserstoff (0° , 750 mm), der durch das Gasableitungsrohr entwich und in der Quecksilberwanne in einem mit Wasser gefüllten Meßrohr aufgefangen wurde. Die Menge des entwickelten Gases nahm bei weiterem Kochen nicht mehr zu. Bei der gasanalytischen Untersuchung erwies sich das Gas als reiner Wasserstoff. Wenn $\frac{1}{10}$ des angewandten Ferrosulfats, also 0.9 g, bzw. die der letzteren Menge entsprechende Menge Ferrohydroxyd auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers sich zu Ferro-ferri-oxyd oxydiert hätten, so hätten 24.2 ccm Wasserstoff entwickelt werden müssen. Die tatsächlich entwickelte Menge entspricht demnach 92 % der theoretisch berechneten.

Versuch II: Die Apparatur sowie die verwendeten Mengen Ferrosulfat, Natriumhydroxyd und Natrium-Palladiumchlorür waren die gleichen wie im vorigen Versuche. An Wasserstoff entstanden während des Siedens des Gemisches innerhalb von 10 Min. 8.4 ccm, innerhalb von 30 Min. 18.2 ccm, innerhalb einer Stunde im ganzen 27.3 ccm. Als noch 15 Min. weiter gekocht wurde, wurden noch 0.8 ccm Wasserstoff entwickelt, beim längeren Kochen dann nichts mehr. Im ganzen waren so 28.1 ccm Wasserstoff (22° , 754 mm) entwickelt worden, die, auf Normalverhältnisse umgerechnet, 25.0 ccm entsprechen. Der Gasanalyse nach waren hiervon 22.6 ccm Wasserstoff, d. h. etwa 93 % der Menge, die sich für den Übergang des gefällten Ferrohydroxyds in Ferro-ferri-oxyd berechnet. Daß der entwickelte Wasserstoff bisweilen nicht ganz rein ist, liegt offenbar daran, daß beim Einfließenlassen der Lösungen, auch wenn sie vorher ausgekocht wurden, doch dadurch etwas Luft in den Kolben gelangt, daß sie beim Verweilen im Tropftrichter wieder Luft aufnehmen.

Versuch III: Die Versuchsanordnung und die angewendeten Mengen Ferrosulfat und Natrium-Palladiumchlorür waren die gleichen wie in den ersten beiden Versuchen. Zur Fällung wurde hier Soda-Lösung benutzt, und zwar 3,5 ccm einer 9,7-proz. Natriumcarbonat-Lösung, entsprechend 90% derjenigen Menge, die zur vollständigen Zersetzung des Ferrosulfats erforderlich gewesen wäre. Der entwickelte Wasserstoff wurde hier über Kalilauge aufgefangen, um ihn von dem gleichzeitig sich entwickelnden Kohlendioxyd zu befreien. Während das im Kolben befindliche Gemisch im gelinden Sieden erhalten wurde, entwickelten sich innerhalb der ersten 10 Min. 14,6 ccm, innerhalb der ersten 20 Min. 23,1 ccm und innerhalb der ersten 40 Min. 25,3 ccm Wasserstoff, dessen Volumen beim länger fortgesetzten Kochen dann nicht mehr zunahm. Auf Normalbedingungen umgerechnet, betrug die Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs 22,6 ccm, dem der Analyse nach nur 0,2 ccm fremde Gase beigemischt waren. Die entwickelte Wasserstoffmenge entsprach 92% der berechneten.

Die Versuche wurden mit gleichbleibendem Resultat noch oft wiederholt.

Versucht man, sich eine Vorstellung über den Reaktionsverlauf bei denselben zu bilden, so könnte man zunächst annehmen, daß das Palladium, nachdem es aus seinem Salz durch die reduzierende Wirkung des Ferrohydroxyds in fein verteilter Form metallisch abgeschieden ist, in der Art eines Katalysators wirkt, indem es eine sonst äußerst langsam, also ohne sichtbare Wasserstoff-Entwicklung verlaufende Zersetzung des Wassers durch das Ferrohydroxyd oder Ferrocyanat in ähnlicher Weise beschleunigt, wie Platinmetalle die Wasserzersetzung durch Chromoxydulsalze beschleunigen^{*)}. Zwischen beiden Vorgängen besteht aber ein prinzipieller Unterschied insofern, als die Zersetzung des Wassers durch Chromoxydverbindungen nach Zusatz auch nur einer Spur Palladium momentan erfolgt, während die Zersetzung des Wassers durch die Ferroverbindungen unter den gleichen Bedingungen einen erheblichen Zeitaufwand erfordert und deutlich von der Menge des zugefügten Palladiums abhängig ist. Wir sind daher der Ansicht, daß es sich hier nicht um einen eigentlich katalytischen Prozeß handelt, sondern um eine langsam verlaufende Umsetzung, bei der das Palladium sich chemisch aktiv beteiligt. Die durch Ferrohydroxyd bei der Versuchstemperatur allein nicht realisierbare Zersetzung der Wassermoleküle wird ermöglicht durch die gleichzeitige, exotherm verlaufende Entstehung von Palladiumwasserstoff. Die Zersetzung des Wassers sollte dann allerdings ein Ende erreichen, wenn das im Versuch anwesende Palladium mit Wasserstoff gesättigt ist, was bei der geringen Menge des zugefügten Metalls bald eintreten muß. Es scheint indessen wohl möglich zu sein, daß, nachdem das Palladium sich im Verlaufe des Versuchs zunächst mit Wasserstoff gesättigt hat, der so entstandene Palladiumwasserstoff während der langen Versuchsdauer wenigstens partiell wieder in seine Bestandteile dissoziiert, von denen der eine, nämlich der Wasserstoff, mit den Wasserdämpfen aus dem Reaktionsgefäß fortgeführt wird. Das zurückbleibende mit Wasserstoff nun nicht mehr ganz gesättigte Palladium wird dadurch in den Stand gesetzt sein, eine neue Menge Wasserstoff zu binden und dadurch zum Fortschreiten der Reaktion beizutragen. Es würde sich also gewissermaßen hier um eine Gleichgewichtsreaktion handeln. Eigene Versuche zeigten, daß in der Tat ein mit Wasserstoff keineswegs gesättigter Palladiummohr beim Kochen mit Wasser lange Zeit hindurch kontinuierlich Wasserstoff abgibt, bis sein Gehalt an letzterem bis zu einer bestimmten Grenze herabgegangen ist.

^{*)} vergl. das voranstehende Kapitel dieser Abhandlung.

C. Über das Verhalten des Kohlenoxyds zu Wasser bei Gegenwart von Palladium.

Die von E. Baumann⁹⁾ im Jahre 1883 veröffentlichte Beobachtung, daß Kohlenoxyd in Gegenwart von Palladiumwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Luft-Sauerstoff zu Kohlendioxyd oxydiert wird, wurde bald darauf von Moritz Traube¹⁰⁾ durch die Feststellung ergänzt, daß auch Palladium, welches nicht mit Wasserstoff beladen ist, die Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft-Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur vermittelt, und daß Kohlendioxyd aus Kohlenoxyd auch dann entsteht, wenn letzteres mit wasserstoff-freiem Palladium und Wasserstoffhyperoxyd in Berührung ist.

1912 machte dann H. Wieland¹¹⁾ die überraschende und wichtige Entdeckung der sauerstoff-losen Oxydation des Kohlenoxyds: Kohlenoxyd wird durch fein verteiltes Palladium und Wasser selbst bei völligem Ausschluß des Luft-Sauerstoffs langsam in Kohlendioxyd übergeführt. Bei diesem Prozeß erfolgt, wie Wieland feststellte, parallel mit der Entstehung von Kohlendioxyd Bildung von Palladiumwasserstoff. Der vom Kohlenoxyd aufgenommene Sauerstoff entstammt hierbei ebenso wie der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff natürlich dem Wasser. Wieland nimmt für die Interpretation des Versuches bekanntlich an, daß das Kohlenoxyd sich unter dem Einfluß des Palladiums zunächst mit Wasser zu Ameisensäure verbindet, die dann in einer zweiten Phase durch das Edelmetall in bekannter Weise dehydriert, d. h. in Wasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt wird. Er stützt sich bei dieser Annahme vornehmlich darauf, daß er bei seinen Versuchen eine geringe Menge Bariumformiat isolieren konnte. Hierzu wäre zu bemerken, daß kleine Mengen Ameisensäure bei diesen Versuchen sehr wohl durch die von Wieland selbst festgestellte¹²⁾, zu Ameisensäure führende reduzierende Wirkung des Palladiumwasserstoffs auf Kohlendioxyd entstehen können, welche letzteren beiden Verbindungen ja in dem obigen System vorhanden sind.

Die Annahme einer — unseres Wissens sonst noch niemals beobachteten — wasser-anlagernden Wirkung des Palladiums, wie sie hier am Kohlenoxyd in Erscheinung treten soll, schien uns jedenfalls nicht genügend begründet zu sein. Wir haben daher angesichts der Wichtigkeit der Wielandschen Versuche und der aus ihnen zu ziehenden Schlüsse die sauerstoff-lose Verbrennung des Kohlenoxyds mit dem Bestreben von neuem untersucht, den Wielandschen Fundamentalversuch in eine Ausführungsform zu bringen, bei welcher es möglich war, die Ameisensäure, wenn sie wirklich während desselben durch Hydratation des Kohlenoxyds entstehen würde, quantitativ abzufangen und vor der Dehydrierung durch das Palladium zu schützen. Die hierfür einzuhaltenden Bedingungen ergeben sich aus Versuchen, durch die wir feststellten, daß bei einer Versuchsdauer von einigen Stunden Ameisensäure bzw. Formiate in alkalischer Lösung durch Palladiummohr bei gewöhnlicher Temperatur dann nicht dehydriert werden, wenn die Lösung einen genügenden Zusatz von

⁹⁾ H. 5, 244. ¹⁰⁾ B. 16, 123 [1883].

¹¹⁾ B. 45, 679 [1912]. ¹²⁾ B. 45, 684 [1912].

Äthylalkohol erhalten hat¹³⁾. Wir ließen demgemäß das Palladium und Kohlenoxyd nicht wie Wieland mit reinem Wasser reagieren, sondern mit einer alkoholischen Natronlauge von bestimmter Zusammensetzung. Weder das anwesende Alkali noch der Alkohol beeinflussten hierbei in irgendeinem Punkte den Ablauf der sauerstoff-losen Verbrennung des Kohlenoxyds.

Von den zahlreichen, die Beständigkeit der Formiate in alkoholisch-alkalischen Lösungen gegenüber Palladiummohr erweisenden Versuchen seien die folgenden hier angeführt.

Versuch I: In einer Schüttelbirne wurden 2 ccm einer Natriumformiat-Lösung, enthaltend 0.1078 g des Salzes, mit 3 ccm absol. Alkohol und 2 ccm einer 10.7-proz. Natronlauge vermischt und die Flüssigkeit sodann in einer Stickstoff-Atmosphäre 3 Stdn. mit 1.65 g eines nach Wielands Vorschrift dargestellten, pro Gramm 4.7 ccm Wasserstoff enthaltenden Palladiummohrs geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde darauf im Stickstoff-Strom vom Palladium abgesaugt, letzteres sorgfältig ausgewaschen und die Filtrate auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Abdampfückstand wurde in Wasser gelöst und in der Lösung das Formiat nach der Methode von Lieben-Jones¹⁴⁾ durch Titration mit Permanganat bestimmt. Es wurden 32.59 ccm n_{10} -Permanganat verbraucht, was 0.1106 g Natriumformiat entspricht. Das Formiat war also erhalten geblieben. Daß hier scheinbar einige Milligramme Formiat zuviel gefunden wurden, ist in kaum vermeidbaren Versuchsfehlern begründet, hauptsächlich wohl im Hineingelangen von Staub in die Lösungen während des zur Entfernung des Alkohols unerläßlichen Eindampfens derselben. Der Fehler findet sich in der gleichen Größenordnung deshalb bei allen hier mitgeteilten Ameisensäure-Bestimmungen wieder.

Versuch II: Eine wäßrig-alkoholische Natriumformiat-Lösung der gleichen Zusammensetzung wie in Versuch I wurde wiederum nach Zusatz von 2 ccm 10.7-proz. Natronlauge während 3 Stdn. im Stickstoff-Strom mit 1.45 g Palladiummohr geschüttelt, der pro Gramm 11.8 ccm Wasserstoff enthält. Die Verarbeitung des Gemisches war dann die gleiche wie im vorigen Versuch. Bei der Titration der Lösung wurden 32.75 ccm n_{10} -Permanganat verbraucht, was 0.1114 g Natriumformiat entspricht, gegenüber 0.1078 g angewendetem Salz.

Schüttelte man nunmehr ein in wäßrig-alkoholischer Natronlauge ähnlicher Zusammensetzung suspendiertes, mit Wasserstoff angeätztes Präparat von Palladiummohr mit Kohlenoxyd, so wurde wie in den Versuchen Wielands Kohlenoxyd von der Flüssigkeit aufgenommen, und es trat reichliche Carbonatbildung in der Lösung ein (Versuch III und IV). Diese Carbonatbildung hätte aber unter den neuen Versuchsbedingungen zweifellos nicht erfolgen dürfen, wenn tatsächlich Kohlenoxyd unter dem Einfluß des Palladiums sich mit Wasser zu Ameisensäure verbinden würde. Denn die Säure hätte sich dann sogleich in der das Palladium überall benetzenden Lauge zu Formiat lösen müssen und wäre als solches in der alkoholisch-alkalischen Lösung, ebenso wie es bei den Versuchen I und II der Fall war, der dehydrierenden Einwirkung des Palladiums entzogen gewesen. Das bei dem Versuch entstandene Carbonat kann also nicht aus Formiat entstanden sein, sondern nur unmittelbar aus dem Kohlenoxyd.

¹³⁾ Vielleicht übt der Alkohol direkt eine vergiftende, hemmende Wirkung auf den Katalysator, d. h. das Palladium, aus, hinsichtlich dessen zersetzender Einwirkung auf das Formiat. Es ist aber auch möglich, daß bei der Dehydrierung der Formiate durch das Edelmetall die Ionenspaltung der Salze eine Rolle spielt, die durch den Alkoholzusatz eine starke Zurückdrängung erfährt.

¹⁴⁾ Treadwell, Analytische Chemie, 9. Aufl., S. 534—536.

Daß die Aufnahme des letzteren durch die den Palladiummohr suspendiert enthaltende wäßrig-alkoholische Natronlauge von keiner Formiatbildung begleitet ist, daß also eine Anlagerung von Wasser an die Moleküle des Kohlenoxyds unter dem Einfluß des Palladiums nicht erfolgt, zeigte eine besondere Versuchsreihe (Versuche V und VI). Andererseits war die Absorption des Kohlenoxyds bzw. die Carbonatbildung wie in den Versuchen Wielands verknüpft mit einer Vermehrung des Wasserstoffgehalts im Palladiummohr (Versuch VII).

Um die Versuche noch beweiskräftiger zu gestalten, wurde der wäßrig-alkoholischen Lauge vor dem Schütteln mit Palladium und Kohlenoxyd eine abgewogene Menge Natriumformiat im Betrage von einigen Zentigrammen zugefügt. Nach Absorption von 27 bzw. 20 ccm Kohlenoxyd (Versuch VIII und IX) fand sich dann an Formiat in der Lösung nur gerade so viel wieder, als man ihr vorher zugesetzt hatte. Vermehrt hatte sich infolge der sauerstoff-losen Verbrennung des Kohlenoxyds dagegen wieder der Carbonatgehalt der Lösung und der Wasserstoffgehalt des Palladiums. Auch diese oft wiederholten Versuche sprechen eindeutig für einen direkten Übergang von Kohlenoxyd in Kohlensäure und gegen die Zwischenbildung von Ameisensäure bei diesem Prozeß. Letztere hätte sich sonst als Formiat in gleicher Weise am Schlusse des Versuchs in der Lösung wiederfinden müssen wie das vor Beginn des Versuchs der Flüssigkeit zugefügte Salz. Die Frage, ob die sauerstoff-lose Verbrennung des Kohlenoxyds den Weg über die Ameisensäure nehmen, d. h. ob sie als ein Dehydrierungsvorgang angesehen werden muß, dürfte hiermit in negativem Sinne entschieden sein.

Bei der die quantitativen Verhältnisse möglichst berücksichtigenden Durcharbeitung unserer Versuche zeigte es sich, daß einerseits das Palladium immer mehr Wasserstoff aufnahm und daß andererseits an Carbonat immer weniger entstand, als der Menge des absorbierten Kohlenoxyds entsprochen hätte. Diese scheinbaren Unstimmigkeiten sind auf folgende Umstände zurückzuführen.

1. Das Mehr an Wasserstoff im Palladium rührt daher, daß nach Wieland Palladium bei Luftabschluß eine allerdings äußerst langsam verlaufende Einwirkung auf Alkohol ausübt, in Verlauf welcher vom Palladium Wasserstoff¹⁵⁾ aufgenommen wird und etwas Aldehyd entsteht, die aber, wie wir feststellten (Versuch VII, VIII und IX) nie zur Bildung nachweisbarer Mengen Kohlensäure führt. Wir haben diese auf die Gegenwart von Alkohol zurückzuführende Nebenreaktion bei unseren Versuchen in der Weise berücksichtigt, daß wir in den Versuchen VII, VIII und IX zu jedem Hauptversuch unter Verwendung des gleichen Palladium-Präparates einen Parallelversuch ausführten, in welchem eine bestimmte Menge des Mohrs mit der gleichen Menge einer gleich zusammengesetzten alkoholisch-wäßrigen Lauge in einer Stickstoff-Atmosphäre geschüttelt wurde, wie im Hauptversuch in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd. Die in den Parallelversuchen beobachtete Zunahme des Wasserstoffgehaltes am Palladium konnte dann zur annähernden Feststellung derjenigen Mengen Wasserstoff dienen,

¹⁵⁾ In einem Versuche Wielands nahmen z. B. 0.47 g Palladiummohr während 14-stdg. Schüttelns bei Luftabschluß mit Alkohol 11.2 ccm Wasserstoff auf, unter gleichzeitiger Aldehyd-Bildung. B. 45, 493 [1912].

die im Hauptversuch am Palladium ohne Zusammenhang mit der sauerstoff-losen Oxydation des Kohlenoxyds entstanden waren. Eine Vermehrung des Carbonatgehaltes der Lauge fand, wie nochmals hervorgehoben sei, bei diesen Parallelversuchen niemals statt.

2. Die Tatsache, daß an Kohlensäure in den Versuchen immer weniger gefunden wurde, als nach dem zur Absorption gelangenden Kohlenoxyd-Volumen zu erwarten gewesen wäre, findet ihre Erklärung in der Feststellung Harbecks und Lunges¹⁶⁾, daß Palladium als Mohr erhebliche Mengen Kohlenoxyd — ca. 30 Volumina — absorbiert und zwar auch dann, wenn er vorher bereits Wasserstoff aufgenommen hatte. Aus den Angaben der Autoren geht nicht hervor, ob bei ihren Versuchen die Feuchtigkeit ausgeschlossen war oder nicht. Wir haben deshalb die Versuche unter Anwendung feuchten Palladiummohrs und feuchter Gase — also unter Bedingungen, wie sie vornehmlich für die hier zur Diskussion stehende Frage in Betracht kommen — wiederholt und fanden die Versuchsergebnisse Harbecks und Lunges auch für diese Versuchsanordnung bestätigt. Über feuchten wasserstoff-haltigen Palladiummohr wurde Kohlenoxyd geleitet, das letztere dann durch feuchten Stickstoff verdrängt und das Palladium dann in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeglüht. Das erhaltene Gasgemisch enthielt der Analyse nach neben Stickstoff und Wasserstoff auch Kohlenoxyd, und zwar in Mengen von 3—6 ccm pro Gramm Palladium (Versuche XIa, b und c). Diese Versuche scheinen darauf hinzuweisen, daß bei der zwischen Palladium, Wasser und Kohlenoxyd sich abspielenden Reaktion, d. h. bei der sauerstoff-losen Oxydation des letzteren, das Kohlenoxyd, ehe es sich oxydiert, vom Palladium aufgenommen wird, und zwar offenbar sehr rasch im Verhältnis zu seiner darauffolgenden Oxydation zu Kohlensäure. Wenn also die diesbezüglichen Versuche, wie es bei den unsrigen stets der Fall war, nach 1—2 Stdn. abgebrochen werden, so muß das Palladium immer eine erhebliche Menge Kohlenoxyd enthalten, die der Oxydation noch nicht anheimgefallen ist. Es wird unter diesen Bedingungen also niemals diejenige Menge Kohlendioxyd erhalten werden können, die dem Volumen des aus dem Gasraum verschwundenen Kohlenoxyds äquivalent ist¹⁷⁾. Beim Ausglühen eines solchen Kohlenoxyd

¹⁶⁾ Z. a. Ch. **16**, 50 [1898]. — Nach Mond, Ramsay und Shields (Ph. Ch. **25**, 668 [1898]) dürfte die Aufnahmefähigkeit der Platinmetalle für Kohlenoxyd noch größer sein, als sie sich aus den Versuchen Harbecks und Lunges ergibt. Hierfür sprechen auch unsere weiterhin beschriebenen Versuche.

¹⁷⁾ Es geht dies z. B. auch aus dem unter Nr. X mitgeteilten Versuch hervor, bei dem von der Verwendung alkoholischer Natronlauge abgesehen wurde, und bei dem man Kohlenoxyd mit wäßriger Lauge und Palladium reagieren ließ.

Wenn, wie bei unseren Versuchen, die sauerstoff-lose Verbrennung des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Laugen vor sich geht, welche die entstehende Kohlensäure aufnehmen, ergibt sich die Menge des verbrauchten Kohlenoxyds direkt aus der Verminderung des Gasvolumens. Bei Versuchen, bei welchen, wie bei denen Wielands, nur reines Wasser verwendet wird, ist eine genaue Bestimmung des bei der Reaktion aus dem Gasraum verschwindenden Kohlenoxyds dagegen schwieriger. Aus der Verminderung des Gasvolumens geht der Verbrauch an Kohlenoxyd jedenfalls dann nicht hervor, wenn wie im ersten der von Wieland mitgeteilten Versuche (B. **45**, 682 [1912]) nur 4 ccm Wasser im Schüttelgefäß enthalten sind. Denn an Stelle des oxydierten Kohlenoxyds tritt das gleiche Volumen Kohlendioxyd — im Wielandschen Versuche.

und Wasserstoff enthaltenden, feuchten Palladiummohrs wird man aber andererseits auch nicht die gesamte Menge des Kohlenoxyds wieder als Gas zurückgewinnen können. Denn ein gewisser — von vornherein nicht bestimmbarer — Teil des Kohlenoxyds wird sich immer mit dem Wasserdampf nach der Gleichung: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ umsetzen, gemäß den Versuchen Maquennes¹⁸⁾, nach welchen diese Einwirkung des Kohlenoxyds auf Wasser schon bei 150° sich vollzieht, sobald Palladium anwesend ist. Die gleiche Umsetzung mußte natürlich auch bis zu einem gewissen Maße erfolgen, als in den Versuchen VII, VIII und IX das zur Bestimmung des aufgenommenen Wasserstoffs und Kohlenoxyds dienende Erhitzen des Palladiummohrs in einer Atmosphäre feuchten Kohlendioxyds vorgenommen wurde¹⁹⁾. Die in diesem Falle sich vollziehende partielle Umsetzung des vom Palladium abgegebenen Kohlenoxyds mit Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff ist eine weitere Quelle für das Mehr an Wasserstoff, das sich bei unseren Versuchen stets ergab.

Versuch III: 2.2 g eines schwach mit Wasserstoff angeätzten Palladiums wurden mit 2 ccm einer Natronlauge von bekannter Zusammensetzung und 3 ccm Äthylalkohol in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre $1\frac{3}{4}$ Stdn. geschüttelt, wobei 27.6 ccm²⁰⁾ CO zur Ab-

22 ccm —, das sich in der geringen Wassermenge nur teilweise lösen kann. Die Versuche Wielands geben deshalb kein klares Bild von dem Verhältnis entstandener Kohlensäure zu dem aus dem Gasraum verschwundenen Kohlenoxyd.

Die von der Theorie geforderte völlige Gleichheit des während eines Versuches aus dem Gasraum verschwundenen Kohlenoxyd-Volumens mit dem vom Palladium in der gleichen Zeit absorbierten Gasvolumen — letzteres aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehend — wird in praxi übrigens kaum jemals erzielt werden. Denn es wird, von anderen möglichen Versuchsfehlern abgesehen, selten vorkommen, daß der für den eigentlichen Versuch verwendete Teil eines Palladiummohrs ganz genau den gleichen Wasserstoffgehalt besitzt wie die Probe, die im Vorversuch zur Bestimmung des letzteren gedient hatte. Dies wäre aber gerade die Voraussetzung dafür, daß die Versuche die von der Theorie geforderte Gleichheit jener Volumina ergeben müßten.

¹⁸⁾ Bl. [2] 39, 308 [1883].

¹⁹⁾ Wieland fand — offenbar unter anderen Versuchsbedingungen arbeitend als wir —, daß beim Ausglühen von Palladiumwasserstoff in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd durch Reduktion des letzteren erhebliche Mengen Kohlenoxyd entstanden. Beim Erhitzen von feuchtem Palladiumwasserstoff in feuchtem Kohlendioxyd haben wir in zahlreichen Versuchen eine solche Reduktion nie beobachten können und halten uns daher für berechtigt, das Auftreten von Kohlenoxyd bei dem unter denselben Bedingungen vorgenommenen Erhitzen der in den obigen Versuchen verwendeten Palladiummohe darauf zurückzuführen, daß gemäß den Versuchen Harbecks und Lunges und unseren hier beschriebenen eigenen Versuchen das Kohlenoxyd als solches am Palladium absorbiert war und beim Erhitzen des Metalles wieder frei wurde. Die unter Nr. XI mitgeteilten Versuche sind in dieser Beziehung besonders beweiskräftig. In ihnen wurden wasserstoff-haltige Palladiummohe in Gegenwart von Feuchtigkeit mit Kohlenoxyd behandelt und dieselben dann nicht im Kohlensäure-Strom, sondern in einem Stickstoff-Strom ausgeglüht. Hierbei ist eine Entstehung nachweisbarer Mengen von Kohlenoxyd durch Reduktion von Kohlendioxyd ausgeschlossen. Die geringen Mengen von Kohlendioxyd, die während der meist kurzen Dauer der Versuche durch sauerstoff-lose Verbrennung des Kohlenoxyds sich bilden können, kommen für die Entstehung der beträchtlichen, beim Ausglühen des Palladiummohrs erhaltenen Kohlenoxydmengen nicht in Betracht.

²⁰⁾ Die Gasvolumina sind der besseren Vergleichbarkeit wegen hier immer auf Normalbedingungen umgerechnet.

sorption gelangten²¹⁾. Das Palladium wurde nun in einer von CO₂ freien Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit zur Feststellung ihres Kohlensäure-Gehaltes nach Zusatz von BaCl₂ mit n_{10} -HCl bei Gegenwart von Phenol-phthalein als Indicator titriert. Während 2 ccm der Lauge vor dem Versuche unter den gleichen Bedingungen bis zum Farbenumschlag 37.85 ccm n_{10} -HCl verbraucht hatten, verbrauchte die 2 ccm der gleichen Lauge enthaltende Versuchsflüssigkeit nach Beendigung des Versuches nur 22.50 ccm, d. h. 15.35 ccm weniger. Hieraus berechnet sich, daß während des Versuches 0.0338 g CO₂ entstanden und von der Lauge aufgenommen worden waren²²⁾.

Versuch IV: 2.1 g Palladiummohr, der pro Gramm 16 ccm H enthielt, wurde mit 3 ccm Alkohol, 2 ccm Wasser und 2 ccm Natronlauge von bekannter Zusammensetzung 3 Stdn. mit Kohlenoxyd geschüttelt, wobei 16 ccm des letzteren absorbiert wurden. Weitere Verarbeitung wie in Versuch III. 2 ccm der verwendeten Lauge verbrauchten vor dem Versuch 51.52 ccm, nach dem Versuch 42.62 ccm n_{10} -HCl. Es waren also während des Versuches 0.0196 g CO₂ entstanden.

Versuch V: 1.0 g Palladiummohr, der pro Gramm 12 ccm H enthielt, wurde mit einer Mischung von 3 ccm Alkohol, 2 ccm Wasser und 2 ccm 10.7-proz. NaOH während einer Stunde in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd geschüttelt, wobei 13.2 ccm des Gases zur Absorption gelangten. Das Palladium wurde abfiltriert und ausgewaschen und das Filtrat zur Entfernung des Alkohols zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde darauf mit Wasser aufgenommen und $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit zur Ermittlung eines etwaigen Ameisensäure-Gehaltes mit n_{10} -KMnO₄ titriert. Es wurden 1.07 ccm des letzteren verbraucht, was 0.0024 g Ameisensäure entsprechen würde. In Wirklichkeit war aber überhaupt keine Ameisensäure entstanden. Denn das übrig gebliebene Viertel der obigen Flüssigkeit wurde, nachdem es sehr sorgfältig mit Schwefelsäure neutralisiert worden war, auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit Silbernitrat längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Da eine Abscheidung von Silber hierbei nicht erfolgte, war die Lösung sicher frei von Formiat. Wenn sie dennoch eine geringe Menge Permanganat verbrauchte, so ist dies auf die oben erwähnten unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen.

Versuch VI: 1.12 g eines Palladiummohrs, der pro Gramm 10.1 ccm H enthielt, wurde während 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit einer alkohol-haltigen Natronlauge gleicher Zusammensetzung wie diejenige des Versuchs V in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre geschüttelt. Hierbei wurden 19.3 ccm Kohlenoxyd absorbiert. Die Flüssigkeit wurde nach sorgfältigem Neutralisieren eingedampft und längere Zeit mit Silbernitrat erhitzt, wobei keine Abscheidung von Silber eintrat. Die Flüssigkeit war demnach frei von Ameisensäure.

Versuch VII: Der angewendete Palladiummohr enthielt pro Gramm 10.0 ccm Wasserstoff.

a) Hauptversuch: 1.2 g des Mohres wurden in einer mit CO angefüllten Schüttelbirne mit einer Flüssigkeit zusammengebracht, die durch Mischen von 2 ccm einer 7.8-proz. wäßrigen Natronlauge und 3 ccm Äthylalkohol erhalten worden war. Die mit Kohlenoxyd gefüllte Birne stand mit einem einen Vorrat an Kohlenoxyd enthaltenden Hempelschen Bürettenpaar während des Versuches in dauernder Verbindung. Nachdem sich das Niveau in der Bürette eingestellt hatte, wurde mit dem Schütteln begonnen. Nach Verlauf von 50 Min. waren, wie das Steigen des Niveaus anzeigte, 17.9 ccm Kohlenoxyd zur Absorption gelangt. Der Palladiummohr wurde darauf, ohne daß er mit der Luft in Berührung kam, in einem Strom von kohlensäure-freiem Stickstoff abfiltriert und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Die Filtrate wurden darauf zur Ermittlung ihres Kohlensäure-Gehaltes nach Zusatz von Bariumchlorid mit n_{10} -Salzsäure unter Zusatz von Phenol-phthalein titriert. Während 2 ccm derselben Lauge vor dem Versuch 37.85 ccm n_{10} -HCl verbraucht hatten, verbrauchte die 2 ccm der gleichen Lauge enthaltende

²¹⁾ Die Versuchsanordnung, die sich im übrigen eng an diejenige Wielands anschließt, ist bei Versuch VII näher beschrieben.

²²⁾ Daß unter den Versuchsbedingungen nicht etwa Natriumverbindungen vom Palladiummohr zurückgehalten werden, wurde besonders festgestellt.

Versuchsflüssigkeit jetzt nur 29.83 ccm bis zum Farbenumschlag. Daraus ergibt sich, daß während des Versuches 0.0176 g CO_2 entstanden waren. Wäre das aufgenommene Kohlenoxyd vollständig oxydiert worden, so hätten 0.0354 g CO_2 entstehen müssen. Das auf dem Filter verbliebene Palladium wurde möglichst vollständig als feuchte Paste in ein Quarzrohr gebracht, das einerseits mit einem Kippischen Kohlensäure-Entwicklungsapparat, andererseits mit einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer in Verbindung stand. Nachdem die Apparatur mit nicht getrocknetem Kohlendioxyd gefüllt war, wurde das Palladium erhitzt und die abgegebenen Gase durch Kohlensäure in das Azotometer getrieben. Erhalten wurden 37.2 ccm kohlenoxydhaltiger Wasserstoff, von denen 25.8 ccm während des Versuches aufgenommen worden waren. Die Menge des für den Versuch verwendeten Palladiums ergab die Wägung des beim Ausglühen zurückgebliebenen Metalls, zu der noch die Menge des auf dem Filter verbliebenen Metalls hinzugerechnet werden mußte.

b) Parallelversuch: 0.9 g des Mohrs wurden mit einem gleichen Flüssigkeitsgemisch wie im Hauptversuch in einer Stickstoff-Atmosphäre gleichfalls 50 Min. geschüttelt. Die Lauge verbrauchte dann nach Zusatz von Bariumchlorid 37.8 ccm n_{10} -HCl, sie hatte ihren Gehalt an CO_2 während des Versuches also nicht vermehrt. Das Palladium lieferte beim Ausglühen 16.6 ccm Wasserstoff, von denen 7.6 ccm während des Versuches infolge der Oxydation des Alkohols entstanden waren. Hieraus berechnet sich, daß im Hauptversuch etwa 10 ccm Wasserstoff außer Zusammenhang mit der sauerstoff-losen Verbrennung des Kohlenoxyds vom Palladium aufgenommen worden waren.

Versuch VIII: Der Palladiummohr enthielt pro Gramm 3.4 ccm H.

a) Hauptversuch: Versuchsanordnung wie in Versuch VII, angewendet 1.8 g Pd. Die Flüssigkeit in der Schüttelbirne war durch Mischen von 3 ccm Äthylalkohol, 2 ccm wäßriger Natriumformiat-Lösung, enthaltend 0.0540 g Salz, und 2 ccm einer 10.7-proz. wäßrigen Natronlauge von bekanntem Carbonatgehalt hergestellt worden. Dauer des Schüttelns 1 Stde., Volumen des absorbierten CO 27.0 ccm. Die nach Abfiltrieren und Auswaschen des Palladiums erhaltene Flüssigkeit ergab mit Bariumchlorid eine Fällung von Bariumcarbonat im Gewicht von 0.1789 g. 0.1641 g des Niederschlages verdankten der durch Oxydation des Kohlenoxyds gebildeten Kohlensäure ihre Entstehung der Rest, nämlich 0.0148 g, dem ursprünglichen Carbonatgehalt der Lauge. 0.1641 g BaCO_3 entsprechen 0.0366 g CO_2 . Den während des Versuches aus dem Gasraum verschwundenen 27 ccm CO hätten aber 0.0534 g CO_2 entsprochen, wenn die ganze Menge des Kohlenoxyds wirklich oxydiert worden wäre. Das Filtrat vom Bariumcarbonat wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in der Lösung das Formiat nach Lieben-Jones bestimmt. Seine Menge ergab sich zu 0.0560 g, d. h. innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler als unverändert gegenüber der Menge, die angewendet worden war. Beim Erhitzen des Palladiummohrs im Kohlensäure-Strom wurden 53.7 ccm kohlenoxydhaltiger Wasserstoff erhalten, von denen 47.5 ccm während des Versuches vom Palladium aufgenommen waren. Der Kohlenoxydgehalt des Wasserstoffs betrug 6 %.

b) Parallelversuch: Zur Ergänzung bzw. Korrektur des Hauptversuchs wurden 1.2 g des gleichen Palladiummohrs mit 2 ccm Wasser, 3 ccm Äthylalkohol und 2 ccm der gleichen Lauge wie oben eine Stunde in einer Stickstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die vom Palladium getrennte Flüssigkeit ergab einen Niederschlag von Bariumcarbonat im Gewicht von 0.0167 g. Berücksichtigt man den bekannten Carbonatgehalt der Lauge, so ergab sich, daß nur 0.0019 g BaCO_3 auf Rechnung etwa während des Versuches entstandener Kohlensäure zu setzen sind. Die Menge ist so gering, daß sie offenbar nur durch Versuchsfehler bedingt erscheint und jedenfalls gegenüber den im Hauptversuch erhaltenen 0.1642 g BaCO_3 nicht in Betracht kommt. Das Ausglühen des Palladiummohrs ergab 14.6 ccm H, von denen 10.5 ccm während des Versuches infolge der Oxydation des Alkohols entstanden und vom Palladium aufgenommen worden waren. Hieraus berechnet sich, daß im Hauptversuch etwa 15 ccm H ohne Zusammenhang mit der Oxydation des Kohlenoxyds vom Palladium aufgenommen waren.

Versuch IX: Der verwandte Palladiumrohr enthielt pro Gramm 8 ccm H.

a) Hauptversuch: Apparatur und Zusammensetzung der wäßrig-alkoholisch-alkalischen Formiatlösung war die gleiche wie in Versuch VIII. Angewandt 1,7 g Pd. Die Flüssigkeit nahm bei 1-stdg. Schütteln 20,8 ccm CO auf. Die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Palladiums erhaltene Flüssigkeit wurde halbiert und die eine Hälfte mit Bariumchlorid gefällt. Nach Abzug der Menge Bariumcarbonat, die auf Rechnung der in der Lauge vor dem Versuch enthaltenen Kohlensäure zu setzen ist, wurden 0,0667 g BaCO₃ erhalten, was für die ganze Flüssigkeit 0,1334 g BaCO₃ ausmacht. Dieser Menge entsprechen 0,0297 g CO₂, während das absorbierte Kohlenoxyd bei vollständiger Oxydation 0,0409 g CO₂ hätte liefern müssen. Die zweite Hälfte der Flüssigkeit verbrauchte nach Entfernung des Alkohols bei der Titration 8,51 ccm $n_{/10}$ -KMnO₄, entsprechend einem Gehalt von 0,0286 g Natriumformiat. Für die ganze Flüssigkeit ergibt das eine Menge von 0,0572 g Formiat, also innerhalb der Fehlergrenzen die angewandte Menge. Das Palladium entwickelte beim Ausglühen 39,0 ccm kohlenoxyd-haltigen Wasserstoff, von denen 25,4 ccm während des Versuchs aufgenommen worden waren. Der Kohlenoxydgehalt des Wasserstoffs betrug 6 %.

b) Parallelversuch: Angewendet 1,05 g Palladium, die in einer Stickstoff-Atmosphäre mit einer Mischung von 2 ccm 10,7-proz. Natronlauge, 2 ccm Wasser und 3 ccm Alkohol 1 Stde. geschüttelt wurden. Das Filtrat vom Palladium ergab 0,0169 g BaCO₃, während die gleiche Menge Lauge vor dem Versuch 0,0148 g BaCO₃ geliefert hatte. Eine in Betracht kommende Erhöhung des Kohlensäure-Gehaltes war also während des Versuches nicht eingetreten. Das Palladium ergab beim Ausglühen 10,2 ccm reinen Wasserstoff, von denen 2 ccm während des Versuches aufgenommen worden waren. Im Hauptversuch waren also etwa 3,4 ccm H durch Einwirkung des Palladiums auf Alkohol entstanden.

Versuch X: 2 g eines Palladiumrohres, der pro Gramm 7,6 ccm H enthielt, wurden mit einer Mischung von 2 ccm 10,7-proz. Natronlauge und 4 ccm Wasser — also ohne Alkoholzusatz — 5 Stdn. in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre geschüttelt, wobei 30,8 ccm CO aus dem Gasraum verschwanden. Der Kohlensäuregehalt der Lauge hatte sich hierbei, wie die Fällung mit Bariumchlorid ergab, um 0,0349 g vermehrt, während die absorbierte Menge Kohlenoxyd bei vollständiger Oxydation 0,0609 g CO₂ hätte liefern müssen. Das Palladium lieferte beim Erhitzen 41,4 ccm kohlenoxyd-haltigen Wasserstoff, von denen 26,2 ccm während des Versuchs aufgenommen worden waren. Der Gehalt an Kohlenoxyd im Wasserstoff betrug 17 %.

Versuch XIa: Über 1,0 g nassen, wasserstoff-haltigen Palladiumrohr, der sich in einem Quarzrohr befand, wurde 15 Min. feuchtes Kohlenoxyd geleitet und das Kohlenoxyd dann durch feuchten Stickstoff verdrängt. Nachdem man sich durch eine gasanalytische Bestimmung überzeugt hatte, daß die Apparatur gasförmiges Kohlenoxyd nicht mehr enthielt, wurde das Palladium ausgeglüht und die abgegebenen Gase durch einen Stickstoff-Strom in eine Meßröhre übergetrieben. Es wurden 76,0 ccm eines Gasgemisches erhalten, das sich als sauerstoff-frei erwies. Die analytische Prüfung ergab die Anwesenheit von 6,7 ccm CO und 27,0 ccm H in dem Gasgemisch, dessen Rest aus Stickstoff bestand.

Versuch XIb: In einem zweiten Versuche wurde über nassen, wasserstoff-haltigen Palladiumrohr (1,0 g) nur 4 Min. Kohlenoxyd geleitet und der Versuch dann wie der vorige zu Ende geführt. Das erhaltene Gasgemisch (78,7 ccm) war frei von Sauerstoff und enthielt 3,2 ccm CO und 39,7 ccm H.

Versuch XIc: Es wurde über 2,0 g luft-trocknen, wasserstoff-haltigen Palladiumrohr 20 Min. feuchtes Kohlenoxyd und dann feuchter Stickstoff geleitet. Nachdem durch eine Prüfung die Abwesenheit von gasförmigem Kohlenoxyd in der Apparatur festgestellt worden war, wurde das Palladium ausgeglüht. Das Volumen des erhaltenen, von Sauerstoff freien Gasgemisches betrug 74,8 ccm, in denen 10,4 ccm CO und 15,9 ccm H enthalten waren.

Wenn die vorstehend mitgeteilten Versuche ergeben, daß die sauerstofflose Verbrennung des Kohlenoxyds nicht den Weg über die Ameisensäure einschlägt, so bleibt zu ihrer Deutung nur die Annahme übrig, daß die Oxydation des Kohlenoxyds auf demselben Wege erfolgt wie die im vorigen Kapitel dieser Arbeit beschriebene, bei Gegenwart von Palladium und Wasser vor sich gehende sauerstofflose Oxydation des Ferrohydroxyds und Ferrocyanats: nämlich durch Wasserzersetzung. Während Kohlenoxyd für sich erst bei etwa 400° das Wasser zerlegt, tritt in dem Wielandschen Versuch bei Gegenwart von Palladium diese Zerlegung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar in gekoppelter Reaktion mit der Entstehung des Palladiumwasserstoffs²³⁾. Auch die vorhin erwähnten Versuche Maquennes sind in gleicher Weise zu deuten. Auf die Möglichkeit solcher auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, aber bei Gegenwart von Palladium eintretenden Oxydationen, bei denen dann Palladiumwasserstoff entstehen muß, hat schon Moritz Traube²⁴⁾ hingewiesen, indem er ausführte, daß, wie in gewissen Fällen die Wassermoleküle durch den gleichzeitigen Angriff des Luft-Sauerstoffs und eines sich oxydierenden Körpers gespalten werden, dieselbe Spaltung eintreten könne auch bei gleichzeitiger Einwirkung des Palladiums und des oxydablen Körpers auf Wasser. Er sagt: „Auch in anderen Fällen spielt das Palladium dieselbe Rolle wie das Sauerstoff-Molekül. Bringt man bei Ausschluß der Luft Zink, Palladium und Wasser zusammen, so wird das letztere nach meinen Beobachtungen ebenfalls in Hydroxyl und Wasserstoff zerlegt. $Zn + 2 H_2O + 4 Pd = Zn(OH)_2 + Pd_4H_2$. Das Zink erleidet sonach bei Gegenwart von Palladium dieselbe langsame Verbrennung, wie bei Gegenwart des molekularen Sauerstoffs.“

Wie verhält es sich nun mit den obigen Versuchen Baumanns und M. Traubes, welche die Oxydation des Kohlenoxyds durch Sauerstoff oder Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von Palladium oder Palladiumwasserstoff betreffen? Da Palladiumwasserstoff durch Luft-Sauerstoff bald in Palladium übergeführt wird und andererseits Palladium aus Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff entwickelt, so begründen die drei Versuche die eine Tatsache, daß nämlich Kohlenoxyd in Gegenwart von Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Luft-Sauerstoff oxydiert wird.

Muß man nun annehmen, daß diese Oxydation nach dem gleichen Schema verläuft wie die sauerstofflose Oxydation des Kohlenoxyds, d. h. unter Wasserzersetzung in der Weise, daß der Sauerstoff nur dazu dient, um den primär entstehenden Palladiumwasserstoff unter Bildung von Wasser wieder in Palladium überzuführen, welches letzteres dann wieder in Reaktion treten kann? Wir glauben nicht, daß dies der Fall ist, und zwar schon deshalb nicht, weil die Oxydation des Kohlenoxyds durch freien Sauerstoff bei Gegenwart von Palladium sehr viel rascher verläuft als seine sauerstofflose Verbrennung in dem Wielandschen Versuch. Die Sachlage ist eine ähnliche wie bei den Reaktionen, über die Manchot und Gall kürzlich be-

²³⁾ Diese Auffassung des Reaktionsverlaufes, zu der schon seine eigenen Versuche zwingend hinführten, wird von Wieland ausdrücklich abgelehnt mit der oben angeführten Begründung, deren Widerlegung unsere hier mitgeteilten Versuche galten.

²⁴⁾ B. 22, 1561 (Anm.) [1889].

richteten²⁵⁾. Manchot und Gall fanden, daß Anthrahydrochinon und Indigweiß in alkalischer Lösung durch Platinmohr so gut wie gar nicht oxydiert bzw. dehydriert werden, während andererseits diese Lösungen einer sehr raschen Oxydation durch Luft-Sauerstoff unterliegen. Mit Recht meinen Manchot und Gall, es wäre nicht anzunehmen, daß, wenn jene Lösungen bei Gegenwart des Fermentes (Platinmohr) mit Luft-Sauerstoff in Berührung kommen, dann die Oxydation den Weg einer Dehydrierung durch das Ferment nimmt; vielmehr wird zweifellos der viel schnellere Weg der direkten Oxydation eingeschlagen werden. Diese Beweisführung ist schlagend und scheint uns auch für den hier zur Diskussion stehenden Fall des Kohlenoxyds anwendbar zu sein. Gewiß vermag Kohlenoxyd bei Gegenwart von Palladium und Wasser sich langsam sauerstofflos zu Kohlendioxyd zu oxydieren. Neben dieser sauerstofflosen Oxydation ist das Kohlenoxyd aber auch der sehr viel schneller verlaufenden Oxydation durch Luft-Sauerstoff zugänglich, sofern die Moleküle des Sauerstoffs durch anwesendes Palladium aktiviert werden. Die Annahme einer solchen Sauerstoff-Aktivierung durch das Edelmetall ist allerdings hier wie in anderen ähnlichen Fällen nicht zu umgehen. Nicht zulässig ist dagegen auch hier die Annahme, daß die Oxydation den Weg über die Ameisensäure nimmt. Denn daß das Palladium eine wasser-anlagernde Wirkung auf Kohlenoxyd nicht ausübt, zeigen unsere oben mitgeteilten Versuche.

D. Über die Autoxydation aliphatischer, Kupfer in komplexer Bindung enthaltender Amino- und Polyhydroxylverbindungen.

(Nach Versuchen von P. Baumgarten.)

Die Auflösungen des Kupferhydroxyds in den wäßrigen Lösungen des Ammoniaks, der Amine und der aliphatischen Amino-säuren besitzen, wie frühere Untersuchungen zeigten²⁶⁾, die Fähigkeit, Luft-Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen, eine Fähigkeit, die auch den mit Hilfe von fixen Alkalien und aliphatischen Polyhydroxylverbindungen herstellbaren Kupferoxyd-Lösungen zukommt. Der aufgenommene Sauerstoff bewirkt hierbei eine mehr oder weniger tiefgreifende Oxydation der in Lösung befindlichen Verbindungen.

Da weder Ammoniak, Amine und aliphatische Amino-säuren noch aliphatische Polyhydroxylverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur autoxydabel sind, so ergibt sich abseits jeder Hypothese der Schluß, daß die Moleküle aller dieser Verbindungen die Fähigkeit zur Autoxydation erlangen, sobald sie Kupfer bzw. Kupferoxyd in komplexer Bindung in sich aufnehmen²⁷⁾. Das Zustandekommen einer Autoxydation bei diesen Kupfer-Komplexverbindungen ist ferner noch an die Bedingung geknüpft, daß in ihren Lösungen eine gewisse Hydroxyl-ionen-Konzentration vorhanden ist²⁸⁾, welche aber für sich allein, d. h. ohne gleichzeitige Gegenwart von Kupfer auch nicht genügt, um unter sonst gleichen Versuchsbe-

²⁵⁾ B. 58, 486 [1925].

²⁶⁾ O. Loew, J. pr. [2] 18, 289 [1878]; W. Traube, B. 43, 763 [1910], 44, 3141 [1911].

²⁷⁾ Diese Tatsache hat vielleicht auch ein gewisses physiologisch-chemisches Interesse im Hinblick darauf, daß das Blut gewisser Seetiere Kupfer enthält, und zwar ohne Zweifel ebenfalls in organischen Verbindungen komplex gebundenes Kupfer.

²⁸⁾ B. 43, 769 [1910].

dingungen eine Oxydation der Amino- und Hydroxylverbindungen durch Luft-Sauerstoff herbeizuführen.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich jetzt ergeben, daß bei der Oxydation der komplexen Kupferverbindungen der molekulare Sauerstoff durch gebundenen Sauerstoff — sofern es sich nicht um denjenigen der stärksten Oxydationsmittel handelt — nicht ersetzt werden kann. Bringt man z. B. eine ammoniakalische Kupferoxydlösung, in welcher beim Stehen an der Luft bekanntlich alsbald Nitrit-Bildung eintritt, unter Luftabschluß mit Chlorat-, Chromat- oder Nitratlösungen zusammen, so findet auch bei Temperaturen von 36—40° eine Nitrit-Bildung nicht statt. Es ist ferner charakteristisch, daß bei den Autoxydationen der Kupfer-Komplexverbindungen niemals ein Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beobachtet wurde, woraus man schließen muß, daß es sich bei der Autoxydation dieser Verbindungen um einen Prozeß handelt, der sich prinzipiell von demjenigen der Autoxydation des Zinks und ähnlicher Metalle sowie von demjenigen zahlreicher organischer Verbindungen unterscheidet, bei denen allen gleichzeitig Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bzw. diese Verbindung liefernden Peroxyden erfolgt.

Es schien uns noch die Feststellung von Interesse zu sein, ob zum Zustandekommen der Autoxydation bei den Kupfer-Komplexverbindungen die Gegenwart gerade fixer Alkalien oder der Erdalkalihydroxyde unentbehrlich sei, oder ob als Hydroxyl-Ionen liefernde Verbindungen auch organische Ammoniumbasen fungieren könnten. Wir führten diesbezügliche Oxydationsversuche unter Verwendung von Tetraäthylammoniumhydroxyd als Alkali zunächst mit Glycerin- und Mannit-Lösungen aus, nachdem festgestellt worden war, daß wäßrige Glycerin- und Mannit-Lösungen, denen man das Ammoniumhydroxyd zugefügt hat, Kupferhydroxyd in ähnlicher Weise aufnehmen, wie es bei natron-alkalischen Glycerin- bzw. Mannit-Lösungen der Fall ist.

Versuch I: 1 g Glycerin wurde mit 10 ccm einer von Kohlensäure befreiten 10-proz. Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung vermischt, in der Flüssigkeit 0.1 g Kupferhydroxyd aufgelöst und dieselbe dann bei einer Temperatur von 30—35° während 8 Stdn. in einer Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt. Der Verbrauch an Sauerstoff konnte in einer mit dem Schüttelgefäß verbundenen, einen Vorrat von Sauerstoff enthaltenden Hempel'schen Bürette abgelesen werden. Es wurden 38.9 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm) absorbiert. Die darauffolgende Prüfung der Lösung auf Vorhandensein von Kohlensäure und Oxalsäure verlief negativ. Als einziges faßbares Oxydationsprodukt war Ameisensäure entstanden, die aus der angesäuerten Lösung abdestilliert und aus dem Destillat als Calciumformiat isoliert wurde. 0.0406 g des letzteren wurden erhalten mit einem Calciumgehalt von 31.2% (ber. 30.7%).

Daß bei dieser Oxydation des Glycerins weder Kohlensäure noch Oxalsäure entstanden war, ist deshalb bemerkenswert, weil früher gefunden worden war, daß bei der Oxydation einer Baryt und Kupferoxyd enthaltenden Glycerin-Lösung durch Luft-Sauerstoff diese beiden Säuren in erheblicher Menge neben Ameisensäure gebildet worden waren. Allerdings waren damals die Versuche bei etwas höherer Temperatur durchgeführt worden. Die Menge der bei dem jetzigen Versuch erhaltenen Ameisensäure ist erheblich geringer, als sich nach dem Verbrauch an Sauerstoff unter der Voraussetzung berechnet, daß Ameisensäure das einzige Oxydationsprodukt ist. Daher ist anzunehmen, daß das Glycerin durch die Oxydation nicht gleich vollständig bis zur Ameisensäure abgebaut wird, sondern daß neben der letzteren auch Oxysäuren ent-

stehen, deren Isolierung aus dem Gemisch der verschiedenen organischen Verbindungen nicht gelang.

Versuch II: 2.5 g Mannit wurden in 56 ccm 10-proz. Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung gelöst und zur Lösung überschüssiges Kupferhydroxyd gefügt. Das Gemisch wurde nunmehr 24 Stdn. bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff geschüttelt und nahm dabei 0.1570 g Sauerstoff auf. Hierbei entstand gleichfalls weder Kohlensäure noch Oxalsäure, sondern als faßbares Reaktionsprodukt nur Ameisensäure, und zwar in einer Menge, die 0.0450 g Calciumformiat entsprach.

Es wurden ferner noch einige Versuche über die Oxydation von Glykokoll-Kupfer in wäßriger, mit Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzter Lösung durch Luft-Sauerstoff ausgeführt, von denen die folgenden beiden hier mitgeteilt seien.

Versuch III. 0.5 g Glykokoll wurden in 8 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 10 ccm einer 10-proz., von Kohlensäure befreiten Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung und außerdem 0.3 g Kupferhydroxyd gefügt. Als diese Flüssigkeit 7 Stdn. bei 30° mit Sauerstoff geschüttelt wurde, gelangten 33.5 ccm desselben zur Absorption. Die Lösung wurde darauf mit Barytwasser versetzt, wobei ein kupfer-haltiges Bariumcarbonat gefällt wurde, dessen Gehalt an Kohlendioxyd zu 0.044 g festgestellt wurde. Aus dem Filtrat vom Bariumcarbonat wurde darauf zunächst das während des Versuchs entstandene Ammoniak abdestilliert, die Lösung dann mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum destilliert, wobei Ameisensäure überging. Aus dem sauren Destillat wurden 0.0543 g Calciumformiat gewonnen. Die Menge des abdestillierten Ammoniaks wurde nach der Formaldehyd-Titrationsmethode ermittelt und ergab sich zu 0.0154 g.

Versuch IV: Die angewendeten Mengen Glykokoll, Ammoniumbase und Kupferhydroxyd waren die gleichen wie im vorigen Versuch, desgleichen die Versuchstemperatur. Die Lösung wurde dieses Mal 6 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt und nahm 0.0636 g des letzteren auf. Als Oxydationsprodukte waren entstanden: 0.0340 g CO₂, 0.0233 g H₂CO₂ und 0.0117 g NH₃.

500. Eugen Rabinowitsch: Über die Additivität der Molekularvolumina flüchtiger anorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 17. Oktober 1925.)

Es ist gezeigt worden¹⁾, daß die Schmelz- und Siedepunkte einer Reihe flüchtiger anorganischer Verbindungen gewissen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind, welche die Änderung dieser Konstanten in horizontalen und vertikalen Reihen des Periodischen Systems betreffen; zu solchen Verbindungen gehören z. B. die Hydride, Halogenide und Alkylide der unmittelbar vor den Edelgasen stehenden Elemente. Auf Grund solcher Gesetzmäßigkeiten gelingt es in einigen Fällen, diese Konstanten theoretisch zu berechnen, wie folgendes Beispiel zeigt.

Der Siedepunkt des Siliciumtetrachlorids soll gleich sein der Summe der Siedepunkte des Argons und des Chlors²⁾. Der Siedepunkt eines Halogens ist aber seinerseits gleich 2.75 mal dem Siedepunkt des entsprechenden Edelgases³⁾, welches in diesem Falle wieder Argon ist. Wir erhalten also:

$$\text{Sdp. des SiCl}_4 = 3.75 \times \text{Sdp. des Argons} = 3.75 \times 87.4 = 328 \text{ abs.}$$

Die direkte Messung ergab 329.8 abs.; die Übereinstimmung ist also in diesem Falle sehr gut.

¹⁾ F. Paneth und E. Rabinowitsch, B. 58, 1138 [1925]; A. v. Grosse, *ibid.*, S. 1342; A. Ifantzsch und H. Carlsohn, *ibid.*, S. 1741; H. Carlsohn, *ibid.*, S. 1747.

²⁾ F. Paneth und E. Rabinowitsch, B. 58, 2446 [1925].

³⁾ B. 58, 1150 unten [1925], sowie S. 1177, Anm. 32.