

	$(v-b)_{279}$	$a/v^2$ Atm.	Assoz.-Fakt.
Pentan .....	25.5	880	1.0
Octan .....	30.2	740	1.0
Benzol .....	16.2	1390	1.1
Äthyläther .....	22.5	990	1.0
Methylformiat .....	13.1	1720	1.6
Äthylacetat .....	19.6	1140	1.2
Methylalkohol .....	6.5	3450	2.5
Äthylalkohol .....	10.4	2160	1.8
Propylalkohol .....	12.5	1800	1.7
Essigsäure .....	9.7	2310	1.6

einander ausüben, und wir würden hiernach die Wirkung der Aggregationskräfte, gleichgültig, welche der beiden obigen Annahmen wir bevorzugen, darin sehen, daß nicht die Atome der Einzelmolekeln zu größeren Verbänden kettenartig zusammentreten, sondern daß die abgeschwächten Kräfte nur ausreichen, um die Covolumina entsprechend zu verkleinern. Wie zwei Gummibälle einander eindrücken können, so ist es auch mit den Molekeln. Das wurde insbesondere ja auch gezeigt für die Ringschließung, insofern für die verschiedenen Ringe in organischen Verbindungen ganz entsprechend der Baeyerschen Spannungstheorie ein entsprechendes Volumdekrement abzuziehen ist.

Damit erscheint mir der Unterschied der Aggregationskräfte und der eigentlichen Valenzkräfte gekennzeichnet. Die Kräfte sind wesensidentisch, aber die Aggregationskräfte wirken nicht als Bindekräfte von Atom zu Atom, sondern ihr Wirken erstreckt sich nur auf die mehr oder weniger große Verkleinerung des Covolumens. Der Grad dieser Verkleinerung des Covolumens kann allerdings, wie bei manchen Flockungsvorgängen der Kolloide oder auch der Submikronen-Bildung aus Einzelatomen, nach Null hin tendieren.

### 317. A. Frumkin und A. Donde: Über hydrolytische Adsorption an Platinmohr und Kohle.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Karpow-Institut für Chemie, Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1927.)

Wie Frumkin und Obrutschewa<sup>1)</sup> vor kurzem zeigen konnten, muß ein fester Körper, der sich wie eine Wasserstoff-Elektrode verhält und eine genügend große Oberfläche besitzt, hydrolytisch adsorbieren. Die Potentialdifferenz zwischen einem solchen Körper und der Lösung kann sich nämlich nur in der Weise einstellen, daß H-Ionen aus der Lösung auf dem festen Körper niedergeschlagen oder vom Körper in die Lösung geschickt werden. Im ersten Falle werden die positiven Ladungen der Oberfläche Anionen aus der Lösung anziehen, so daß im ganzen eine bestimmte Menge Säure aus der Lösung verschwindet; wenn die ursprüngliche Lösung neutral war, wird sie jetzt alkalisch. Im zweiten Falle ziehen die negativen Ladungen der Oberfläche Kationen aus der Lösung an, und an der Stelle der aus der Lösung verschwundenen Kationen treten H-Ionen in der Lösung auf; eine ursprünglich

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **158**, 84 [1926].

neutrale Lösung wird dabei sauer. Es kommt also in beiden Fällen das zustande, was man eine hydrolytische Adsorption nennt. Frumkin und Obrutschewa konnten auch feststellen, daß diese Erscheinungen an mit  $H_2$  beladenem Platinmohr, welcher als typisches Beispiel einer Wasserstoff-Elektrode gelten kann, tatsächlich beobachtet werden. Wurde ein in einer  $H_2$ -Atmosphäre möglichst elektrolyt-frei ausgewaschener Pt-Mohr mit einer  $Na_2SO_4$ - (oder  $KCl$ -) Lösung versetzt, so trat freie Säure in der Lösung auf; die bei der Entstehung der Doppelschicht vom Pt-Mohr adsorbierten  $Na$ -Ionen konnten freigemacht werden, wenn die  $H_2$ -Beladung durch Behandlung mit Sauerstoff zerstört wurde; die Lösung wurde dabei alkalisch. Sättigte man jetzt den Pt-Mohr von neuem mit  $H_2$ , so wurde die Lösung wieder sauer, usw.

Bei diesen Versuchen kam nach Willstätter hergestellter Pt-Mohr zur Verwendung; um sicher zu sein, daß die Effekte durch die Anwesenheit von organischen Kolloiden, die in auf diese Weise hergestelltem Pt-Mohr vorhanden sein können, nicht beeinflußt werden, gingen wir zu Pt-Mohr über, welcher mit Magnesium aus einer  $H_2PtCl_6$ -Lösung gefällt wurde. Das Präparat wurde mehrmals mit Salzsäure ausgewaschen, in ein Schüttelgefäß gebracht und mit Leitfähigkeits-Wasser ( $\kappa = 1.6 \times 10^{-6}$ ) in einer  $H_2$ -Atmosphäre so lange dekantiert, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers nach 15 Min. langem Schütteln mit dem Pt-Mohr sich nicht mehr änderte. Das Gefäß war so eingerichtet, daß Luft während des Auswaschens nicht eindringen konnte; der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Barytlauge an einer Pt-Kathode in einem ganz aus Glas aufgebauten Elektrolyse-Apparat entwickelt und in der üblichen Weise mit Palladium-Asbest von Sauerstoff befreit. Die Ergebnisse eines mit auf diese Weise hergestelltem Pt-Mohr ausgeführten Versuches sind in Folgendem wiedergegeben:

Menge des Platins am Anfang des Versuchs 2.00 g, am Ende des Versuchs 1.45 g (etwas Pt wird während des Versuchs immer weggespült).

1. Der Pt-Mohr wurde mit einer 0.2-n.  $Na_2SO_4$ -Lösung in Portionen von 10 ccm 4-mal je 15 Min. geschüttelt. Die freigemachte Säuremenge (mit Phenolrot als Indicator bei Siedehitze titriert) war 3.52 ccm einer 0.01-n.  $Ba(OH)_2$ -Lösung äquivalent. Der Pt-Mohr wurde jetzt mit 300 ccm Leitfähigkeits-Wasser in Portionen von 10 ccm ausgewaschen; die Waschwasser wurden vereinigt, in einer Platinschale eingengt und titriert; sie enthielten eine 0.24 ccm einer 0.01-n. Lösung äquivalente Menge Alkali.

2. Die unter 1. beschriebenen Vorgänge wurden 4-mal wiederholt. Die Menge der Säure, die in der  $Na_2SO_4$ -Lösung nachgewiesen werden konnte, betrug 0.49, 0.61, 0.61, 0.65 ccm einer 0.01-n. Lösung. In den Waschwässern konnten folgende Mengen Alkali nachgewiesen werden: 0.65, 0.76, 0.79 und 0.59 ccm.

3. Der Pt-Mohr wurde noch einmal mit der  $Na_2SO_4$ -Lösung ausgewaschen, wobei 0.71 ccm Säure frei wurden; dann wurde 1 Stde. Sauerstoff eingeleitet. Es traten dabei 1.31 ccm Alkali auf. Wieder Wasserstoff eingeleitet: 1.22 ccm Säure.

4. Die abwechselnde Behandlung mit  $O_2$  und  $H_2$  wurde 4-mal wiederholt. Die freigemachten Mengen Alkali betragen 0.53, 0.25, 0.11 und 0.0 ccm und die entsprechenden Säuremengen 0.39, 0.34, 0.21 und 0.08 ccm.

5. Der Pt-Mohr wurde jetzt, wie unter 1. beschrieben, in einer  $H_2$ -Atmosphäre mit Leitfähigkeits-Wasser ausgewaschen; im Waschwasser konnte die Anwesenheit von 1.24 ccm Alkali konstatiert werden. Insgesamt sind also während des Versuchs 8.83 ccm Säure und 6.47 ccm Alkali freigemacht worden.

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, daß bei der ersten Behandlung mit  $Na_2SO_4$  ein Mehrbetrag an Alkali adsorbiert wird, der dann

nur unvollständig abgegeben wird, so daß die Menge der freigemachten Säure immer etwas größer bleibt, als die des freigemachten Alkalis. Daß dieser Säure-Überschuß nicht von einem Gehalt des Pt-Mohrs an Salzsäure, die aus der ursprünglichen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung stammen könnte, herrührte, ließ sich mittels einer Probe mit  $\text{AgNO}_3$  nachweisen. Bei abwechselnder Behandlung mit  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  geht die Aktivität des Niederschlages bald stark zurück, vielleicht infolge einer Oberflächen-Verkleinerung. Im übrigen stimmen die beobachteten Effekte mit der Theorie überein.

Man sollte erwarten, daß durch Behandlung mit  $\text{O}_2$  sich ein Pt-Mohr herstellen ließe, welcher aus einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung Säure adsorbieren und Alkali frei machen würde. Es gelang uns bis jetzt aber nicht, einen Effekt in der Art nachzuweisen. Pt-Mohr, welcher noch so lange mit Sauerstoff behandelt wurde, machte aus einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung stets kein Alkali, sondern etwas Säure frei, wenn auch in einem viel geringeren Maße, als mit  $\text{H}_2$  beladener Pt-Mohr. Es ist allerdings möglich, daß durch eine Behandlung mit  $\text{O}_2$  der ursprüngliche  $\text{H}_2$ -Gehalt des Mohrs sich nicht unter eine gewisse Grenze herabsetzen läßt, da ja die Löslichkeit des Wasserstoffs im Pt sehr viel größer als die des Sauerstoffs ist.

Nachdem der Mechanismus der hydrolytischen Adsorption an Pt-Mohr wenigstens in seinen wesentlichsten Zügen klargestellt war, versuchten wir, diese Vorstellungen auch auf das Problem der hydrolytischen Adsorption an Kohle zu übertragen.

Wie Bartell und Miller<sup>2)</sup> zuerst nachgewiesen haben, wird durch reinste, asche-freie Zuckerkohle, die durch langes Erhitzen über  $1000^\circ$  bei schwachem Luft-Zutritt aktiviert wurde, aus neutralen Salzlösungen Säure adsorbiert und Alkali freigemacht. Ogawa<sup>3)</sup> und Kolthoff<sup>4)</sup> konnten die Beobachtungen von Bartell und Miller bestätigen; Ogawa fand außerdem, daß bei niedrigerer Temperatur hergestellte, nicht aktivierte Zuckerkohle zu einer hydrolytischen Adsorption vom entgegengesetzten Zeichen befähigt ist, indem sie Alkali aus einer neutralen Lösung adsorbiert und Säure freigemacht. Es schien uns sehr wahrscheinlich, daß diese Erscheinungen auf dieselbe Weise zu deuten sind, wie die von uns an Pt-Mohr beobachteten, und zwar müßte man annehmen, daß die aktivierte Kohle H-Ionen aus der neutralen Lösung aufnimmt, sich dabei positiv auflädt und Anionen anzieht. Das Verhalten der Kohle von Ogawa, die nach ihrer Herstellungsweise einen viel höheren Wasserstoff-Gehalt haben muß, wäre von diesem Standpunkt aus auch verständlich. Wenn diese Erklärung richtig ist, so sollte man erwarten, daß durch Wasserstoff-Beladung der aktivierten Kohle das Zeichen der Adsorption sich umkehren lassen muß, d. h., eine Kohle, die unter gewöhnlichen Bedingungen aus einer Neutralsalz-Lösung Säure adsorbiert, müßte in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre umgekehrt Säure freimachen und Alkali adsorbieren. Voraussetzung ist dabei, daß sich die Kohle mit dem Wasserstoff auch wirklich ins Gleichgewicht setzt, die Behandlung mit Wasserstoff also eine Veränderung der Potentialdifferenz Kohle/Lösung mit sich bringt. Es ließ sich nun zeigen, daß eine Umladung durch Wasserstoff

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1866 [1922]; Journ. physic. Chem. **28**, 992 [1924], **30**, 1031 [1926].

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. **172**, 249 [1926].

<sup>4)</sup> Vorgetragen vor der Bunsen-Gesellschaft, Mai 1927.

tatsächlich erfolgt, wenn die Kohle etwas Platin enthält. Wird die Kohle vor der Aktivierung mit etwas  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung befeuchtet (noch bessere Resultate erzielt man, wenn man die  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung dem Zucker vor der Verkohlung beimischt), so bekommt man nach der Aktivierung eine Kohle, die sich wie die Kohle von Bartell und Miller verhält, wenn der Adsorptionsversuch wie üblich in Anwesenheit von Luft ausgeführt wird, die aber in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre nicht Alkali, sondern Säure adsorbiert. Ein Gehalt von 0.05 % Pt reicht schon aus, um dieses Verhalten mit sich zu bringen. Durch abwechselnde Behandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff läßt sich solch eine Kohle mehrfach umladen<sup>5)</sup>. Es seien hier die Resultate eines Versuches angeführt, bei welchem 0.5 g einer 0.08 % Pt enthaltenden Kohle, die durch 10-stdg. Erhitzen auf  $1100^\circ$  in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr aktiviert worden war, zur Verwendung kamen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Mengen Säure und Alkali (in ccm einer 0.01-n. Lösung) angegeben, die von der Kohle freigemacht wurden, wenn sie bei einer bestimmten Gasfüllung 3-mal je  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 10 ccm n-KCl-Lösung geschüttelt wurde. Die Versuche mit verschiedenen Gasfüllungen folgten hintereinander:

Gasfüllung	Freigemachte Säure	Freigemachtes Alkali
$\text{H}_2$	1.98 ccm	
$\text{O}_2$		4.18 ccm
$\text{H}_2$	2.83 ccm	
$\text{O}_2$		2.24 ccm
$\text{H}_2$	2.07 ccm	
$\text{O}_2$		2.16 ccm
$\text{H}_2$	1.60 ccm	
$\text{O}_2$		2.44 ccm.

Nach dem letzten Schüttelversuch wurde die Kohle bei Siedehitze unter Luft-Zutritt mit 0.01-n. NaOH und dann mit Leitfähigkeits-Wasser ausgewaschen. Die Titration der eingeengten Waschwässer ergab, daß 1.9 ccm NaOH zur Neutralisation der von der Kohle adsorbierten Säure verbraucht worden sind. Die gesamte Menge der freigemachten Säure beträgt also 10.4 ccm, die des freigemachten Alkalis 11.0 ccm; der Unterschied liegt wohl innerhalb der Fehlergrenzen.

Setzt man zu der KCl-Lösung etwas Schwefelharnstoff hinzu, so wird die Kohle gegen Wasserstoff unempfindlich und adsorbiert, unabhängig von der Gasbeladung, nur noch Säure, als ob sie kein Pt enthielte, und zwar reichen  $3 \cdot 10^{-5}$  g  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  pro g Kohle aus, um das Pt vollständig zu vergiften. Es läßt sich daraus berechnen, daß der vom Platin bedeckte Anteil

<sup>5)</sup> Es soll dahingestellt bleiben, ob sich nicht unter geeigneten Bedingungen eine Kohle herstellen läßt, die kein Pt enthält und trotzdem durch  $\text{H}_2$  umgeladen wird. Bei 2 Versuchen glaubten wir eine Andeutung für ein derartiges Verhalten gefunden zu haben; es ist aber möglich, daß die betreffenden Kohlen doch Pt enthielten, da die Verkohlung des Zuckers in einer Platinschale ausgeführt wurde; reproduzieren ließen sich diese Versuche jedenfalls nicht. J. Kolthoff, der einige ähnliche Versuche mit aktivierter (Pt-freier) Kohle ausgeführt hat, teilte uns freundlichst mit, daß er keinen ausgesprochenen Einfluß der Gasbeladung feststellen konnte. Es ist aber bemerkenswert, daß eine Pt-freie Kohle, die so lange mit einer KCl-Lösung in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ausgewaschen war, bis sie keine meßbare Menge Alkali mehr freimachte, immer wieder eine merkliche Menge Säure adsorbierte, wenn man Sauerstoff in die Apparatur einleitete. Durch nochmalige Sättigung mit Wasserstoff läßt sich aber dieser Mehrbetrag an adsorbierter Säure nicht wieder freimachen.

der Oberfläche nicht mehr als 0.1% der gesamten Kohlenoberfläche ausmachen kann; es genügt also die Anwesenheit einer sehr geringen Anzahl von Platinzentren, um der gesamten Kohlenoberfläche in Gegenwart von Wasserstoff das  $H_2$ -Potential aufzudrücken. Diese Schwefelharnstoff-Versuche bedürfen allerdings noch einer Nachprüfung.

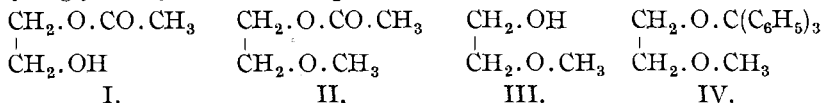
Versuche über das elektromotorische und katalytische Verhalten dieser Kohlen sind im Gange.

### 318. M. Nierenstein: Erfahrungen beim Methylieren mit Diazo-methan.

[I., vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Universität Bristol.]  
(Eingegangen am 1. Juli 1927.)

Im allgemeinen reagieren aliphatische Alkohole nicht mit Diazo-methan<sup>1)</sup>; dies läßt sich leicht nachweisen, wenn man eine ätherische Lösung von Diazo-methan mit dem betreffenden Alkohol<sup>2)</sup> unter Feuchtigkeits-Ausschluß längere Zeit stehen läßt und dann nach Marshall und Acree<sup>3)</sup> mit alkoholischer Benzoesäure titriert. Auch das aliphatische Hydroxyl der Phenyl-carbinole<sup>4)</sup><sup>5)</sup> läßt sich nicht mit Diazo-methan methylieren; so erhält man z. B. bei der Mandelsäure nur den Methylester derselben (Geake und Nierenstein<sup>4)</sup>).

Im selben Sinne negativ verhält sich auch, wie schon v. Pechmann<sup>6)</sup> gefunden hat, das Äthylenglykol, dagegen reagiert das Monoacetat desselben (I) in ganz unerwarteter Weise mit Diazo-methan, wobei Methyl-äthylenglykol-acetat (II) entsteht. Beim Verseifen desselben erhält man Methyl-äthylenglykol (III), das wiederum mit Diazo-methan nicht reagiert, doch einen schön kristallisierenden Triphenylmethyläther (IV) beim Behandeln mit Pyridin und Triphenyl-chlor-methan liefert<sup>7)</sup>. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man auf nach Palomaa<sup>8)</sup> dargestelltes Methyl-äthylenglykol Pyridin und Triphenyl-chlor-methan einwirken läßt.



<sup>1)</sup> vergl. z. B. v. Pechmann, B. **27**, 1888 [1894], **28**, 857 [1895]; E. A. Werner, Journ. chem. Soc. London **115**, 1098 [1919]; Biltz und Paetzold, A. **433**, 86 [1923].

<sup>2)</sup> Für diese Versuche kamen Methanol, Äthylalkohol und Gärungs-Amylalkohol zur Verwendung. <sup>3)</sup> Marshall und Acree, B. **43**, 2323 [1910].

<sup>4)</sup> Geake und Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **107**, 1491 [1915]; Dean und Nierenstein, *ibid.*, **109**, 596 [1916]; Nierenstein, *ibid.*, **117**, 975 [1920]; Greenwood und Nierenstein, *ibid.*, **117**, 1598 [1920]; Nierenstein, Wang und Warr, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2553 [1924]; Dean und Nierenstein, *ibid.*, **46**, 2804 [1924].

<sup>5)</sup> Während Triphenyl-carbinol mit Diazo-methan nicht reagiert (Geake und Nierenstein, l. c.), läßt sich das Triphenyl-thiocarbinol glatt zu Methyl-triphenylmethyl-sulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ , vom Schmp. 105—106° (vergl. Vorländer und Mittag, B. **46**, 3459 [1913]) mit Diazo-methan verarbeiten. Dieser Versuch wurde von Hrn. A. Geake 1914 mit einem Präparat von Triphenyl-thiocarbinol ausgeführt, das ich Hrn. D. Vorländer verdanke.

<sup>6)</sup> v. Pechmann, B. **27**, 1891 [1894].

<sup>7)</sup> Helferich, Speidel und Toeldte, B. **56**, 766 [1923].

<sup>8)</sup> Palomaa, B. **42**, 3874 [1909].