

254. Ernst Biesalski, Wolfgang v. Kowalski und Alexander Wacker: Hydrierung mit Feinschaum und kolloiden Metallen (II. Mittel.).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Wie eine erste Arbeit¹⁾ bereits zeigen konnte, gelingt die Hydrierung von Gasen und Flüssigkeiten mit besonderem Erfolge in Gegenwart von kolloidem Palladium, wenn man die Gase beispielsweise durch feinporige Porzellankerzen in eine wäßrige Flüssigkeit leitet, die einen schaum-erzeugenden Stoff enthält. An Hand zahlreicher Versuche, die wir weiterhin an der Katalyse von Knallgas als leicht durchführbaren und übersichtlichen Standardversuch ausführten, bemühten wir uns in den Mechanismus dieser neuen Hydrierungsmethode mit ihrem gegenüber dem älteren Schüttelverfahren gesteigerten Erfolg, insbesondere aber in die Rolle des dazu nötigen Feinschaums Einblick zu gewinnen. Im weiteren Verfolg ließ sich dann eine gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffes für die Praxis ausarbeiten.

I.

Wir sind zu der Ansicht gekommen, daß die besondere Wirkungsweise unserer Hydrierungsmethode im wesentlichen darauf beruht, daß die disperse Phase, das Gas, mit Hilfe des porösen Körpers und des schaum-erzeugenden Stoffes zu größter Aufteilung und Berührung mit dem Dispersionsmittel und seinen gelösten Bestandteilen gelangt.

Für diese Feinheit der Aufteilung ein Zahlen-Beispiel: 1 ccn Gas wird durch eine geeignete Porzellanröhre in Gegenwart von gallensaurem Natrium bei einer einzelnen Bläschen-Größe von 0.05 mm Durchmesser auf insgesamt 15279000 Gaskugeln mit einer Oberfläche von 0.12 qm aufgeteilt.

Welche Ursachen verkleinern strömende Gasblasen in Flüssigkeiten? In erster Linie mäßig alkalisches Medium nach den bekannten Feststellungen von Coehn²⁾ und Mozer³⁾; die mit dem porösen Porzellan-, Ton- oder Glaskörper gleichsinnige negative Ladung der Bläschen stößt sie schneller ab als die in saurem elektrisch widersinnigem Medium. Das fanden wir bestätigt bei Vorversuchen ohne Katalyse in alkalischen und mineralsauren Lösungen, auch, daß die Blasen in verd. Alkali wiederum kleiner sind als in stärkerem, was der Mozerschen Umkehrungs-Konzentration entsprechen würde, und daß diese Verkleinerung ebenso für die neutralisierte saure Lösung gilt. Aber die in der Tabelle I angegebenen Lösungen von Essigsäure und Phenol erzeugen gleichfalls verhältnismäßig kleine Bläschen, so daß die Capillaraktivität oder die besondere Natur des sauren Anteils für diese Abweichung in Frage kommen könnte. Blasen-verkleinernde Mittel müssen wir aber auch in den wäßrigen Lösungen der verschiedensten schaum-erzeugenden Stoffe sehen, wie ein Blick auf die Tabelle I und 2 lehrt. Wenn destilliertes Wasser grobe Blasen von 0.2 mm Durchmesser zeigt, die zwar bei Zusatz von 0.1-proz. Natronlauge auf 0.08 mm sinken können, so wirkt optimal doch erst z. B. die 0.1-proz. Lösung von gallensaurem Natrium mit Bläschen von durchschnittlich 0.03 mm Durchmesser.

1) E. Biesalski, Ztschr. angew. Chem. 41, 853.

2) Wied. Ann. Physik 64, 217; Ztschr. Elektrochem. 29, 306.

3) Ann. Phys. 43, 1048.

Tabelle 1.

Blasengröße stabiler Schaumsysteme von stark capillar-aktiven Schaumbildnern.

Messung mit einem Zeißschen Spezialmikroskop (s. erste Arbeit). Angewandte Porzellankerzen P₂₈ der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin mit 0.8 Atü, aus Marquard-Masse mit 0.1 Atü und SK-Masse (Fabrik Haldenwanger, Berlin-Spandau) mit 1.8—2 Atü geben gleiche Resultate.

Konzentration in Gew.-%	Schäumungsmittel in H ₂ O	Durchschnittl. Durchmesser d. einzelnen Blasen in mm	Oberflächen-Spannung stalagmometrisch nach Traube; Temp. 18°
	dest. Wasser	0.2	$\sigma = 72.3$
0.1	Saponin von Merck	0.06	$\sigma = 66$
0.01	Saponin von Merck	0.07—0.08	
0.01	Saponin der I.-G.	0.06	
0.05	Stearinsaures Natrium	0.06—0.08	$\sigma = 61.3$
0.1	Türkischrotöl der I.-G.	0.07	$\sigma = 51.4$
0.5 u. 0.1	Ölsaures Natrium	0.04—0.05	$\sigma = 50.6$ (für 0.1-proz. Lösung)
0.1	Nekal der I.-G.	0.03—0.05	$\sigma = 48.7$
0.1	Gallensaures Natrium der I.-G.	0.03—0.04	$\sigma = 42.2$
Instabiler Schaum.			
10.0	Essigsäure	0.05	$\sigma = 53.6$ für 10 %)
1	Essigsäure	0.07	$\sigma = 67.35$
1	Phenol	0.04	
0.1	Phenol	0.04	$\sigma = 61.25$ (für 1 %)

Tabelle 2.

Blasengröße instabiler Schaumsysteme von schwach capillar-aktiven oder capillar-inaktiven Stoffen.

Konzentration in Gew.-%	Schäumungsmittel in H ₂ O	Durchschnittl. Durchmesser d. einzelnen Blasen in mm	Oberflächen-Spannung stalagmometrisch nach Traube; Temp. 18°
	dest. Wasser	0.2	$\sigma = 72.3$
0.1	Zimtsaures Natrium	0.04—0.05	$\sigma = 71.25$
0.1	Hydro-zimtsaures Natrium	0.04—0.05	$\sigma = 71.87$
1.2	Natriumaluminat	0.05	$\sigma = 79.18$
2.5, 5, 10	Kaliumsilicat	0.05—0.06	$\sigma = 72.30, 73.88$ für 5 u. 10 %
0.5	Kaliumsilicat	0.09	
0.1	NaOH	0.08	$\sigma = 72.3$
5, 10	Na ₂ CO ₃	0.07	$\sigma = 75.46, 76.9$
0.1	Na ₂ CO ₃	0.09	$\sigma = 72.3$
5	NaHCO ₃	0.06	$\sigma = > 72.3$
10	(NH ₄) ₂ CO ₃	0.06	$\sigma = > 72.3$
5	FeCl ₃	0.08	
5	Ferriacetat	0.08	

Schaum bedeutet für unsere Hydrierungsmethode also in erster Linie ein Aufteilungsmittel, dessen Wirksamkeit über der Flüssigkeit bereits

endet, so daß die Verwendung schnell vergänglicher Schaum-Mittel von gleicher Wirkung in diesem Falle praktischer ist.

Wir suchten und fanden z. T. in Bestätigung schon bekannter Eigenschaften⁴⁾ folgende Möglichkeiten der Schaum-Erzeugung für unsere besonderen Zwecke:

A. Bildner von stabilen, stark schäumenden Systemen.

Saponine, Seifen, sulfurierte oder sulfonierte organische Verbindungen (Türkischrotöl, Nekal), Eiweißstoffe (gallensaures Natrium), Dextrine u. a.⁵⁾, die alle capillar-aktiv sind. Sie erzeugen, oft schon in 0.01-proz. Lösungen, den üblichen steifen, manchmal stundenlang stabilen, sehr homogenen Schaum. Ihre Bläschen-Verkleinerung ist die höchste, ihre Wirksamkeit bei der Katalyse die größte (Tabelle 3, Nr. 1 und 2), womit auch hier die stärkste Capillar-Aktivität zusammenfällt (Tabelle 1).

Tabelle 3.

Wirksamkeit von Schaumbildnern bei der Katalyse von Knallgas bei Zimmer-Temperatur 20°; SK Porzellankerze mit 1.5—2.2 Atü. (Um hier gleichmäßige Resultate zu erhalten, muß vorweg bei jedem frischen oder längere Zeit unbenutzten Katalysator für 0.01 g — 0.03 g Pd 100—150 ccm H₂ langsam durchgedrückt werden.)

a) capillar-aktive

0.012 g kolloid. Pd in 120 ccm H₂O, bzw. 0.026 g Pd in 260 ccm H₂O*).

Nr.	Kolloid. Pd	Konzentrat. d. Schaumbildners in Gew.-%	Schaumbildner in H ₂ O	Unkatalysierter Rest in ccm	Zeit in Min.
1	0.012 g	0.1	Gallensaures Na I.-G.	0.1	5
	0.012 g	0.1	" " "	0.4	4
	0.012 g	0.1	" " "	1	3
2	0.012 g	0.1	Saponin I.-G.	0.1	6
	0.012 g	0.1	" "	0.4	5
	0.012 g	0.1	" "	1.2	4
3	0.026 g	1 u. 2	Phenol	0.3	6
	0.026 g	1 u. 2	"	1	4
	0.026 g	1 u. 2	"	3	3
4	0.026 g	1 u. 2	Essigsäure aus Eisessig	0.5	6
	0.026 g	1 u. 2	" " "	1	4
	0.026 g	1 u. 2	" " "	2.5	3

b) schwach capillar-aktive und -inaktive

5	0.012 g	0.2	Hydro-zimtsaures Natrium (rein)	0.6	8
	0.012 g	0.2	" " "	1.2	6
	0.012 g	0.2	" " "	2.4	4
6	0.026 g	1 u. 2	Natriumaluminat (d. Titrat.)	2—3	7
7	0.026 g	2	Na ₂ CO ₃	5—7	7
8	0.026 g	2	NaHCO ₃	7—8	7
9	0.026 g	2	dest. H ₂ O	42	7

*) Rest 0.08 g Pd in 80 ccm H₂O bzw. Rest 0.004 g Pd in 40 ccm H₂O, wobei diese Reste auf das Einstellungsgefäß kommen und nicht mitreagieren.

⁴⁾ s. u. a. O. Bartsch über Schaumsysteme, Kolloidchem. Beih. 20, 1—21.

⁵⁾ s. a. Schütte, Systematik der Netzmittel, Ztschr. angew. Chem. 42, 620.

Ausnahme: Die in der Tabelle angegebenen Lösungen von Essigsäure und Phenol, die vergänglichen Schaum bilden, zeigen, daß Schaum-Beständigkeit und Capillaraktivität nicht immer zusammengehen⁶⁾. Die Bläschen sind klein, homogen, von guter Wirkung bei der Katalyse.

Die Viscosität scheint für die Schaumbildung bei Verbindungen mit großer Oberflächen-Energie nur in großen Konzentrationen eine Rolle zu spielen. So gelingt es z. B. auch aus wasser-freiem Olivenöl, Glycerin oder 95-proz. Schwefelsäure bei energischem Dispergieren mit Luft einen stabilen Schaum zu erzielen, der aber, weil nicht-homogen, abgesehen von anderem, unbrauchbar für die Hydrierung ist.

B. Bildner von instabilen, schwach schäumenden Systemen (5 Sek. bis mehrere Minuten).

Organische Verbindungen von verschwindend kleiner Capillaraktivität — zimtsaures und hydro-zimtsaures Natrium — und anorganische Körper mit alkalischer Reaktion — Natriumaluminat, Natriumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Kaliumsilicat (Tabelle 2) — die nunmehr capillar-inaktiv sind.

Der Schaum ist hier zum Teil sehr vergänglich⁷⁾, als solcher aber deutlich zu erkennen, die Bläschen-Größe kommt der unter Gruppe A oft bemerkenswert nahe, desgleichen die Wirksamkeit in der Katalyse, z. B. bei Anwendung von hydro-zimtsaurem Natrium und Natriumaluminat (Tabelle 3). Das Optimum wird nicht erreicht, wahrscheinlich, weil der Schaum nicht so homogen wie bei Gruppe A ist. Von großem Nutzen ist, daß bis auf Aluminat und Silicat hier alle Lösungen haltbar sind und sich nicht zersetzen oder trüben, wie gerade die der besten Bildner stabilen Schaums.

Nach B) sind also keine einfachen Beziehungen zwischen Schaumfähigkeit, Capillaraktivität und Viscosität — die meisten angewandten Lösungen sind gleich reinem Wasser zu setzen — vorhanden, was übrigens auch die Versuche von Preston und Richardson⁸⁾ für andere Verhältnisse bekräftigen. Wenn einige blasen-verkleinernde Schäumer späterhin in der Katalyse doch enttäuschen oder versagen, so liegen dafür meist besondere Umstände vor: Türkischrotöl und Nekal sind schwefel-haltig, Ferrichlorid löst das Palladium auf, Kaliumsilicat kann eine zu große Schutzkolloid-Wirkung zur Folge haben, andere sind in ihrer Schaumbildung zu wenig homogen, was durch unsere Blasenmessung (s. erste Arbeit) in solchen Fällen ungenügend zum Ausdruck kommt, da sie nur am Rande der Flüssigkeit stattfindet und die Mitte, in der die gröberen Blasen, wie die Beobachtung zuweilen zeigen kann, mit Vorliebe aufsteigen, nicht erfaßt.

Als ein weiterer Faktor für die Wirksamkeit der vorliegenden Hydrierungsart sollten auch die Adsorptionskräfte in Frage kommen, wie sie insbesondere das Gibbssche Theorem erläutert, dessen Nachprüfung durch Mac Bain und Du Bois⁹⁾ neuerdings ergeben hat, daß strömende Gasbläschen beim Durchperlen wäßriger Lösungen von organischen Stoffen und

⁶⁾ s. a. Wo. Ostwald u. A. Quast, *Kolloid-Ztschr.* **48**, 162.

⁷⁾ Ohne jeden Schaum wie dest. H₂O sind nach unseren Schüttelversuchen z. B. verd. Mineralsäuren, Ammoniak, Ammoniumchlorid, organische Verbindungen, wie Benzol, CCl₄, CS₂ u. a.

⁸⁾ *Journ. physical. Chem.* **33**, 1142; s. a. C. 1929, II 2652.

⁹⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 3534 (C. 1930, I 872).

Tabelle 4.

Schüttelversuche auf Schaum-Beständigkeit.

100 ccm der wäßrigen, frisch bereiteten Lösungen in einer Stöpselflasche von 250 ccm Inhalt wurden jeweils 5 Sek. mit Luft geschüttelt und die Zeit bis zum Verschwinden der Blasen gezählt; $t = 20^{\circ}$.

Nr.	Konzentrat. in Gew.-%	Schaumbildner in H_2O	Lebensdauer d. gebildet. Schaumes in Min. u. Sek.	Bemerkungen
1	0.1, 0.5, 1 0.01	Gallensaures Natrium I.-G. " " "	sehr beständig 1 Min.	feinblasig, Die Lösungen trüben sich bald und flocken aus.
2	0.1, 0.5, 1 0.01	Türkischrotöl I.-G. " " "	beständig 20 Min.	grobblasig Die Lösungen trüben sich bald.
3	1 0.01	Ferriacetat ¹⁰⁾ " "	beständig 30 Sek.	— —
4	0.01, 0.1, 0.5, 1	Hydro-zimtsaures Natrium	5, 27, 32, 43 Sek.	feinblasig
5	0.1, 0.5, 1	Essigsäure	7, 10, 11 Sek.	—
6	1 2	Phenol "	etwa 30 Sek., 1—2 Min.	Am Rande befindliche Schaumanteile sind noch weitere 6—8 Min. beständig.
7	0.5, 1, 10	Soda	18, 28, 68 Sek.	Grobblasig, Zeit einschließl. des Randschaums.
8	1, 2	Natriumaluminat	40 Sek., 1 Min.	"
9	1, 2	Kaliumsilicat	15—20 Sek., 4 M.	"
10	5	Ferrichlorid	10 Sek.	—
11	4	Magnesiumchlorid	6 Sek.	—
12	7.5	Bleiacetat	15 Sek.	grobblasig
13	0.02, 0.1, 0.5, 1	Gummi arabicum	7, 18, 30, 45 Sek.	grobblasig
14	0.015, 0.15	Koll. Palladium ohne Schutzkolloid	kein Schaum	Die angegebenen Konzentrationen v. Pd sind die beider Katalyse am meist. angewandten.
15	1	{ Essigsäure Gummi arabicum	{ 3 Min., Reste a. Rande der Flasche	Mischung mit dem Schutzkolloid, dessen gewöhnl. Konzentration bei der Katalyse 0.02 % beträgt, verlängern die Schaumbeständigkeit; ähnlich auch bei hydrozimtsaur. Natrium und Soda!
16	0.2 1 0.02			

¹⁰⁾ s. a. Freundlich, Kapillarchemie [1923], S. 1103.

von Natriumchlorid noch mehr, nämlich 2—8-mal an Substanzmenge durch Adsorption mit sich führen können, als es das Gesetz von Gibbs erwarten läßt. Derart wäre z. B. eine Anreicherung des kolloiden Metall-Katalysators denkbar, wobei ja auch das Vorhandensein gelöster capillar-inaktiver Salze nicht immer hinderlich zu sein braucht).

Ein bestimmtes Gepräge erhält die Katalyse schon dadurch, daß bei ihr immer das Schutzkolloid des Palladiums, eine, wenn auch sehr verdünnte, Lösung von Gummi arabicum vorhanden ist. Wie diese beispielsweise den sehr vergänglichen Schaum einer Essigsäure-Lösung wesentlich länger erhält, zeigt u. a. Tabelle 4.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Knallgas-Katalyse von der Katalysator-Menge.

Die angegebene Pd-Menge in g bezieht sich immer auf 120 ccm Flüssigkeit von etwa 70 cm Höhe, als Rest sind 80 ccm des Einstellungs-Gefäßes mit geringeren Mengen Pd zu denken, die nicht mitreagieren.

Die angegebene Zeit in Min. für je 100 ccm Knallgas.
Schaummittel gallensaures Natrium in 0.1-proz. Lösung.

Nr.	Palladium in g	Unkatalysierter Rest			
		a) für einen gewöhnl. Katalysator		b) für einen sehr gut gelungenen Katalysator	
		in ccm	in Min.	in ccm	in Min.
1	0.0012	4, 8, 35	100, 60, 30	1, 2.9, 9	50, 30, 25
2	0.006	2, 4, 8	24, 18, 15	—	—
3	0.012	0.5, 2, 5	13, 9, 6	0.1, 0.4, 1	5, 4, 3
4	0.06	0.3, 2.4, 8	2, 1 $\frac{1}{2}$, 1	0.2, 1.6, 1.5	1, 0.75, 0.6
5	0.12	0.1, 0.5, 9	1 $\frac{1}{4}$, 1, $\frac{3}{4}$	—	—

Wenn es also gegenüber der ersten Arbeit nunmehr gelang, 100 ccm Knallgas aus dem Knallgas-Entwickler mit 0.06 g kolloidem Palladium in 1 Min., mit 0.012 g Palladium in 5 Min. (Tabelle 5, Nr. 3b und 4b) praktisch restlos bei gewöhnlicher Temperatur zu katalysieren, so erscheint neben dem schon Gesagten dafür auch von Bedeutung die subtilere Herstellung des Palladiumsols, d. h. die sehr vorsichtige Reduktion mit minimalen Portionen Hydrazin, sowie die Anwendung einer neuen Porzellankerze¹¹⁾ mit dem höheren Druck von 1.8—2.2 Atü, die zwar keine kleineren, wohl aber homogenere Blasen erzeugt.

Wir beobachteten außerdem noch, daß in den ersten zwei Dritteln jeder Röhre der weitaus größte Teil des Knallgases katalysiert wurde, weil hier die stärkste Durchwirbelung stattfindet und die kleinsten Bläschen zuerst reagieren.

In der Tabelle 5 ist dann noch ersichtlich, daß die angewandten Mengen Palladium die bekannte Proportionalität in bezug auf Zeit und katalysierte Menge zu ergeben scheinen.

Es gelang uns auch, das von K. A. Hofmann¹²⁾ bei der Knallgas-Katalyse im heterogenen System als Zwischenprodukt nachgewiesene Wasserstoffsperoxyd, das nach der sehr lesenswerten Monographie von W. Hüchel¹³⁾

¹¹⁾ „SK“-Masse der Firma Haldenwanger, Berlin-Spandau.

¹²⁾ B. 55, 1265 [1922].

¹³⁾ „Katalyse mit kolloiden Metallen“, Leipzig 1927, S. 25.

bei der Katalyse mit kolloiden Metallen bisher nicht festzustellen war, durch eine Abfangreaktion nachzuweisen. Nach dem etwa $\frac{1}{2}$ Stde. währenden Durchdrücken von Knallgas durch eine mit Ceronitrat-Lösung getränkte Porzellankerze von 20 cm Länge, 4 cm Breite in eine wäßrige kolloide Palladium-Lösung überzog sich die Kerze deutlich mit einer roten Schicht. Auch durch Versetzen des Palladiumsols mit einer stark verdünnten Titan-schwefelsäure-Lösung ergab sich rasch eine hellgelbe Färbung, die auf gebildetes Titanperoxyd schließen ließ.

II.

Bei den Versuchen, statt des Palladiums kolloides Nickel zu verwenden, das zwar schon mehrfach in wäßriger Lösung erhalten sein soll, mit dem aber noch nie Hydrierungsversuche ausgeführt sind, gelangten wir durch Anwendung von Nickelacetat, Hydrazin und Gummi-arabicum-Lösung in Glycerin bei $210-220^{\circ}$ zwar zu sehr verdünnten wäßrigen Lösungen von braunroter Farbe, aus denen beispielsweise ein 0.02-proz., sehr beständiges und reversibles Alkosol gewonnen werden kann. Nach Erhitzung einer wäßrigen Nickelsulfat-Lösung im Bombenrohr bei etwa 220° mit Hydrazin und Gummi-Lösung ergaben sich schließlich 0.1-proz. wäßrige Nickel-Lösungen. Aber auch diese vermochten nicht den geringsten Hydrierungserfolg zu bewirken.

Eine Röntgen-Aufnahme, die in dankenswerter Weise Hr. Dr. Ulrich Hofmann nach dem Debye-Scherrer-Verfahren von solchen Nickel-Kolloiden aufnahm, wird von ihm dahin gedeutet, daß das so gewonnene Bild mit dem Vorliegen von kolloidem Nickelmetall nicht in Einklang zu bringen ist, eher schon mit kolloidem Nickeloxyd oder -suboxyd. Wir vermeinen danach, daß die Existenz wäßriger Lösungen von kolloidem Nickel einigem Zweifel zu unterliegen scheint.

III.

Gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit überschüssigem Sauerstoff, Feinschaum und kolloidem Palladium.

Eine derartige Bestimmung lag nahe bei der gesteigerten Reaktionsfähigkeit des Feinschaum-Verfahrens, und wir haben eine Apparatur dafür ausgeführt, die diese Messung leicht bewerkstelligen läßt, aber auch für allgemeine Hydrierung von Gasen und Flüssigkeiten in Betracht kommt.

Wie ausdrücklich bemerkt sei, ist die Reproduktion der optimalen Werte des Teil I von der Güte der porösen Kerze wesentlich abhängig; geeignete Röhren sind aber im Handel, wie angegeben, zu haben, ihre Güte läßt sich zudem gegebenenfalls durch die (l. c.) schon beschriebene Messung der Bläschen festlegen. Nicht in der Hand hat man dagegen die gleichbleibende Wirksamkeit des kolloiden Katalysators, wie sie für solche Maximalleistungen nötig sind, die hauptsächlich von uns ausgearbeitet wurden, um das Leistungsvermögen des Feinschaum-Verfahrens darzutun.

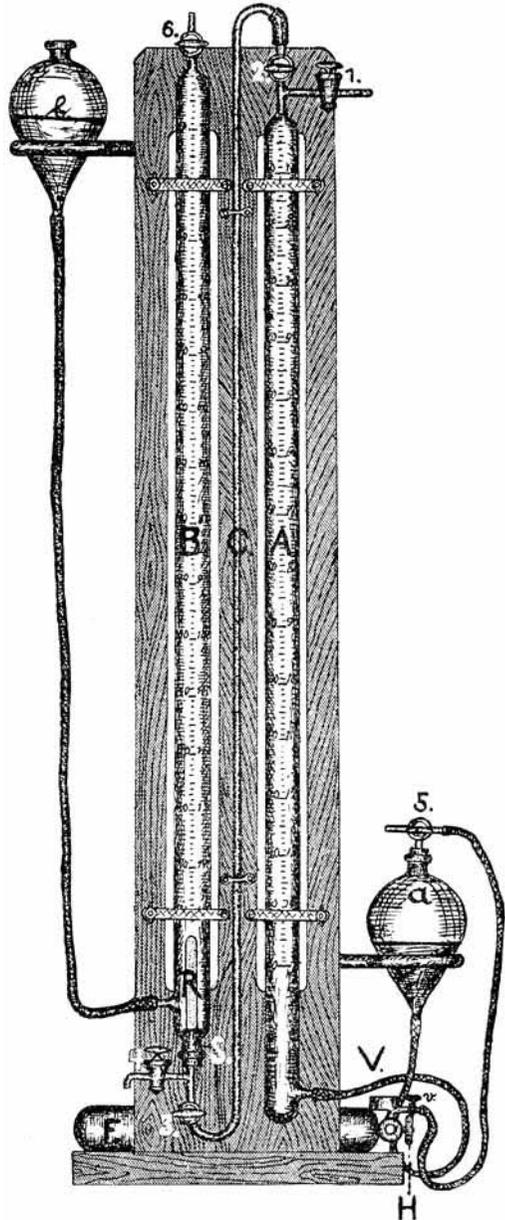
Von dieser genauen Innehaltung unabhängig sind dagegen die vorliegende gasanalytische Bestimmung und auch Hydrierungen von Flüssigkeiten, da wir mit einem Überschuß von Sauerstoff oder bei Flüssigkeiten mit einem solchen von Wasserstoff arbeiten.

Bei der Gasanalyse sind 0.025 g kolloides Palladium auf 100 ccm Wasser bei 200 ccm insgesamt und einer Büretten-Länge von 65 cm mit einem Durch-

messer von 2 cm, sowie 0.5 g hydro-zimtsaurem Natrium als Schäumungsmittel als ausreichend durch zahlreiche Versuche ermittelt worden.

Das zu analysierende Gasgemisch, das nach der üblichen gasanalytischen Befreiung anderer Gase nur noch Wasserstoff und für die Bestimmung unschädlichen Stickstoff oder Methan enthalten soll, wird mit Bomben-Sauerstoff im Verhältnis 1:1 gemischt. Der Sauerstoff-Gehalt kann geringer sein, wenn das Gemisch als wasserstoff-arm bekannt ist, bei hohem Gehalt an Wasserstoff ist es ratsam, den nicht katalysierten Rest 1- oder 2-mal weiterhin durchzudrücken unter neuer Hinzufügung von Sauerstoff, ein Verfahren, was zur Sicherheit auch sonst durchgeführt werden kann. Vor Verwendung einer frischen Palladium-Lösung müssen für je 100 ccm Flüssigkeit 250 ccm Luft zur Sättigung des Lösungswassers durchgedrückt werden. Um die Apparatur stets gebrauchsfertig zu haben, werden ihr geeichte poröse Kerzen und ein Vorrat von geprüfter kolloider Palladium-Lösung, sowie ein kleiner Anteil von dem Schäumungsmittel in fester Form mitgegeben. Die Druckquelle besteht in einer kleinen Stickstoff-Bombe von rund 65 l Inhalt mit Regulier-ventil. In durchschnittlich 15 Min. läßt sich eine Wasserstoff-Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur durchführen.

Der nebenstehend abgebildete Apparat selbst¹⁴⁾ besteht aus den kalibrierten Gasbüretten A und B mit der 2—3 mm schmalen Verbindungsrohre C, die mit A oben durch ein Stück Druckschlauch, mit B unten durch einen Gummistopfen verbunden ist, in dessen Bohrung die poröse Kerze R (Porzellanmasse P₂₈ oder SK, s. früher) befestigt ist. Ihre Höhlung wird als schädlicher Raum durch Ausfüllen mit einem passenden



¹⁴⁾ Solche Apparate mit den genannten Zutaten liefert die Firma E. Geissler & Co., Berlin W 50, Schaperstr. 32, nach vorheriger Anfrage.

Glasstab auf das Minimum reduziert. Beide Büretten sind mit Einstellungskugeln versehen, von denen a durch einen Druckschlauch mit der Bürette A, b durch einen gewöhnlichen Schlauch mit der Bürette B verbunden ist. Das Ganze wird durch leicht lösbare Klammern an einem Holzgestell festgehalten, hinter dem unten die Stickstoff-Druckflasche liegt. An Hähnen ist vorhanden bei Kugel a ein Drei-Wege-Hahn 5 zur Entlastung der Apparatur vom Druck. Bürette A hat oben zwei Hähne, Hahn 1 dient zur Einfüllung des Untersuchungs-Gemisches und des Sauerstoffs, Hahn 2 schließt oder öffnet den Zugang zur Verbindungsrohre C. An ihrer unteren Krümmung sitzt Hahn 3, darüber ist C als dickwandige Capillare ausgebildet, an der Hahn 4 angebracht ist.

Die Handhabung des Apparates gestaltet sich so: Nach Füllung der Bürette A und der Kugel a mit entsprechenden Wasser-Mengen öffnet man vorsichtig das Hauptventil H der Druckflasche F und bringt das Reduzierventil V auf den für die poröse Kerze jeweils erforderlichen Druck (0.8—2 Atü). Dann öffnet man zuerst Hahn 1, darauf Ventilhahn v, der durch einen Druckschlauch mit der Kugel a verbunden ist, und verdrängt die Luft aus A durch das ansteigende Wasser.

Erreicht das Sperrwasser die Mündung von Hahn 1, schließt man ihn und öffnet die Hähne 2, 3 und 4. Man verdrängt dann die Luft aus C; ist das Wasser bei Hahn 4 angelangt, so schließt man diesen und treibt die Luft aus der Capillare und dem schädlichen Raum der Kerze. War Bürette B mit Wasser aufgefüllt und der an ihrer Spitze befestigte Hahn 6 geschlossen, so kann das Volumen der verdrängten Luft und somit der schädliche Raum bestimmt werden.

Schließlich stellt man durch Öffnen des Drei-Wege-Hahns 5 nach außen den Druck ab und läßt nun durch Hahn 1 Gasgemisch und Sauerstoff ein. Inzwischen entleert man auch Bürette B vom hereingedrückten Wasser und gibt in sie Kolloid und Schäumungsmittel. Durch Wiederherstellung des Druckes auf die Sperrflüssigkeit in Kugel a treibt man nun nach Öffnen der Hähne 2, 3 und 4 das Gasgemisch in die Röhre C, deren Wasser aus Hahn 4 ausfließt. Ist der Anfang des Gasgemisches oberhalb von Hahn 3 angelangt, wird Hahn 4 geschlossen und die eigentliche Katalyse, d. h. das gleichmäßige Durchdrücken der gesamten Gasmenge durch die Kerze in die kolloide Palladiumlösung, beginnt. Erreicht die nachrückende Sperrflüssigkeit die Capillare oberhalb von Hahn 4, so wird der Druck abgestellt.

Aus der erfolgten Volumverminderung des Gasgemisches wird sein Wasserstoffgehalt bestimmt nach der Formel:

$$V_W = 2 \frac{(V_A - V_S - V_B)}{3}$$

V_W = Volumen des im Gasgemisch enthaltenen Wasserstoffs,

V_A = Volumen des Gasgemisches + Sauerstoff, abgelesen in Bürette A,

V_S = Volumen des schädlichen Raumes,

V_B = Volumen des unkatalsierten Gasrestes, abgelesen in Bürette B.

Der Wasserstoffgehalt, in Prozenten ausgedrückt, ergibt sich nach der Formel:

$$\frac{2 (V_A - V_S - V_B) \cdot 100}{3 \cdot (V_A - V_S)}$$

In Tabelle 6 seien dann einige Beispiele der beschriebenen Wasserstoff-Bestimmung angeführt, die dartun sollen, daß Stickstoff und Methan in wechselnden Mengen nicht mitreagieren, andererseits aber wasserstoff-arme und wasserstoff-reiche Gasgemische eine praktisch befriedigende Katalyse ergeben.

Tabelle 6.

Flüssigkeitsmenge 250 ccm mit insgesamt 0.05 g kolloidem Palladium, davon 225 ccm in der Katalysator-Röhre mit 0.045 g Palladium. Schäumungsmittel insgesamt 1 g hydro-zimtsaures Natrium. SK-Kerze mit einem angewandten Druck von 1.8 Atü Temp. 20°.

Nr.	Wasserstoff in ccm	Sauerstoff in ccm	Stickstoff in ccm	Methan in in ccm	Katalysierte Menge in ccm		Dauer der Katalyse in Min.
					ber.	gef.	
1	20	30	20	—	30	30	12
2	30	40	40	—	45	44.8	16
3	10	50	50	—	15	15	16 ^{1/2}
4	10	20	80	—	15	14.8	17
5	40	60	20	—	60	59.9	18
6	50	20	10	—	75	59.4	17
nach nochmaligem Durchdrücken + 20 ccm neuem Sauerstoff: 15.5							
7	40	20	40	—	60	54	16
nach nochmaligem Durchdrücken ohne Zusatz von Sauerstoff: 5.6							
8	20	30	10	10	30	30.2	13
9	10	40	20	20	15	14.8	15
10	50	40	15	15	75	75.1	16
11	5	10	70	20	7.5	7.3	15 ^{1/2}

Zum Schluß gebührt unser besonderer Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die auch in diesem Falle unsere Arbeiten ermöglicht hat, sowie der I.-G. Farbenindustrie für die zur Verfügung gestellten Schäumungsmittel.

255. Joseph Loevenich und Hanns Gerber: Verhalten von 1.1-Brom-nitro-kohlenwasserstoffen, II. Mitteil.¹⁾: Verhalten von 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen.

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

(Eingegangen am 31. Mai 1930.)

Das 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen hat in seiner Molekularstruktur ähnlich viele negative Gruppen wie die von uns bereits untersuchten Brom-nitro-kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe, nämlich das 1.1-Brom-nitro-butylen und das 1.1-Brom-nitro-amylen. Da es sich bei dem hier zur Untersuchung stehenden Brom-nitro-kohlenwasserstoff um ein aromatisches Äthylen handelt, in dem die negativen Atomgruppen noch stärker hervortreten, weil die am 2-Kohlenstoffatom stehende Phenylgruppe negative Eigenschaften besitzt, war zu erwarten, daß Brom-nitro-phenyl-äthylen eine noch weit geringere Neigung zeigt, negative Atome bzw. Atomgruppen anzulagern, um so leichter aber positive Atomgruppen zu addieren als die Brom-nitro-olefine. Daß in der Tat die bei diesen festgestellten Eigenschaften

¹⁾ I. Mitteil.: B. 63, 636 [1930].