

b) Darstellung des Monohydrochlor-äthylabietinats,  $C_{22}H_{35}ClO_2$ : Der Schmp. der genau wie die Methylverbindung erhaltenen, in derben Nadeln auskrystallisierten Substanz lag bei  $82-84^0$ .

12.657 mg Sbst.: 4.843 mg  $AgCl$ . — 8.608 mg Sbst.: 3.376 mg  $AgCl$ . — 6.894 mg Sbst.: 2.665 mg  $AgCl$ .

$C_{22}H_{35}ClO_2$ . Be..  $Cl$  9.67. Gef.  $Cl$  9.47, 9.68, 9.56.

Zur Ausführung der Arbeit standen uns von Seiten der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule Mittel zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

### 397. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, III. Mitteil.: H. Kautsky und W. Baumeister: Der Einfluß der polaren Adsorption auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von Farbstoffen.

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

(Eingegangen am 3. August 1931.)

Die vorhergehende Mitteilung<sup>1)</sup> endete mit der Frage nach der Beweglichkeit polar adsorbierter, fluoreszierender Farbstoff-Moleküle und ihrer Zusammenstöße innerhalb einer Grenzfläche. Im Zusammenhang mit der Photoluminescenz interessiert uns diese Frage in Hinblick auf die Dauer der Anregungszustände der belichteten Farbstoffe und auf die möglichen Energie-Ausbeuten bei Energie-Umwandlungen an Grenzflächen. Um einen weiter reichenden Ausblick zu erlangen, untersuchen wir nicht das Verhalten der adsorbierten Farbstoff-Moleküle zueinander, sondern ihre Beziehung gegenüber festgelegten Orten derselben Grenzfläche, die den Farbstoff chemisch umzuwandeln vermögen. Die bestimmte experimentelle Fragestellung lautet: Wie verhält sich das an Kieselsäure-Gel adsorbierte, leicht hydrierbare Methylenblau in Gegenwart von Wasserstoff und Wasser gegenüber dem an derselben Grenzfläche fixierten, äußerst fein dispersen Platin? Durch Messung der Hydrierungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen soll sich ergeben, ob die Adsorption durch Bildung einer verdichteten, beweglichen Schicht von Farbstoff-Molekülen bzw. -Ionen eine Erhöhung der wirksamen Konzentration des Farbstoffes für die Hydrierungsgeschwindigkeit bedingt, oder ob durch eine örtliche Festlegung der adsorbierten Farbstoff-Moleküle gegenüber den Platin-Teilchen, die wirksame Konzentration so weit herabgesetzt sein kann, daß praktisch nur der in Lösung befindliche Anteil des Farbstoffes, der im Adsorptionsgleichgewicht mit der Oberfläche steht, für die Hydrierung in Betracht kommt. Bei letzterem wird selbstverständlich auch eine Wechselwirkung der adsorbierten Farbstoff-Moleküle untereinander in der Grenzfläche ausgeschaltet.

Die zu untersuchenden Katalysator-Adsorbat-Systeme werden folgendermaßen aufgebaut: An Kieselsäure-Gel werden  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ -Ionen durch polare Adsorption gebunden und das im Vakuum getrocknete Adsorbat mit Wasserstoff bei  $360^0$  reduziert. Durch diese Arbeitsweise soll ein Zu-

<sup>1)</sup> Photoluminescenz fluoreszierender Farbstoffe an Grenzflächen, B. 64, 2053 [1931].

sammentreten der bei der Reduktion entstehenden, über die Oberfläche verteilten Platin-Atome zu größeren Teilchen möglichst vermieden werden. Die Grenzflächen dieses Kieselsäure-Platin-Katalysators werden dann durch Adsorption aus wäßriger Lösung mit Methylenblau-Molekülen so weit bedeckt, daß die damit im Gleichgewicht befindliche Lösung noch nicht oder nur kaum gefärbt erscheint.

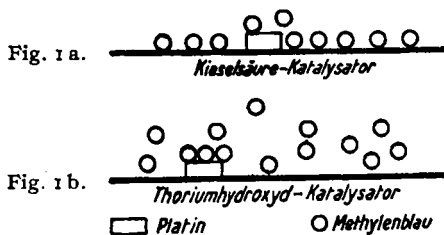
Um die katalytische Wirkung des Platins, unabhängig von der an der gleichen Grenzfläche adsorbierten Farbstoffmenge, ausschließlich auf das in Lösung befindliche Methylenblau zu untersuchen, wurden Thoriumhydroxyd-Platin-Katalysatoren in ähnlicher Weise wie bei der Kieselsäure hergestellt. Thoriumhydroxyd adsorbiert kein Methylenblau. Entsprechend seinem basischen Charakter wurden primär  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{--}$ -Ionen adsorbiert und dann trocken schon bei  $120-150^\circ$  zu Platin reduziert. Die hydrierende Wirkung des fein verteilten Platins auf dem sauren und auf dem basischen Träger ist einigermaßen vergleichbar.

In einer Warburg-Apparatur (siehe experimenteller Teil) wird der zeitliche Verlauf der katalytischen Hydrierung von Methylenblau durch die beiden Katalysatoren gemessen. Als Grundlage für den Wasserstoff-Verbrauch steht fest, daß zur Hydrierung von 1 Mol. Methylenblau zum farblosen Leuko-methylenblau 1 Mol. Wasserstoff verbraucht wird. Aus der Druckabnahme bei der Hydrierung kann man also direkt auf die Anzahl der am Platin hydrierten Methylenblau-Moleküle schließen.

Eine schematische Zeichnung (Fig. 1a u. 1b) soll die beiden

Methylenblau-Katalysatoren charakterisieren. An der negativ geladenen Kieselsäure ist

praktisch alles Methylenblau adsorbiert; bei dem positiv geladenen Thoriumhydroxyd praktisch alles in Lösung. Der zur Hydrierung gelangende Farbstoff wird an das Platin adsorbiert. Bei konstanter Sättigung der Platin-Teilchen mit Methylenblau-Molekülen wird die Hydrierungsgeschwindigkeit konstant, also unabhängig von der Konzentration in Lösung sein. Bei glatt verlaufenden Hydrierungen in normal angewendeten Konzentrationsgebieten findet man vielfach ein solches Verhalten (Fig. 2)<sup>2)</sup>. Erst bei außerordentlich niedrigen Konzentrationen, am Ende der Messung, tritt eine Konzentrations-Abhängigkeit in der Krümmung der Kurve in Erscheinung. Dasselbe Kurvenbild gewinnt man bei der Hydrierung einer Lösung, die 0.006 Millimol Methylenblau in 3 ccm Wasser enthält, mittels eines Thoriumhydroxyd-Katalysators (0.07776 g Thoriumhydroxyd, daran 0.0002 Millimol Pt). Wie schon betont, wird das Methylenblau an Thoriumhydroxyd nicht adsorbiert. In Fig. 3 ist auf der Ordinate die Menge verbrauchten Wasserstoffs in cmm, auf der Abszisse die Zeit in Minuten eingetragen. Das Methylenblau wird bei  $20^\circ$  in 25 Min. quantitativ bis zur völligen Entfärbung hydriert. Selbst bei den ganz geringen Konzentrationen an Methylen-



<sup>2)</sup> W. Hückel, *Katalyse mit kolloiden Metallen* [1927], S. 62.

blau, wie sie hier verwendet wurden, ist noch keine Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von der Konzentration festzustellen.

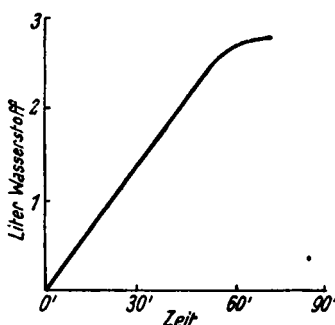


Fig. 2.

10 g Phenyl-essig-propionsäure, 80 ccm  $H_2O$   
5 ccm HCl; 3 At,  $50^\circ$ , 1 g Platin (Hückel).

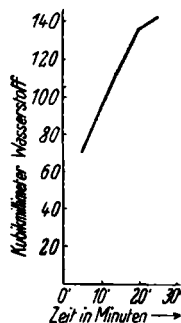


Fig. 3.

Wie ist der zeitliche Verlauf der katalytischen Hydrierung bei dem Methylenblau-Kieselsäure-Platin-Katalysator (0.257 g Silica-Gel, daran adsorbiert 0.006 Millimol Methylenblau und 0.0002 Millimol Platin)? An ihm ist praktisch das gesamte Methylenblau adsorbiert. In der farblosen Lösung befindet sich nur ein ganz verschwindend geringer Bruchteil des Farbstoffes, der mit dem adsorbierten Anteil im Gleichgewicht steht. Der Verlauf der Hydrierung wird durch Fig. 4 veranschaulicht. Die wirksame Konzen-

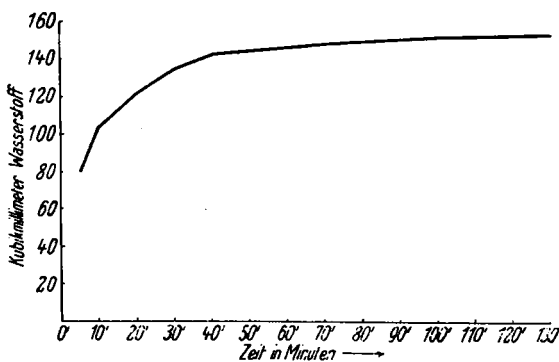


Fig. 4.

tration der angewandten 0.006 Millimol Methylenblau ist in diesem Falle so gering, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit schon am Anfang der Messung eine starke Abhängigkeit von der Konzentration zeigt. Die Hydrierung verläuft sehr langsam; bei sehr geringen Konzentrationen adsorbierten Methylenblaus — gegen Ende der Messung — so langsam, daß eine völlige Entfärbung des Adsorbates in absehbaren Zeiten (2–3 Stdn.) nicht erreicht wird. Die Adsorption des Farbstoffes an die Kieselsäure bewirkt demnach eine starke Hemmung der Hydrierungsgeschwindigkeit. Diese Hemmung beruht, wie wir gleich sehen werden, auf einen anderen

Vorgang als er bei der Oxydation der Oxalsäure an Kohle von Warburg<sup>3)</sup> beschrieben wurde. Dort wird die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigender Oxalsäure-Konzentration gehemmt. Erklärt wird dieses Verhalten durch die zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit Oxalsäure, wodurch das Hineindiffundieren des Sauerstoffs in die Grenzfläche zunehmend behindert werden soll.

In unserem Falle tritt bei einer Zunahme der Methylenblau-Konzentration eine entgegengesetzte Änderung ein. Erhöht man die Farbstoff-Konzentration, so wird auch die Hydrierungsgeschwindigkeit erhöht. In Figur 5 und 6 wurden unter Konstanthaltung der übrigen Bedingungen, wie sie bei Figur 4 angewendet wurden, die Methylenblau-Anfangskonzentrationen in Fig. 5 auf 0.012 Millimol, in Fig. 6 auf 0.018 Millimol gebracht.

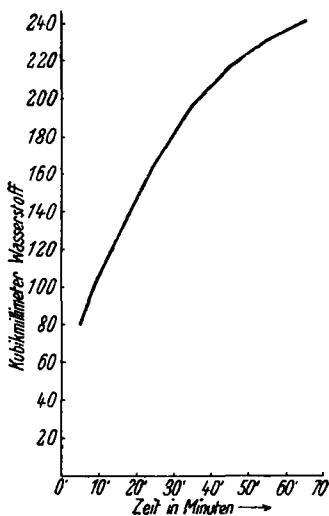


Fig. 5.

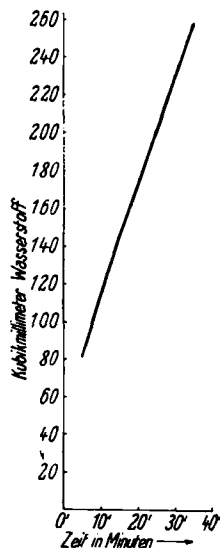


Fig. 6.

Bei diesen Konzentrationen ist die überstehende, reine Lösung tiefblau gefärbt, die Konzentration in Lösung also schon verhältnismäßig groß. Ungefähr in der Größenordnung von Fig. 3. Bei der Anfangskonzentration von 0.018 Millimol Methylenblau ist die Hydrierungsgeschwindigkeit in den ersten 20–30 Min. unabhängig von der Methylenblau-Konzentration; gerade so, wie bei dem System Thoriumhydroxyd-Katalysator und gelöstes Methylenblau.

Aus alledem läßt sich zwanglos schließen, daß der in Lösung befindliche Anteil die Hydrierungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Adsorption des Farbstoffes veranlaßt eine starke Abnahme der zur Hydrierung wirksamen Konzentration. Sie läßt sich nur dadurch erklären, daß die Diffusionsfähigkeit der adsorbierten Farbstoff-Moleküle in der Grenzflächenschicht stark herabgesetzt oder völlig verhindert ist. Danach muß man erwarten, daß bei

<sup>3)</sup> O. Warburg, Pflügers Arch. Physiol. 155, 547 [1914]; H. Freundlich u. Bjercke, Ztschr. physikal. Chem. 91, 31 [1916].

den gleichen Konzentrations-Verhältnissen in Lösung, wie sie durch das Adsorptionsgleichgewicht von 0.006 Millimol adsorbierten Methylenblaus an Kieselsäure (Fig. 4) gegeben sind, auch beim Thoriumhydroxyd-Katalysator eine ähnliche Kurve wie Fig. 4 zu erwarten sein wird. Zur Ausführung der Versuche fügen wir in einer Probe katalysator-freies Methylenblau-Adsorbat (0.267 g Kieselsäure, 0.006 Millimol Methylenblau) und reinen Thoriumhydroxyd-Katalysator (0.7776 g Thoriumhydroxyd, 0.0002 Millimol Platin) unter 3 ccm Wasser zusammen. Jetzt haben wir die gleichen Konzentrationsverhältnisse wie bei Kurve 4, nur sind die Oberflächen die den Farbstoff binden, getrennt von den Oberflächen die das Platin enthalten. Die Konzentration in Lösung muß streng die gleiche wie in Fig. 4 sein. So kann ausschließlich nur Methylenblau hydriert werden, welches in Wasser gelöst ist. Die Kurve Fig. 7 gleicht in ihrem Verlauf weitgehend der Kurve

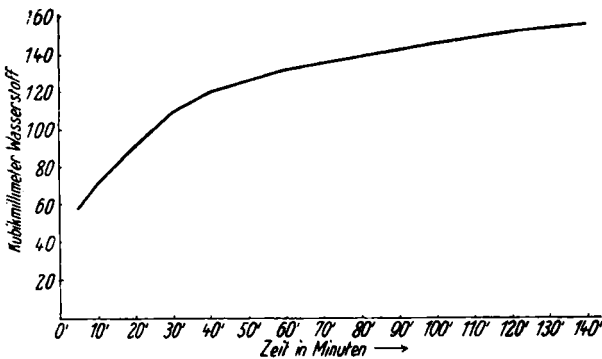


Fig. 7.

Fig. 4. Die Hydrierungsgeschwindigkeit ist etwas geringer. Einen analogen Unterschied finden wir aber auch, wenn die Wirkung des Platins an der Kieselsäure und am Thoriumhydroxyd bei Methylenblau-Konzentrationen verglichen wird, bei denen die Hydrierungsgeschwindigkeiten unabhängig von der Farbstoff-Konzentration sind (Vergleich von Fig. 3 und Fig. 6). Wir erwarteten übrigens auch gar nicht, daß die Wirkung der 0.0002 Millimol Platin an den beiden verschiedenen Trägern gleiche Hydrierfähigkeit haben müssen.

Das Ergebnis der Messungen ist, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit des Methylenblaus durch polare Adsorption außerordentlich gehemmt wird. Die Hemmung ist umso größer, je geringer die Konzentration der Lösung ist, die im Gleichgewicht mit der an der Oberfläche befindlichen Methylenblau-Menge steht. Hydriert wird tatsächlich nur der jeweils im Wasser gelöste Anteil, der zu dem Platin des Katalysators gelangt und an diesem adsorbiert wird. Bei unlöslichen, polar adsorbierten Farbstoffen muß natürlich die Hydrierungsgeschwindigkeit unmeßbar klein werden. Innerhalb der Grenzfläche findet zwischen den polar adsorbierten Farbstoff-Molekülen untereinander und gegenüber den katalytisch wirkenden Orten, keine merkliche Diffusion und damit auch keine direkte Wechselwirkung statt. Der Austausch der Moleküle erfolgt über den Weg der Lösung.

Für die in Aussicht genommenen Synthesen komplizierterer Systeme zur Untersuchung von Energie-Umwandlungen an Grenzflächen und auch für die Beurteilung gewisser biologischer Grenzflächen-Vorgänge sind die erhaltenen Ergebnisse insofern wichtig, als sie zeigen, wie die verschiedensten adsorbierten Moleküle oder Ionen an ein und derselben Grenzfläche unabhängig nebeneinander bestehen und ihre Wirkungen ausüben können. Ferner sieht man auch, daß die Geschwindigkeit von Grenzflächen-Vorgängen trotz sehr hoher Konzentrationen der beteiligten Stoffe durch polare Adsorption geregelt werden kann.

Die in der vorhergehenden Untersuchung<sup>1)</sup> beobachtete, weit größere Helligkeit der Fluoreszenz nasser Adsorbate gegenüber Lösungen, ist durch die weitgehende Aufhebung der Diffusion und damit der Zusammenstöße der polar adsorbierten fluoreszierenden Farbstoff-Moleküle innerhalb der Grenzfläche erklärt. Für die Phosphoreszenz und Fluoreszenz trockener, evakuierter Adsorbate gilt natürlich das gleiche in noch erhöhtem Maße.

Ähnliche Verhältnisse wie sie hier bei den Farbstoffen beschrieben wurden, finden sich, voraussichtlich recht allgemein, bei der polaren Adsorption an ionogenen Grenzflächen. Die apolare Adsorption ist, wie besonders aus den Versuchen von Volmer<sup>4)</sup> hervorgeht, durch eine lebhaftere Diffusion der adsorbierten Moleküle in der Grenzfläche ausgezeichnet. Die Adsorption wirkt in diesem Falle als eine aktive Konzentrations-Erhöhung.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Katalysatoren und Adsorbate.

An die Adsorbienzen Kieselsäure und Thoriumhydroxyd werden mehrwertige komplexe Platin-Ionen, die der Grenzfläche entgegengesetzt geladen sind, durch polare Adsorption fixiert. Die Adsorptionsverhältnisse dürften bei den Platin-Salzen denen bei den Farbstoffen, wie sie im allgemeinen Teil beschrieben sind, weitgehend analog sein. Nach der Reduktion der getrockneten und erhitzten Adsorbate mit Wasserstoff, sollten einzelne Platinatome auf der Oberfläche verteilt sein. Die Beweglichkeit der apolar adsorbierten Platinatome scheint indessen groß genug zu sein, um ein Zusammenreten zu, wenn auch sehr fein dispersen Platin zu ermöglichen. Die Katalysatoren zeigen nämlich, besonders bei etwas höheren Konzentrationen, gelbe bis braune Färbungen, die denen verd. kolloidaler Platin-Lösungen gleichen. Von den zur Verwendung kommenden Platinsalzen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  wurden vorerst Lösungen hergestellt, von denen 1 ccm genau 0.01 Millimol Platin enthält.

Darstellung der Kieselsäure-Katalysatoren: Zu 10 g luft-trockner Kieselsäure (chemisch rein, gefällt, de Haën), in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, wurden weitere 50 ccm Wasser, die die gewünschte Menge Platosamin-Ionen enthielten, zugesetzt. Das Kieselsäure-Platosamin-Adsorbat blieb zum Adsorptions-Ausgleich in der Lösung über Nacht stehen. Nach dem Abfiltrieren auf einem Glasfritten-Filter und 4-stdg. Trocknen bei 120—150° wurde es quantitativ in das Reduktionsgefäß gebracht und im Hochvakuum bei 150° weiter getrocknet. Das Staube wird durch Einfügen einer Capillare vermieden. Die Reduktion geschieht nachher im gleichen Gefäß mit Wasserstoff durch 2-stdg. Erhitzen auf 300° (mit einem überschobenen elektrischen Ofen). Vor dem Öffnen des abgekühlten Gefäßes wird der Wasserstoff abgepumpt, um Knallgas-Explosionen zu vermeiden. Der trockne Katalysator nimmt gierig Wasserdampf aus der Luft auf, was das Wägen sehr

<sup>4)</sup> Volmer u. Adhikari, Ztschr. Physik **35**, 170, 1722 [1925].

erschwert. Deshalb empfiehlt es sich, ihn vor den Wägungen in sauberer, normal feuchter Atmosphäre bis zur Gewichtskonstanz stehen zu lassen. Nachdem sein Gewicht feststeht, wird er in Portionen geteilt, die alle genau gleiche Platin-Mengen enthalten. Die Platin-Konzentration der Katalysatoren ist durch die Konzentration der Platosamin-Lösung bestimmt, aus der adsorbiert wurde. Bei sehr geringen Konzentrationen wird das Platosamin-Ion praktisch quantitativ adsorbiert; bei den höheren Konzentrationen, die wir ausnahmsweise verwendeten, blieben unadsorbiert im Filtrat ca. 1—3%, die nach Ruer<sup>5)</sup> nachgewiesen wurden.

Die Darstellung des Thoriumhydroxyd-Katalysators ist in den wesentlichen Punkten die gleiche wie bei dem Kieselsäure-Platin-Katalysator. Die primär adsorbierten  $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{--}$ -Ionen werden schon bei 120—150° durch Wasserstoff reduziert. Etwas Mühe verursachte die Darstellung eines geeigneten Thoriumhydroxyd-Geles. Das nach Kohlschütter aus dem Oxalat durch Erhitzen gewonnene Oxyd ist sehr voluminös und sauber, aber nicht zur Adsorption geeignet. Es fehlen aufladende Ionen, die austauschfähig sind. Auch das aus Thoriumnitrat-Lösung durch Ammoniak gefällte Hydroxyd ist unbrauchbar, da das  $\text{NO}_3$  durch Auswaschen kaum völlig zu entfernen ist. Wasserstoff-Verbrauch und baldige Inaktivierung des Katalysators ist die Folge davon. Ein geeignetes  $\text{NO}_3$ -freies Hydroxyd ließ sich schließlich doch auf besondere Art aus Thoriumnitrat herstellen: 150 g Thoriumnitrat (Merck) werden mit 500 ccm konz. Ammoniak übergossen und unter Rühren einige Stdn. stehen gelassen, nach Abnutschen öftere Male gründlich mit Ammoniumacetat und Ammoniak ausgekocht und dann mit ammoniak-haltigem Wasser gewaschen. Auf diese Weise ist die Salpetersäure soweit entfernt, daß sie nicht mehr nachgewiesen werden kann und die Hydrierung nicht beeinflußt. Die jedesmal auf die gleiche Weise hergestellten Kieselsäure- und Thoriumhydroxyd-Katalysatoren ergeben bei der Hydrierung immer völlig reproduzierbare Werte.

**Herstellung der Methylenblau-Kieselsäure-Platin-Katalysatoren:** Methylenblau wird von Kieselsäure bedeutend besser adsorbiert, als Krystallviolett und andere untersuchte Farbstoffe. Die adsorbierten Mengen sind so groß, daß man auch bei Verwendung sehr geringer Adsorbentmengen in ein brauchbares Messungsbereich gelangen kann. 0.9331 g Kieselsäure-Platin-Katalysator (0.009 Millimol Pt) werden in 100 ccm Methylenblau-Lösung (0.03 Millimol Farbstoff) verteilt, 3 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und dann im Fritten-Filter abfiltriert. Der Gehalt des farblosen Filtrats an Methylenblau konnte selbstverständlich vernachlässigt werden. Der Filter-Rückstand kommt quantitativ in ein großes Wägeglas zum Trocknen. Nach Gewichtskonstanz wird die gesamte Menge des Methylenblau-Katalysators, wie es schon früher beschrieben worden ist, in 5 Portionen von je 0.267 g geteilt, von denen jede 0.0002 Millimol Platin und 0.006 Millimol Methylenblau enthielt.

Die Messung der Hydrierungsgeschwindigkeit wurde in einer Warburg-Apparatur ausgeführt<sup>6)</sup>. Nur dadurch ist es möglich, mit derart geringen Konzentrationen an Platin und Methylenblau, wie sie hier angewendet wurden, zu arbeiten und die minimalen Reaktionsumsätze zu ermitteln. Der Bau der Warburg-Apparatur und die Meßmethoden sind in Handbüchern eingehend beschrieben<sup>7)</sup>. Hier gehen wir deshalb nur auf wenige Einzelheiten ein, die speziell für unsere Untersuchung in Anwendung kamen. Das von uns benützte Manometer ist in Fig. 8 schematisch gezeichnet. Die 300 mm lange Manometer-Capillare ist mit Brodiescher Flüssigkeit gefüllt. Die Substanz wird in das Kölbchen eingewogen und genau 3 ccm Wasser aus einer Pipette dazugegeben. Die an-

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. 14, 310.

<sup>6)</sup> Die Einführung in die Arbeitsweise mit der Warburg-Apparatur verdanken wir dem gütigen Entgegenkommen von Hrn. Prof. O. Meyerhof, der uns für diese Messungen einen Platz in seiner Abteilung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung in Heidelberg, zur Verfügung stellte. Wir möchten unseren ganz besonderen Dank nochmals an dieser Stelle aussprechen.

<sup>7)</sup> Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Bd. 3 [1929]: Methode der manometrischen Messung von Atmung und Gärung von H. A. Krebs, S. 635.

gewendeten Mengen richten sich danach, daß bei einer mittleren Schüttelgeschwindigkeit die Durchmischung, und damit die Einstellung der Gleichgewichte, so weitgehend ist, daß eine Steigerung der Schüttelgeschwindigkeit keine Erhöhung der Umsätze bedingt. Vom Kieselsäure-Katalysator werden immer 0.2670 g, vom Thoriumhydroxyd-Katalysator, wegen des höheren spezif. Gew., 0.7770 g angewendet. Die Methylenblau-Konzentrationen wurden so gewählt, daß der bei der Hydrierung verbrauchte Wasserstoff ungefähr 50—250 cmm beträgt. Das ist ein Bereich, der bequem und genau gemessen werden kann. Das gleiche gilt für den zeitlichen Verlauf der Hydrierung, der von der festgesetzten Platin-Konzentration abhängig ist.

Der zur Hydrierung verwendete Wasserstoff war sehr rein. Teils wurde er einem Panethschen elektrolytischen Wasserstoff-Entwickler, teils einer Bombe elektrolytischen Wasserstoffs entnommen. Eine 15 cm lange Schicht Palladium-Asbest, der auf 350—400° erhitzt war, befreite das Gas völlig von Sauerstoff.

Das Überleiten von Wasserstoff über das Hydrierungsgemisch zur Verdrängung der Luft und Sättigen des Wassers ist hier nicht angängig, weil dabei gleich die zu messende Hydrierung einsetzt. Genaue Messungen sind nur dann möglich, wenn mit dem Zutritt von Wasserstoff auch schon die Messung beginnen kann. Vorheriges Evakuieren führt dabei zum Ziel. Erst wird die Manometer-Capillare bis zum Hahn 1 mit Wasserstoff einfach dadurch gefüllt, daß man vom Dreiweghahn 2 Wasserstoff durch den Apparat bei abgenommenen Kölbchen, strömen läßt. Dabei bleibt Hahn 1 offen, und die Flüssigkeitssäule im Manometer wird auf und ab bewegt. Nach Schließen des Hahnes 1 setzt man das beschickte Kölbchen an den vom Wasserstoff befreiten Schliffteil an. Unter Rütteln wird das Kölbchen mit einer Wasserstrahl-Pumpe in 2 Min. völlig luft-frei evakuiert. Wasser und Katalysator sind dadurch ebenfalls gasfrei geworden. Das evakuierte Kölbchen wird 15 Min. zum Wärme-Ausgleich im Thermostaten bei 20° geschüttelt. Unterdessen strömt dauernd reiner Wasserstoff durch eine in den Thermostaten versenkte Bleischlange und wird dadurch auf die Temperatur des Kölbchen-Inhalts gebracht. Ein kurzes Stück Vakuum-Schlauch verbindet dann die Wasserstoff-Leitung mit Hahn 2 und durchströmt ihn. Nun beginnt die Messung: Das Kölbchen wird mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck gefüllt, wobei die Wasser-Oberfläche nicht aufgewirbelt werden darf. Sofort wird Hahn 1 geöffnet, der Manometer-Stand eingestellt und abgelesen, die Zeit gestoppt und die Schüttelvorrichtung eingeschaltet. Das Einströmenlassen des Wasserstoffs und die rasche Folge der übrigen Handgriffe ist nach einiger Übung sehr gleichmäßig zu gestalten, was aus den übereinstimmenden Werten hervorgeht. Bei der Manometer-Ablesung, die alle 5 oder 10 Min. erfolgt, wird der rechte Schenkel konstant auf 250 mm eingestellt und die Differenz gegenüber dem linken abgelesen. Wie üblich wurden Druck und Temperatur-

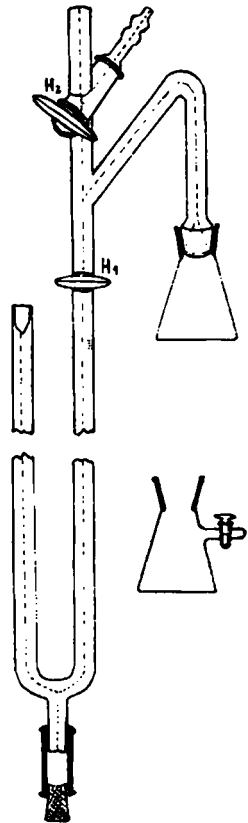


Fig. 8.



Tabelle 1. Wasserstoff-Aufnahme

0.2433 g Kieselsäure-Katalysator mit 0.01 Millimolen Platin			0.2385 g Kieselsäure-Katalysator mit 0.005 Millimolen Platin		
Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm		Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	
	I.	II.		I.	II.
5'	131.30	129.20	5'	86.30	82.00
10'	141.00	142.30	10'	93.30	89.00
15'	145.90	146.20	15'	98.70	94.30
20'	147.60	149.50	20'	102.50	97.80
25'	148.70	151.20	25'	103.60	98.70
30'	148.70	151.20	30'	103.60	98.70

Schwankungen eliminiert, indem ein nur mit Wasser beschicktes Kontrollkölbchen in der Apparatur mitgeschüttelt und die Änderungen des Manometer-Standes mitbestimmt wurden.

Bei diesen Messungen ist das Methylenblau nicht der einzige Wasserstoff-Verbraucher. Um die reine Wasserstoff-Aufnahme durch das Methylenblau festzustellen, muß die Wasserstoff-Absorption durch das Wasser, durch das Platin und eventuell auch durch den Träger gemessen und in Abzug gebracht werden.

Der Absorptionskoeffizient von Wasserstoff in Wasser ist bei 20° 0.01837. 3 ccm Wasser lösen demnach 55.1 cmm Wasserstoff. Bei sehr gleichmäßigem Arbeiten findet man unter den gewählten Bedingungen einen Wert von  $53 \pm 2$  cmm. Dieser Wert stellt sich bei der üblichen Schüttelgeschwindigkeit schon nach 1 Min. konstant ein. Dem Wasser beigemengter, reiner Träger, ohne Platin und Methylenblau, verändert diesen Wert nicht. Thoriumhydroxyd und Kieselsäure absorbieren unter Wasser keinen Wasserstoff.

Aufnahme des Wasserstoffs durch Platin: Zur Messung des vom Platin gebundenen Wasserstoffs wurden Katalysatoren mit verschiedenem Platin-Gehalt an gleichbleibenden Träger-Mengen hergestellt. Für diese Untersuchung benutzten wir ausschließlich Kieselsäure-Katalysatoren. Sie wurden in der schon angegebenen Weise, nach vorhergehendem Evakuieren, mit Wasserstoff geschüttelt. Von dem gesamten Wasserstoff-Verbrauch werden 53 cmm abgezogen; das ist die von den zugefügten 3 ccm Wasser absorbierte Wasserstoff-Menge. Daraus ergibt sich die rein vom Platin aufgenommene Menge. In der obigen Tabelle 1, die sich auf diese nur vom Platin aufgenommenen Mengen bezieht, sind aus den Messungsreihen je 2 Messungen für die verschiedenen Konzentrationen herausgegriffen. Die äußerste Fehlergrenze ist  $\pm 5\%$ , im Durchschnitt  $\pm 3\%$ . An Platin-Konzentrationen wurden untersucht: 0.01, 0.005, 0.0025 und 0.00125 Millimole Platin auf je 0.24 g Kieselsäure. Die Konzentrationen verhalten sich wie 8:4:2:1. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß sich die vom Platin aufgenommenen Wasserstoff-Mengen ganz annähernd wie 8:4:2:1 verhalten. Der Hauptanteil des insgesamt verbrauchten Wasserstoffs ist nach 5 Min. absorbiert. In der Folge zeigt sich nur noch eine geringe, zeitlich abfallende Aufnahme. Vielleicht sind die gefundenen Werte um einige Prozente zu hoch, da zu berücksichtigen ist, daß fein verteiltes Platin immer geringe Mengen Sauerstoff gebunden enthält.

durch Platin-Katalysatoren.

0.2402 g Kieselsäure-Katalysator mit 0.0025 Millimolen Platin			0.2337 g Kieselsäure-Katalysator mit 0.00125 Millimolen Platin		
Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm		Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	
	I.	II.		I.	II.
5'	34.90	38.70	5'	18.60	18.10
10'	39.80	41.40	10'	21.50	21.30
15'	41.40	43.00	15'	22.80	21.80
20'	41.90	43.00	20'	22.80	21.80
25'	41.90	43.00	25'	22.80	21.80
30'	41.90	43.00	30'	22.80	21.80

Wir untersuchten weiter die Abhängigkeit der Wasserstoff-Aufnahme bzw. -Abgabe vom umgebenden Gasdruck. Zu diesem Zweck wurde nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme das Kölbchen durch längeres Evakuieren wieder völlig entgast und von neuem die Wasserstoff-Aufnahme gemessen. Man findet dabei nur den Wert der Wasserstoff-Absorption in reinem Wasser (Tab. 2). Der Platin-Wasserstoff, wie wir ihn

Tabelle 2.

0.2402g Kieselsäure-Katalysator mit 0.0025 Millimolen Platin		0.2384 g Kieselsäure- Katalysator mit 0.001 Millimolen Platin		0.2385 g Kieselsäure- Katalysator mit 0.005 Millimolen Platin	
Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm
5'	52.20	5'	53.20	5'	52.30
10'	00.00	10'	00.00	10'	00.00

der Kürze halber nennen wollen, ist gegenüber Druckänderungen beständig. Er gibt keinen Wasserstoff an das Vakuum ab. Der evakuierte Platin-Wasserstoff entfärbt rasch Methylenblau-Lösung. Läßt man zu dem evakuierten Platin-Wasserstoff (0.005 Millimol Pt) Luft hinzutreten und schüttelt, so wird der gebundene Wasserstoff rasch verbrannt. Eine erneute Messung der Wasserstoff-Aufnahme im luft-freien System ergibt wieder eine starke Wasserstoff-Anlagerung an das Platin. Der Wert ist mit 73.5 cmm geringer, als der erste, unmittelbar festgestellte, von 98—103 cmm.

Zur Prüfung der aufgenommenen Menge Wasserstoff — unabhängig von einem eventuellen Wasserstoff-Mehrverbrauch durch Platinoxyde — haben wir folgende Messung ausgeführt: Erst wurde das Hydrid gebildet, dann der Wasserstoff abgepumpt und weiter reiner, absolut sauerstoff-freier Stickstoff zur Sättigung des Wassers ein und durchgeleitet. Diese Vorgänge wurden bei 25° durchgeführt. Bringen wir das Kölbchen, das einen seitlichen Hahn trägt, in den Thermostaten von 20°, so entsteht ein geringer Unterdruck. Dieser dient dazu, eine geringe, aus der Druckänderung errechenbare Menge reinen Sauerstoffs durch den seitlichen Hahn einzusaugen. Der Wasserstoff des Platins verbraucht eine ihm äquivalente Menge Sauerstoff, die aus der Druckabnahme bestimmt wird. Auch hier findet man einen geringeren Wert. (Der Absorptionskoeffizient von Sauerstoff spielt bei den hier angewandten Sauerstoff-Drucken keine Rolle; er kann höchstens 1—2 cmm betragen.) Sauerstoff-Verbrauch in 90 Min. (0°, 760 mm): 35.8 cmm O<sub>2</sub>, was einem Wasserstoff-Verbrauch von 71.60 cmm entspricht.

Tabelle 4.

Zu Kurve, Figur 3		Zu Kurve, Figur 4.		Zu Kurve, Figur 5.		Zu Kurve, Figur 6.		Zu Kurve, Figur 7.	
0.7770 g Thoriumhydroxyd mit 0.0002 Millimolen Platin und 0.006 Millimolen Methylenblau. 3 cem H <sub>2</sub> O		0.2670 g Kieselsäure mit 0.0002 Millimolen Platin und 0.006 Millimolen Methylenblau. 3 cem H <sub>2</sub> O		0.2670 g Kieselsäure mit 0.0002 Millimolen Platin und 0.006 Millimolen Methylenblau. 3 cem H <sub>2</sub> O, die 0.006 M. M. Methylenblau enthalten		0.2670 g Kieselsäure mit 0.0002 Millimolen Platin und 0.006 Millimolen Methylenblau. 3 cem H <sub>2</sub> O, die 0.012 M. M. Methylenblau enthalten		0.7770 g Thoriumhydroxyd mit 0.0002 M. M. Platin und 0.2670 g Kieselsäure mit 0.006 M. M. Methylenblau. 3 cem H <sub>2</sub> O	
Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm	Zeit in Min.	cmm Wasserstoff 0°, 760 mm
I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
0'	—	0'	—	0'	—	0'	—	0'	—
5'	69.8	5'	80.6	5'	77.2	5'	77.6	5'	57.7
10'	91.3	10'	101.1	10'	104.1	10'	111.7	10'	72.4
18'	113.2	18'	119.7	15'	125.6	15'	147.3	20'	91.0
20'	134.7	30'	133.9	25'	164.7	25'	202.9	30'	108.6
25'	141.0	40'	140.2	35'	196.0	35'	198.1	40'	109.4
30'	141.0	50'	142.5	45'	215.4	45'	218.8	60'	118.4
—	—	70'	146.4	55'	230.1	—	257.1	80'	131.6
—	—	100'	150.3	65'	238.4	—	—	140.4	145.1
—	—	130'	152.3	75'	244.3	—	—	147.8	145.1
—	—	160'	152.3	—	—	—	—	152.7	151.1
—	—	—	—	—	—	—	—	154.7	151.1
—	—	—	—	—	—	—	—	157.4	157.4
—	—	—	—	—	—	—	—	(160')	157.4

Die gesamten Tatsachen, die sich aus den Messungen ergeben, sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Wasserstoff-Aufnahme durch Platin.

Menge des Katalysat. in g	Millimole Platin am Katalysator	Wasserstoff-Ver- brauch in cmm, 0°, 760 mm	Volumina Platin: Molar. Verhältnis	
			Volumina Wasserstoff	Platin: Wasserstoff
0.2433	0.01	148.1	1 : 1624	1 : 0.66
0.2433	0.01	151.2	1 : 1658	1 : 0.67
0.2385	0.005	103.5	1 : 2294	1 : 0.92
0.2385	0.005	98.7	1 : 2165	1 : 0.88
0.2402	0.0025	41.9	1 : 1838	1 : 0.74
0.2402	0.0025	43.0	1 : 1887	1 : 0.76
0.2337	0.00125	22.8	1 : 1974	1 : 0.88
0.2337	0.00125	21.8	1 : 1913	1 : 0.77
0.2385	0.0050	73.5	1 : 1612	1 : 0.65
0.2385	0.0050	35.8 cmm Sauerstoff (= 71.6 cmm Wasserstoff)	1 : 1570	1 : 0.63

Die von uns benutzten Platin-Katalysatoren nehmen große Mengen Wasserstoff auf. Die Bindung des Wasserstoffs ist sehr fest, so daß im Vakuum kein Wasserstoff abgegeben wird. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ist ungefähr proportional der Katalysator-Menge. Das molare Verhältnis von Platin zu Wasserstoff ist 1 : 0.6—0.9. Das Verhältnis der Volumina ist 1 Vol. Platin auf 1600—2300 Vol. Wasserstoff. Kolloides Platin verhält sich demnach ganz ähnlich wie kolloides Palladium, bei dem C. Paal<sup>8)</sup> ein molares Verhältnis von 1 Palladium : 0.8—2.4 Wasserstoff und, in Volumina ausgedrückt, 1 : 900—3000 findet.

Für die Messungen der Hydrierungsgeschwindigkeit von Methylenblau-Adsorbaten wurden immer Katalysatoren verwendet, die nur 0.002 Millimol Platin enthielten. Ihre Wasserstoff-Absorption kann höchstens 1—2 cmm betragen, ein Wert, der ohne weiteres zu vernachlässigen ist. Die zu den Kurven gehörigen Versuchsprotokolle sind in Tabelle 4 (S. 2456) zusammengestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die weitherzige Unterstützung unserer Arbeit. In gleicher Weise danken wir auch der Gesellschaft der Freunde der Univ. Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen. Die Platinsalze wurden uns von der Firma G. Siebert in Hanau in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir ihr großen Dank schulden

<sup>8)</sup> C. Paal, B. 41, 817 [1908].