

Punkt 10 der genannten Arbeit lautet: „Die bisher auf Grund von Elementaranalysen versuchte Aufstellung von chemischen Formeln der sogen. Humussäuren ist wertlos, weil die Gewinnung von chemisch reinen Substanzen mit Hilfe alkalischer Lösungsmittel unmöglich ist.“

Es erscheint mir deshalb unverständlich, wie bis in die neueste Zeit „stickstofffreie Formeln“ für Humussubstanzen aus Braunkohle aufgestellt werden konnten⁴⁾.

Zur Trennung des Nickels vom Eisen mittels Ammoniak.

Von V. HASSREIDTER, Trooz.

(Eingeg. 25./5. 1909.)

Bei der Untersuchung der Frage, ob sich Zink vom Eisen durch einmalige Fällung mittels Ammoniak quantitativ und für die Erfordernisse der Technik in genügend scharfer Weise trennen ließe, hat sich das in dieser Zeitschrift 21, 66 (1908) bereits mitgeteilte Resultat ergeben, daß bei Anwendung von konz. Ammoniakflüssigkeit (0,9—0,92 spez. Gew.) sich die sogen. Adsorption (Rückhalt von Zink im Eisenhydroxyd) vollständig beseitigen läßt.

Es lag nun der Gedanke nahe, das Verhalten vom Nickel zum Eisen in gleicher Weise zu studieren. Zu diesem Behufe wurde chemisch reines Nickel (von E. Merck, Darmstadt) in Sulfat übergeführt, der Lösung desselben steigende Mengen von Eisenoxysulfat zugefügt, und die möglichst konz. Lösung mittels Ammoniak von 0,92 spez. Gew. gefällt. In einem aliquoten Teil des Filtrats wurde dann das Nickel durch Elektrolyse abgeschieden und bestimmt.

Das als Ausgangsmaterial dienende Nickel wurde in 3 Portionen von je 0,25 g in Sulfat übergeführt, mit Ammoniak und Ammoniumsulfat versetzt und elektrolysiert. Es wurde gefunden:

- | | | |
|------------|-------------|-----------------|
| 1. Versuch | 0,2502 g Ni | } Mittel 0,2503 |
| 2. „ | 0,2498 g Ni | |
| 3. „ | 0,2508 g Ni | |

Das vorliegende Material erwies sich demnach als genügend rein, zumal Abwesenheit von Kupfer noch speziell durch qualitativen Versuch festgestellt worden war.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate niedergelegt, die sich bei der Trennung von wechselnden Mengen von Nickel und Eisen ergeben haben.

Versuch	Total- Volumen	Ammoniak (0,92)	Fe	Ni	Nickel wieder- gefunden
	ccm	ccm	g	g	g
1	250	200	1	0,25	0,2527
2	250	200	1	0,50	0,4996
3	250	200	1	0,75	0,7463
4	250	200	1	1,00	0,9950
5	250	200	0,25	1,00	0,9965
6	250	200	0,50	1,00	0,9959
7	250	200	0,75	1,00	0,9988

⁴⁾ Vgl. hierüber u. a. Braunkohle 8, 76 (1909), Fußnote 19.

Das Verhalten des Nickels zum Eisen ist demnach, in bezug auf die Trennung durch einmalige Fällung mittels Ammoniaks, ganz ähnlich dem des Zinks zum Eisen.

Obige Trennungsmethode wird also da am Platze sein, wo es sich um Zeitersparnis handelt; trotzdem ist die Genauigkeit noch eine ziemlich zufriedenstellende.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß obige Versuche vor Einführung des sogen. Großmannschen Nickelreagens — das einen großen Fortschritt in der analytischen Chemie bedeutet — gemacht worden sind, und es sei Herrn A. Fievet für die exakte Durchführung derselben an dieser Stelle bestens gedankt.

Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen der organischen Verbindungen.

Von S. FOKIN.

(Schluß von S. 1459.)

Versuche mit verschiedenen Ölen.

a) Baumöl.

Der Firnis wurde dargestellt durch vorsichtiges Erwärmen von Öl und fettsaurem Kobaltsalz auf 130°, um eine Polymerisation zu vermeiden. Bei Abwesenheit von Sikkativen tritt gewöhnlich eine Polymerisation erst beim Erwärmen auf 180°; bei Gegenwart der Sikkative scheint die Neigung zur Polymerisation zu steigen. Das Kleben der auf das Glas aufgetragenen Schicht ist schon nach 2½—2¾ Stunden zu Ende, wobei ein Mattwerden vorhergeht, das allerdings nicht gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche eintritt. Dieses Mattwerden ist unbedingt der Polymerisation zuzuschreiben und deutet auf einen gleichzeitigen Verlauf zweier Prozesse hin, nämlich auf Oxydation und Polymerisation. Diese Erscheinung hat F a h r i o n ¹⁶⁾ seinerzeit beobachtet. Schon früher habe ich in einer Abhandlung über Polymerisationserscheinungen der trocknenden Öle darauf hingewiesen, daß polymerisiertes Öl (z. B. Leinöl) bezüglich des Trocknens sich wenig vom unveränderten Öl unterscheidet, und daß seine Trocknungsgeschwindigkeit sogar höher ist. Die Polymerisationserscheinung, die als Begleiter beim Trocknen des Baumöls so scharf auftritt, hat zur Folge, daß das Kleben schon bei einer Gewichtszunahme von 4,4% ¹⁷⁾ aufhört.

Angewandt 0,41 g Firnis auf einer 100 qcm großen Platte (Co = 0,33%). Das Öl war frisch.

Nach 6½ Std. beträgt die Gewichtszunahme 1,4 %
 „ 8 „ „ „ „ 4,75%
 „ 9⅔ „ „ „ „ 5,10%
 „ 10⅔ „ „ „ „ 5,55%
 „ 22 „ „ „ „ 8,05%
 „ 24½ „ „ „ „ 8,60%

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1482 (1904).

¹⁷⁾ Polymerisiertes Baumöl ist ein fast fester Körper.

Die Absorption nähert sich auch hier der Hälfte der theoretischen (10%), obwohl die Reaktion sehr eigenartig verläuft; statt einer logarithmischen erhalten wir eine gebrochene Linie.

Dieselbe Eigenart hat sich auch beim zweiten Versuch gezeigt, der folgendermaßen durchgeführt worden ist:

0,55 g altes Öl wurden in Form von Kobaltfirnis mit einem Kobaltgehalt von 0,33% auf eine Platte aufgetragen.

Nachdem nach 3 Stunden eine Gewichtszunahme von 4,4% erreicht war, wurde die Platte 5 Minuten auf 40–50° erwärmt.

Es entsteht dann ein Sprung in der Reaktionskurve; dieselbe steigt schnell in die Höhe; nehmen wir diesen Moment als Anfang an, so erhalten wir scheinbar eine neue Kurve.

Versuch. Die Gewichtszunahme beträgt nach 3 Stunden 4,4%. 5 Minuten auf 40–45° erwärmt:

3 $\frac{2}{3}$ Std. später betr. die Gewichtszunahme	8,2%
4 „ „ „ „ „	11,8%
4 $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ „	12,2%
16 $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ „	17,6%
26 $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ „	18,7%

Eine Erklärung für dieses Phänomen, daß nämlich die Reaktion bei ein und derselben Substanz unter scheinbar den gleichen Bedingungen zugleich nach der Richtung der molekularen als auch der hemimolekularen Autoxydation verläuft, ist vorläufig noch nicht gefunden worden.

Sogar bei kurzem Stehen des dargestellten Kobaltfirnisses bilden sich an den Wänden des Gefäßes Flecken von polymerisiertem Öl, und man sieht, wie die ganze übrige Masse von diesen Zentren aus angesteckt wird: Von den Wänden des Gefäßes schreitet die Trübung, sich wolkenförmig ausdehnend, gegen die Mitte der Flüssigkeit.

Im allgemeinen ist das Verhalten des Baumöls den Reaktionen gegenüber sehr originell und wohl näherer Betrachtung wert. Bei seiner Oxydation könnte man vielleicht auch die Bildung eines Autokatalysators annehmen.

b) Sonnenblumenöl.

Mit Hilfe von Kobaltsikkativ kann man auch aus dem Sonnenblumenöl einen Firnis darstellen, obwohl dieses Öl bis jetzt für derartige Zwecke als unbrauchbar angesehen wird. Jedenfalls befriedigt dieser Firnis die Forderung eines schnellen Eintrocknens zur Genüge.

1. 0,0335 g dieser Probe auf eine 100 qcm breite Platte verteilt ergaben:

nach 4 Stunden eine Gewichtszunahme von	4,6%
„ 7 „ „ „ „	7,1%
„ 19 „ „ „ „	8,8%

$t = 17,5^\circ$.

2. Angewandt ein Öl mit Zusatz von 4% Kobaltsikkativ. Der Kobaltgehalt beträgt 0,33%. 0,052 g werden auf 100 qcm aufgetragen; $t = 17,5^\circ$.

Das Kleben ist nach 6 Stunden zu Ende.

Nach 3 Stunden beträgt die Gew.-Zunahme	4,2%
„ 17 „ „ „ „	12,1%

c) Mandelöl.

1. 0,0530 g Firnis (Co = 0,33%) werden auf 100 qcm verteilt.

Nach 12 Stunden beträgt die Gew.-Zunahme 4,1%
 „ 14 „ „ „ „ dasselbe
 ($\frac{1}{2}$ theoretische = 5,3%).

2. 0,9761 g Firnis werden in ein Schälchen (Durchmesser = 4 cm) eingetragen, welches man in eine Kröckerbombe stellt. Nach 30 Stunden bei 15 Atmosphären Druck beträgt die Gewichtszunahme 4,7%. In beiden Fällen tritt eine Verdichtung des Öls ein, jedoch ohne Hautbildung.

d) Versuche mit Fettsäuren des Leinöls.

Die Fettsäuren werden mit $\frac{1}{10}$ der theoretischen Menge von Kobaltoxydul versetzt, welche zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich ist.

Beim Erhitzen auf 130–150° geht das Oxydul in Lösung. 0,0538 g dieser Säuren werden auf eine 100 qcm-Platte aufgetragen.

Nach 2 St. 40 Min. betr. die Gew.-Zunahme	5,2%
„ 11 „ 45 „ „ „	7,6%
„ 14 „ 10 „ „ „	7,8%
„ 15 „ 20 „ „ „	8,5%
„ 17 „ 50 „ „ „	9,1%
„ 22 „ — „ „ „	9,1%
$a = 9,5$.	

Es entsteht eine nicht klebende Schicht, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol vom Linosyn scharf unterscheidet.

Wir haben hier wiederum ein Beispiel einer Substanz, welche eine für Gase undurchdringliche Haut nicht liefert. Es tritt nur eine Verdichtung ein. —

e) Fischtran.

Auf eine 100 qcm-Platte werden 0,5005 g Firnis aufgetragen. Der Kobaltgehalt beträgt 0,45%; $t = 18,5^\circ$.

Gefunden		Berechnet nach der Formel
Nach Ablauf der Zeit	Gewichts- zunahme	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,0036$
Minuten	%	%
25	2,0	2,2
65	4,6	4,4
87	5,6	5,34
115	6,5	6,30
195	8,1	8,10
245	8,6	8,74
315	9,06	9,30
415	9,36	9,69
535	9,64	9,89

$a = 10$.

Wir gehen nun über zur Betrachtung des Einflusses der verschiedenen äußeren Faktoren sowie der Behandlungsweise auf die Trocknungsgeschwindigkeit oder, was dasselbe bedeutet, auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption durch verschiedene Firnisse.

III. Einfluß verschiedener Faktoren.

a) Die Feuchtigkeit der Atmosphäre ist, wie man zu glauben pflegt, von bedeutendem Einfluß auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Man empfiehlt daher, die mit Öllack gedeckten Gegenstände in helle, trockne Räume zu setzen.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt.

Eine 77 qcm große, mit 0,039 g Kobaltfirnis (Co = 0,33%) bedeckte Platte wurde in einen Exsiccator gestellt, dessen unterer Teil mit Wasser gefüllt war.

Nach $3\frac{1}{4}$ St. betrug die Gew.-Zunahme 10,2%

„ $19\frac{1}{2}$ „ „ „ 16,1%

Bei gewöhnlichen Bedingungen dagegen ergab der Firnis:

nach 2 Stunden eine Gew.-Zunahme von 10,7%

„ 3 „ „ „ 14,1%

1)	beträgt bei	15°	die Absorption des Kobaltfirnisses	10,5%	nach $2\frac{1}{2}$ Stunden
	„	27—28°	„ „ „	10,3%	„ $1\frac{1}{4}$ „
	„	36—38°	„ „ „	10,3%	„ 40 Minuten
2)	„	15°	„ „ „	10,2%	„ $2\frac{1}{2}$ Stunden
	„	26°	„ „ „	10,2%	„ 1 Stunde
	„	37°	„ „ „	10,2%	„ 35 Minuten.

Wir haben keinen Grund anzunehmen, daß unser Fall der Katalyse irgend welche Ausnahme bildet, und ich habe daher keine neuen, speziellen Versuche angestellt. Dies um so weniger, als ich mich auf starke Katalysatoren beschränken mußte,

nach 7 Stunden eine Gew.-Zunahme von 17,2%

„ 15 „ „ „ 17,2%

Der Prozeß wird, wie man sieht, gehemmt, aber man erhält trotzdem ziemlich schnell eine nicht mehr klebende, matte Schicht, welche dieses Mattaussehen während einiger Tagen behält.

b) Lichteinfluß. Die Versuche zeigen deutlich den Lichteinfluß sogar bei Gegenwart starker Katalysatoren. Genthe kam zu dem entgegengesetzten Schlusse.

e) Temperatureinfluß. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zweifellos mit der Temperatur, und in einigen Fällen stimmt diese Veränderung mit der Regel von Spring sehr nahe überein, d. h. beim Steigen der Temperatur auf 10° wächst die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Doppelte.

So z. B.

weil bei schwachen Katalysatoren die Reaktion anfangs bei gewöhnlicher Temperatur nicht stattfindet (Induktionsperiode nach Genthe).

Ich lasse noch einige Beispiele folgen, die auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben:

Manganfirnis	ergab bei 15—16°	eine Gewichtszunahme von 5,2%	nach $20\frac{1}{2}$ Std.
„	„ „ 36—38°	„ „ „ 10,6%	„ 1 „
Kobaltfirnis von Sonnenblumenöl	„ „ 15°	„ „ „ 0,5%	„ 3 „
„ „ „	„ „ 43—50°	„ „ „ 7,5%	„ 30 Min.
Kobaltfirnis von Baumöl	„ „ 15°	„ „ „ 4,2%	„ 3 Std.
„ „ „	„ „ 40—45°	„ „ „ 8,0%	„ 10 Min.
Geblassener Kobaltfirnis Nr. 1 trocken ein bei	15° nach $1\frac{1}{2}$ Stunden		
„ „ Nr. 1	„ „ „ 37—41°	„ 35 Minuten	
„ „ Nr. 2	„ „ „ 15°	„ $2\frac{1}{2}$ Stunden	
„ „ Nr. 2	„ „ „ 37—41°	„ 30 Minuten.	

d) Die Rolle der Luft. Die vom Firnis oder Öl absorbierte Sauerstoffmenge hängt selbstverständlich davon ab, ob dieselben vor dem Versuch der Lufteinwirkung durch direkte Berührung in nicht hermetisch geschlossenen Gefäßen oder ganz offenen Behältern ausgesetzt waren, oder ob einige Zeit Luft hindurchgesaugt worden war. So z. B. erleidet Leinöl nach 10jährigem Aufbewahren in einem mit Holzkork geschlossenen Gläschen eine so weitgehende Veränderung, daß es in frischem Öl unlöslich wird.

Es ist eine dicke schwere Flüssigkeit; deren Molekulargewicht nach Raoult 1137 beträgt. Vollständig oxydiertes Öl, vom Molekulargewicht 870, müßte dann $870 + 3 \times 64 = 1062$ ergeben, entsprechend der Jodzahl 180. Das auf eine Glasplatte aufgetragene Öl (0,156 g zu 100 qcm) ergab folgende Gewichtszunahmen:

nach 18 Stunden eine Gewichtszunahme von 0 %	
„ 47 „ „ „ 2,1 %	
„ 70 „ „ „ 4,5 %	
„ 126 „ „ „ 6,47%	
„ 200 „ „ „ 7,24%	

Theoretisch sollte man 23% erhalten.

Geblassener Kobaltfirnis.

Das praktische Verfahren zur Darstellung schnell trocknender Firnisse besteht bekanntlich darin, daß man Luft bei 130—150° durch das Öl streichen läßt.

Laboratoriumsbeobachtungen ergaben folgendes:

1. Angewandt ein Kobaltfirnis (Co = 0,33%) der nach 2— $2\frac{1}{2}$ Stunden kein Kleben mehr zeigt.

Der Firnis wurde in ein Tischschenkoglas eingetragen und in der Kälte mittels der Wasserstrahlpumpe Luft hindurchgesaugt.

a) Die nach einstündigem Durchströmen der Luft entnommene Probe klebt noch nach weiteren 1 Std. 55 Min. Nach weiterem sechsstündigen Durchleiten der Luft wurde die Masse dick.

b) Eine zweite Probe ergab dasselbe Resultat.

c) Leitet man die Luft noch $4\frac{1}{2}$ Stunden hindurch, so verschwindet das Kleben nach $1\frac{1}{4}$ —1 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Da das Lufteinblasen in der Kälte eine langsame Wirkung mit sich brachte, so wiederholte ich den Versuch in der Wärme, indem ich das Glas in ein Wasserbad von 50° setzte.

- d) Beim Luftdurchsaugen während 45 Min. endete das Kleben nach 1 St. 10 Min. bis 1 St. 30 Min.
 „ „ „ 5 Stunden „ „ „ 1 „ bis 1 St. 5 Min.
 „ „ „ 7 $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ 40 bis 45 Min.

Die Masse ist dickflüssig; die Rosenfarbe geht durchs Grüne ins Dunkelbraune über. Das erhaltene Produkt wurde mit Petroleumäther verdünnt. Der größte Teil bleibt ungelöst. Dieser ungelöste Teil wird von den Spuren des Petroleumäthers befreit und mit Terpentin gemengt. Die Probe zeigt schon nach 30 Minuten kein Kleben mehr.

Gelassener Nickelfirnis.

Das Durchblasen der Luft wurde bei 55–60° unternommen.

Bei 2std. Durchleiten hört d. Kleben n. 20 $\frac{1}{2}$ St. auf
 „ 4 „ „ „ „ „ 18 $\frac{1}{2}$ „ „
 „ 6 „ „ „ „ „ 16 $\frac{1}{2}$ „ „
 „ 9 „ „ „ „ „ 13 $\frac{1}{2}$ „ „

Trotz des mit der Wasserstrahlpumpe hindurchgesaugten starken Luftstroms geht die Einwirkung der Luft nur langsam vor sich infolge der kleinen Berührungsfläche zwischen Luft und Firnisteilchen.

Die Rolle der Sauerstoffkonzentration. Genth hat diese Frage in negativem Sinne gelöst; allein dies kam daher, daß er den Druck in den Grenzen zwischen $\frac{1}{5}$ bis 1 Atmosphäre änderte; dagegen verschieben sich die Verhältnisse wesentlich, wenn man einen Druck von 15 bis 20 Atmosphären anwendet.

1. In ein Glasschälchen von 14 cm Bodendurchmesser wurden 2,0776 g Manganfirnis (0,3% Mn) eingetragen.

Nach 40 Stunden werden 0,0225 g Sauerstoff absorbiert, also fast 1,08%. Daraufhin wurde das Schälchen in eine Mahler-Kröckersche Verbrennungsbombe gestellt, die mit Sauerstoff bis auf 20 Atmosphären gefüllt wurde. Nach 30 $\frac{1}{2}$ Stunden beträgt die Gewichtszunahme 0,1310 g, d. h. 6,3%.

2. Angewandt 4,2325/g Firnis bei 15 Atmosphären.

Nach 52–53 St. Gewichtszunahme = 0,201–4,98%

„ 76–77 „ Gew.-Zun. = 2,3 + 4,98 = 7,28%¹⁸⁾.

3. Angewandt 0,5803 Kobaltfirnis auf 14 qcm bei 15 Atmosphären Druck.

Nach 5 Stunden betrug die Gewichtszunahme 9,4%. Das sich oben bildende Häutchen ist augenscheinlich für das Gas auch bei diesem hohen Druck undurchdringlich, was mich veranlaßte, ein Lösungsmittel (Solaröl) einzuführen.

4. a) Angewandt 1,5 g Kobaltfirnis (Co = 0,72%) bei 15–18 Atmosphären, und 1,5 g Solaröl.

Nach 3 Stunden wurde 0,09 g d. h. 6,0% absorbiert.

b) Die zweite Probe bei denselben Gewichtsmengen, jedoch gewöhnlichem Druck ergab nach 168 Stunden eine Gewichtszunahme von 2,8%. Auf diese Weise ergab ein 75–90mal höherer Partialdruck eine

$$\frac{6}{2,8} \cdot \frac{168}{3} = 120\text{mal}$$

größere Gewichtszunahme. Man darf darauf rechnen, daß sorgfältiger angestellte Versuche eine dem Gasdrucke genau proportionale Absorption erreichen werden.

Hier ist das Häutchen schon entfernt.

Bei beiden Versuchen fällt die Farbenveränderung der Firnisse auf: die bei Co ursprünglich rosa-rote und bei Mn braune Farbe erscheinen beide beim Aufschließen der Bombe ins Grüne umgeschlagen. Die grüne Farbe geht dann wieder in die ursprüngliche Farbe zurück. Die äußere Veränderung der Substanz spricht somit für die im Innern derselben sich abspielenden Prozesse — ein Beweis zugunsten der Vorstellung der Bildung unbeständiger Metalloxyde.

Einen analogen Farbumschlag kann man bei Kobaltfirnis beobachten, auch wenn man denselben ganz anderen Bedingungen aussetzt.

IV. Resultate eines Oxydationsversuchs, der unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde wie der Reduktionsprozeß.

Die neue Modifikation des Verfahrens wurde unternommen, um zu zeigen, daß die Absorptionzahl des Sauerstoffs sowie die Kinetik des Prozesses dieselben bleiben, wenn man für die Beseitigung des gasundurchlässigen Häutchens Sorge trägt. Abgesehen davon, daß der Versuch mit Fischtran eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis gibt, kommt dieser Versuchsanordnung außerdem noch eine besondere Bedeutung zu, deswegen, weil bei dieser Zusammenstellung der Apparate ebensogut die Kinetik des Reduktionsprozesses gezeigt werden kann. In einen 150–200 ccm großen Kolben trug man 10 g Kobaltfirnis mit einem Kobaltgehalt von 0,4%, und ca. 40/g gut gereinigtes Petroleum ein.

Man verband den Kolben mit einem mit Sauerstoff gefüllten, graduierten Zylinder und schüttelte energisch mit Hilfe einer mechanischen Einrichtung (siehe unten).

Barometerstand = 760°; t = 20,5°.

Gefunden		Berechnet
Nach Ablauf der Zeit	Sauerstoff-addition	nach der Formel $k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
Stunden	ccm	k
2	182	0,0428
3	290	0,0563
4	375	0,0585
5	440	0,0580
6	500	0,0587
7	550	0,0586
9	625	0,0572
10	660	0,0574
11	685	0,0567
12	725	0,0593-
13	740	0,0577
14	755	0,0566
15	775	0,0572
16	795	0,0583
17	815	0,0600
18	832	0,0623
20	870	0,0743

a = 900 ccm.

¹⁸⁾ Die Farbe wird grün.

Die Gewichtszunahme beträgt

$$\frac{1,43(760 - 18)}{760 \left(1 + \frac{20,5}{273}\right)} \times 900 = 1,166 \text{ g oder } 11,66\%.$$

Die Sauerstoffabsorption kann zwar auch über 900 ccm steigen, die Reaktion wird jedoch hierbei durch eine zur Abszissenachse geneigte Gerade ausgedrückt und verläuft sehr langsam: es werden nicht über 15 ccm Sauerstoff pro Stunde absorbiert. Es tritt ein neuer Prozeß ein, nämlich die weitere Veränderung des entstandenen Linoxyns. Das Linoxyn bleibt in Petroleum ungelöst und scheidet sich allmählich in Flocken aus, die an dem Hals des Gefäßes haften bleiben. Von dem Momente an, welcher der Stunde 20 entspricht, beginnt die ganze Masse ins Orangerote umzuschlagen, d. h. diejenige Farbe, welche sich bemerkbar macht, wenn man Linoxyn in offener Schale stehen läßt. Das ist die Erscheinung, welche Genthe mit dem Worte „Verbrennung“ charakterisiert hat.

V. Anormale Fälle.

Abweichungen vom normalen Verlauf sind nicht selten, allein es gelingt nicht immer, die Ursachen, ihrer Mannigfaltigkeit wegen, herauszufinden. Ich führe hier zwei Fälle an, bei denen diese Ursachen einer Kontrolle sich einigermaßen unterziehen lassen.

1. 0,0528 g Bleifirnis (welchen ich im Versuch 11 erwähnt habe) wurden auf eine 300 qcm große Aluminiumplatte aufgetragen (Zeichnung 3, Kurve Nr. 1). Anfangs verläuft die Reaktion entsprechend einer zur Abszissenachse geneigten Geraden. Die Ursache dieser Abnormalität liegt in der Abscheidung von metallischem Blei durch das Aluminium.

2. Manganfirnis, welcher durch Auflösen von Manganoxydulsalzen der Fettsäuren in Leinöl hergestellt war, wurde frisch auf eine Platte gestrichen (Zeichnung 5, Kurve Nr. 15). Angewandt 0,0519 g Firnis pro 100 qcm.

Nach 14 $\frac{1}{2}$ Std. war die Gewichtszunahme	3,1%	} Sprung
" 21 $\frac{1}{2}$ " " " "	5,2%	
" 25 " " " "	14,5%	
" 41 " " " "	18,1%	

Wahrscheinlich ist dieser Sprung durch den Moment bedingt, in welchem eine genügende Menge des niederen Oxyds sich in ein höheres Oxyd umgewandelt hat.

B. Reduktionskatalyse¹⁾.

Versuchseinrichtung.

Nähere Bekanntschaft mit dem Verlauf des Prozesses ermöglichte mir, einen einfachen und anschaulichen Weg für die Beobachtungen auszuarbeiten. Ich verfähre folgendermaßen.

Die zu untersuchende Substanz oder eine Lösung derselben wird in einen dickwandigen 150 bis 300 ccm fassenden Kolben A eingebracht, der mit einem Seitenrohr E versehen ist. Das durch den

Pfropfen gehende Rohr F reicht bis an die Oberfläche der Flüssigkeit. Durch einen mit Öllack beschriebenen Druckschlauch wird der Kolben mit einem $\frac{1}{2}$ bis 1 l haltenden Cylinder (Gasbürette) B in Verbindung gesetzt. Der Durchmesser des Rohres F muß ziemlich groß (ca. 0,5 cm) sein. Das Gefäß B wird unten mit dem Druckregler C und dem mit Wasserstoff gefüllten Gasometer G verbunden.

Vor Beginn des Versuches wird die Luft aus dem Kolben A durch wiederholtes Ausspülen mit Wasserstoff verdrängt. Besser ist es jedoch, wenn man, um unnötigen Verbrauch an Wasserstoff zu vermeiden, die Luft aus dem Kolben A mittels einer Pumpe absaugt, nachdem man vorher den Hahn geschlossen hat. Letzteres ist unter Umständen sogar notwendig. Viele Versuche haben bewiesen, daß durch eine etwaige Undichtigkeit des Pfropfens oder des Druckschlauches, der den Kolben A mit dem Gefäß B verbindet, keinerlei Verluste durch Ausströmen von Wasserstoff eintreten. Größerer Sicherheit halber wurden die Stellen a, b, c, d und e mit geschmolzenem Kautschuk oder Wachs verschmiert.

Ist nun die Luft verdrängt, so wird der Zylinder B mit Wasserstoff gefüllt und mit dem Kolben A in Verbindung gesetzt. Das Gas wird mit Hilfe des Gefäßes C auf den jeweiligen Barometerstand gebracht, der Wasserstand abgelesen und der Versuch selbst begonnen.

Mit Hilfe einer Schüttelmaschine, die durch einen elektrischen oder Gasmotor in Bewegung gesetzt wurde, ward eine feste Schüttlung des Kolbens bewirkt. Die von der Flüssigkeit herrührenden Stöße waren von geringem Einfluß auf den Wasserstand im Zylinder B und riefen keine Störungen in der Beobachtung und Richtigkeit der Ablesung hervor.

Wenn notwendig, wurde der Kolben A in ein zu diesem Zwecke geeignetes Bad gestellt, welches mit einer Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt (Wasser, Anilin usw.) gefüllt wird. Das Bad und der Kolben A¹⁹⁾ selbst wurden durch einen Bunsenbrenner erhitzt. Der Motor muß in diesem Falle genügend Kraft besitzen. Das Bad wird mit einem Kugelhühler verbunden. (Zeichnung 6.)

Der Wasserstoff wurde entweder durch Einwirkung von verd. chem. rein. Schwefelsäure auf chem. reines Zink (Kahlbaum), oder auf elektrolytischem Wege dargestellt. Die erste Methode ist viel umständlicher, da sie eine Reinigung des Gases von H₂S, SO₂ u. a. erfordert. Ich wählte daher das elektrolytische Verfahren. Allerdings enthält der nach dieser Methode dargestellte Wasserstoff 2—3% Sauerstoff. Dieser beeinflusst jedoch den Vorgang nicht. Eine streng exakte Beobachtung macht allerdings die Beseitigung des Sauerstoffs notwendig, was folgendermaßen bewirkt werden kann. Entweder leitet man das Gas durch ein Pd-enthaltendes Rohr, oder, was noch einfacher ist, ein Teil des Gasvolumens wird zuerst durch Schütteln des Kolbens A, in welchen man Wasser und 0,1—0,2 g Platinmohr eingibt, vom Sauerstoff

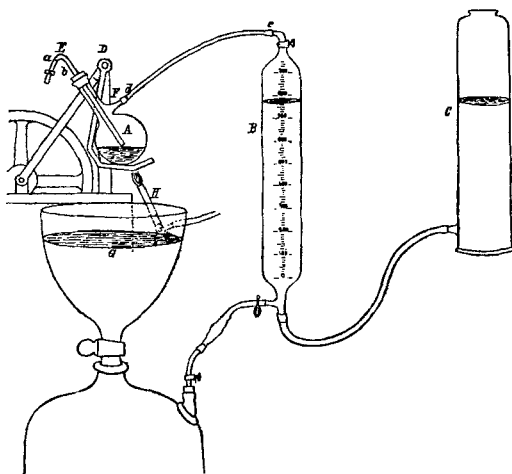
¹⁾ S. Zeitschr. f. Elektr. 1906, 749. Die Rolle der Metallhydride bei Reduktionsreaktionen s. Fokin.

¹⁹⁾ Selbstverständlich nur, wenn die Beobachtung kein Verfolgen der Kinetik des Prozesses zum Zwecke hatte.

befreit. Durch das Rohr E wird das Gas vom Wasser in den Zylinder B hinübergedrückt, indem man die Druckflasche C sinken läßt.

Der Apparat zur elektrolytischen Darstellung des Wasserstoffs besteht aus einer Glasglocke von 2½—3 l Inhalt, die oben mit einem Hahn versehen ist; die Glocke wird in eine Porzellanschale oder auch gut emaillierte Eisenschale gestellt, in der sich Natronlauge befindet. Als Anode diente ein Drahtnetz aus Eisen, als Kathode ein solches aus Nickel. Diese Gewinnung des Wasserstoffs ist einfach und genügend schnell, wenn man eine Stromstärke von 10—12 Amp. anwendet.

Die Versuche mit Oleinsäure, Fettsäuren des Leinöls und Sonnenblumenöls, sowie Zimtalkohol, Allylalkohol und Maleinsäure zeigen ganz klar, daß der Reduktionsprozeß zur Kategorie der monomolekularen Reaktionen zählt. Noch öfter jedoch treten Fälle



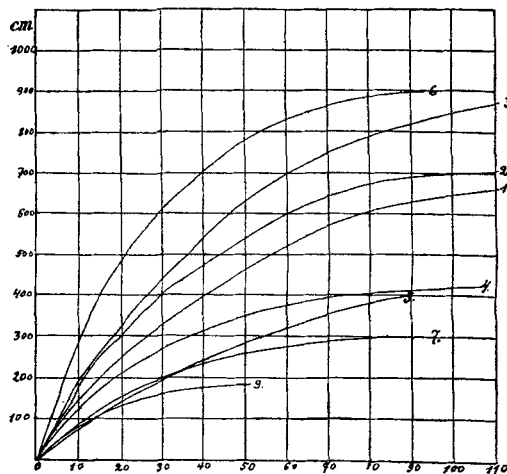
Zeichnung 6.

auf, bei welchen die Kurven in ihrem größten Teil ähnlich wie bei der Oxydationskatalyse in eine zur Abszissenachse geneigte Gerade übergehen. Das ist keine Autokatalyse, und die Formeln von Ostwald geben hierbei keine befriedigenden Resultate. (Zeichnung 7.)

Die Ursachen, welche diese Erscheinung bedingen, sind rein physikalischer Natur. Vor allem spielen folgende Umstände eine Rolle: 1. Diffusionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle, 2. Oberflächenzustand des Katalysators und endlich 3. die Abschwächung der Aktivität des Katalysators, das wir gewöhnlich Vergiftung oder Ermüdung nennen. Elementares Platin wird analog dem kolloidalen Platin (Bredig) leicht von einigen Substanzen beeinflusst, auch dann, wenn diese Substanzen in sehr geringer Menge zugegen sind, z. B. von H_2S , unreinen Fraktionsprodukten der Naphtha, Säuren derselben, Senfölen, ranzigen vegetabilischen Ölen, Amidverbindungen, AsH_3 etc. Schleimige Stoffe, welche die Metallpartikelchen umhüllen, hemmen und vernichten die Wirkung des Katalysators sogar ganz. Platin, welches zur Reaktion schon benutzt war, muß regeneriert (wieder belebt) werden. Einige Substanzen, wie Formaldehyd, Ameisensäure u. a.

bewirken eine temporäre Abschwächung des Platins.

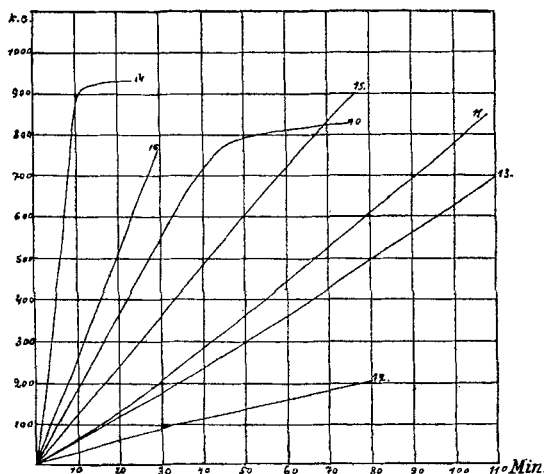
Die Aktivität des Präparates fällt mit der Zeit allmählich. So hat sich ein Präparat von Kahlbaum um 20mal schwächer erwiesen als ein frisch bereitetes. Bei meinen Präparaten habe ich ein fünffaches Abschwächen konstatieren können.



Zeichnung 7.

Versuchsergebnisse der Reduktionskatalyse.
Die Kurvenzahlen entsprechen den Versuchszahlen.

Diese große Empfindlichkeit des Platins erfordert eine außerordentliche Reinheit nicht nur der



Zeichnung 8.

Reaktionsergebnis des geradlinigen Verlaufes bei der Reduktionskatalyse.
Die Kurvenzahlen entsprechen den Versuchszahlen.

Apparate und Lösungsmittel, sondern sogar der Präparate selbst, mit welchen wir operieren.

Auch den Lösungsmitteln gegenüber verhält sich das Platin, wie es scheint, nicht indifferent. Als geeignete Lösungsmittel haben sich herausgestellt: Wasser, wasserlösliche Alkohole, Äthyläther, wasserlösliche Säuren, Aceton, Ester der gesättigten Säuren und Alkohole. Als weniger geeignet erwiesen sich: Destillationsprodukte der

Naphtha, aromatische Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole und Säuren. Die Apparatur wird zweckmäßig mit Schwefelsäure und Chromsäure gereinigt. (Zeichnung 8.)

Altes Platin, dessen Oberflächenzustand keine Veränderungen erleidet, und die meisten Versuche mit kolloidalen Lösungen, bei denen die große Oberfläche eine große Diffusionsgeschwindigkeit bedingt, geben logarithmische Kurven.

Eine Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Katalysatormenge ist vorläufig noch nicht festgestellt. Es kann jedoch kaum bezweifelt werden, daß beide Größen in direktem proportionalen Zusammenhange zueinander stehen, wie es Bredig schon längst durch seine Arbeiten mit kolloidalen Lösungen bewiesen hat. Auch in unserem Falle benutzt man am besten kolloidale Lösungen. Die Eigenschaften des frisch bereiteten

Pt stehen denen der kolloidalen Lösung nahe und bilden eine Art Übergangsstufe zwischen pulverigem festen Platin und der Lösung desselben. Falls die wässrige Lösung der ungesättigten Verbindung die kolloidale Lösung des Platins nicht koaguliert, so erhalten wir eine homogene Masse, wodurch die Beobachtung vereinfacht wird. Der größte Teil der wasserlöslichen Verbindungen, die ich weiter unten anführe, koagulieren das kolloidale Platin nicht, wenigstens zu Anfang der Reaktion und bei schwachen Lösungen. Eine genauere Untersuchung darüber behalte ich mir vor.

Einfluß der Platinmenge.

In allen Reduktionsversuchen wurden Fettsäuren des Sonnenblumenöls angewandt, die ich in Alkohol auflöste. Das Gewicht war annähernd.

Pt 2%	Pt 1%	Pt 0,5%	Pt 0,2%	Pt 0,1%	Pt 0,05%
5 g Fettsäuren H = 730 mm T = 20°	10 g Fettsäuren H = 730 mm T = 20°	5 g Fettsäuren H = 730 mm T = 20°	5 g Fettsäuren H = 743 mm T = 20°	10 g Fettsäuren H = 750 mm T = 18°	5 g Fettsäuren H = 748 mm T = 20°

t Minuten	x ccm	t Minuten	x ccm	t Minuten	x ccm	t Minuten	x ccm	t Minuten	x ccm	t Minuten	x ccm
1,1	50	1 $\frac{1}{4}$	100	1,4 $\frac{1}{5}$	50	3 $\frac{1}{2}$	50	4 $\frac{1}{3}$	50	20	60
1,7	100	2 $\frac{1}{2}$	200	3 $\frac{1}{4}$	100	5 $\frac{3}{4}$	100	12	150	75	160
2 $\frac{1}{4}$	200	3 $\frac{1}{3}$	300	5 $\frac{2}{3}$	200	10 $\frac{3}{4}$	200	16 $\frac{1}{2}$	200	109	205
3,75	300	4 $\frac{1}{2}$	400	8	300	15 $\frac{3}{4}$	300	24 $\frac{1}{2}$	300	190	300
4,8	400	5 $\frac{1}{2}$	500	10 $\frac{1}{4}$	400	21 $\frac{1}{4}$	400	33	400	260	360
6,5	500	6 $\frac{2}{3}$	600	12 $\frac{3}{4}$	525	26 $\frac{3}{4}$	500	44 $\frac{1}{3}$	500	290	373
7	600	7 $\frac{2}{3}$	700	15	625	39 $\frac{1}{2}$	700	49 $\frac{1}{2}$	600	Nach 17 Stunden wurden im ganzen 578 ccm absorbiert.	
8	700	8 $\frac{3}{4}$	800	18 $\frac{1}{5}$	725	46 $\frac{3}{4}$	800	67	800		
9	800	9 $\frac{3}{4}$	900	23 $\frac{1}{4}$	800	51 $\frac{1}{5}$	850	76	900		
11	900	10 $\frac{3}{4}$	1000	43	900	57 $\frac{1}{2}$	900	86 $\frac{1}{2}$	1000		
20	923	13	1200	105	955	120	980	97 $\frac{1}{2}$	1100		
		15 $\frac{1}{2}$	1400					125	1300		
		19	1600					144	1400		
		28	1800					172 $\frac{1}{2}$	1500		
		93	1835					240	1500		

Kolloidales Platin.

Das nach Bredig erhaltene kolloidale Platin besitzt dieselben Eigenschaften, wie dasjenige, welches man durch Einwirkung von Formaldehyd

auf lösliche Platinsalze unter gewissen Bedingungen erhält.

1. a) 50 ccm einer verdünnten kolloidalen Platinlösung (nach Bredig) werden mit 3 ccm Allylalkohol gemischt.

t 5 — 10 — 19 $\frac{1}{4}$ — 26 $\frac{1}{2}$ — 33 $\frac{1}{2}$ — 77 — 99 Minuten
x 15 — 32 — 60 — 80 — 100 — 200 — 242 ccm.

b) Derselbe Versuch wurde in gesättigter Platinlösung ausgeführt.

t 3 — 7 — 14 — 21 — 31 — 41 — 53 — 68 — 88 — 102 Minuten
x 30 — 50 — 100 — 150 — 200 — 250 — 300 — 350 — 400 — 430 ccm.

2. a) Angewandt eine kolloidale Platinlösung, die man durch Einwirkung von HCOH auf PtCl₄

erhielt; der Lösung wurden 3 ccm Allylalkohol beigefügt. Pt = 0,003 g.

t 8 $\frac{1}{4}$ — 15 $\frac{1}{4}$ — 29 — 42 — 55 — 67 — 79 $\frac{1}{4}$ — 91 $\frac{1}{4}$ — 108 — 124 — 134 — 175 Min.
x 50 — 100 — 200 — 300 — 400 — 500 — 600 — 700 — 850 — 1000 — 1100 — 1165 ccm.

b) Derselbe Versuch wurde in stärkerer Platinlösung wiederholt.

t 14 — 22 $\frac{1}{2}$ — 29 $\frac{1}{2}$ — 36 $\frac{1}{2}$ — 52 — 58 $\frac{1}{2}$ — 60 — 130 Minuten
x 200 — 300 — 400 — 500 — 600 — 800 — 900 — 1070 ccm.

3. Es wurde ein Natriumsalz der Fettsäuren des Sonnenblumenöls angewandt, und zwar entsprechend 5 g Fettsäuren. Die Lösung wurde nach dem Versuch 2 hergestellt.

t 3 — $9\frac{1}{2}$ — 30 — 46 — 80 — 96 Min.
x 35 — 100 — 200 — 250 — 315 — 330 ccm.

Weiter geht die Reaktion nicht.

4. 40 ccm einer kolloidalen alkoholischen Platinlösung nach Bredig wurden mit 5 g Fettsäuren des Sonnenblumenöls versetzt.

Eine Reaktion hat nicht stattgefunden.

Die letztere Erscheinung wird durch die Gegenwart von Spaltungsprodukten des Alkohols erklärt, die beim Durchschlagen des Funkens entstehen und sich schon durch ihren Geruch bemerkbar machen. Ich wiederhole nochmals: Die Eigenschaften kolloidaler Lösungen von Pt sind denen des elementaren festen Platins analog.

Allgemeiner Rückschluß und spezielle Beispiele.

Alle mir zur Hand liegenden Stoffe wurden untersucht, wobei sich folgendes herausstellte:

a) Ungesättigte Verbindungen mit geschlossener Kette, z. B. aromatische und Wasserstoff wirken im allgemeinen unter diesen Bedingungen aufeinander nicht ein. Wir haben jedoch Beweise für die Möglichkeit einer Überwindung dieser Indifferenz des Kernes, z. B. bei Nitrobenzol. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man bei gewissen Temperaturen Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen kann, die sich auch für die Praxis eignen werden. In diesem Falle wird man den hohen Druck entbehren können, während das Verfahren von Ipatjew unbedingt hohe Temperatur und Druck erfordert.

b) Ungesättigte Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt verändern sich wenig. Dies trifft z. B. bei Amylen und Akrolein zu. Hier spielt die Konzentration der Verbindung eine Rolle, welche sehr gering ist, da der Körper zum großen Teil in Dampf übergeht.

c) Anhäufung elektronegativer Gruppen (wie z. B. bei Aconitsäure), eine mehr oder weniger nahe Nachbarschaft einer Doppelbindung zu einer elektronegativen Gruppe, ferner die Molekülgröße (Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Glyceriden und Fettsäuren derselben) — das alles sind Faktoren, welche die Reaktion beeinflussen.

d) Stereoisomere Verbindungen (cis und trans) weisen keinen Unterschied auf.

e) Die Reduktionskatalyse in der Form, wie ich diese geschildert habe, dehnt sich auf Nitro- und Halogenverbindungen aus. Das Verhalten der Aldehyde und Ketone ist noch nicht aufgeklärt, obwohl die Arbeiten von M. Saizew²⁰⁾ auf die Wahrscheinlichkeit einer positiven Lösung dieser Frage deuten.

Beispiele:

Crotonsäure. Angewandt 1 g Crotonsäure + 50 ccm kolloidaler Platinlösung. Die Absorption ergab:

t $11\frac{1}{2}$ — 30 — 86 — 182 Min.
x 120 — 200 — 300 — 320 ccm.

Aconitsäure. Angewandt 2 g Aconitsäure + 50 ccm kolloidale Platinlösung. Es wurden nur 50 ccm absorbiert.

Derselbe Versuch wurde mit 0,1 g Pt angestellt. H = 748 mm; t = 20°.

t 6 — 14 — 25 — 41 — 61 Minuten
x 20 — 40 — 60 — 75 — 90 ccm.

Theoretisch sollte man eine Absorption von 141,5 Kubikzentimetern trockenen Wasserstoffes bei 760 Millimetern Druck u. 0° erwarten.

Sorbinsäure. Angewandt 1 g Sorbinsäure + 50 ccm kolloidale Platinlösung. Bei H = 748 mm und t = 20° erhielten wir

t 5 — $13\frac{1}{2}$ — 47 — 180 Minuten
x 20 — 50 — 100 — 120 ccm.

Berechnet: 219 ccm Wasserabsorption bei 760 mm u. 0°.

Undecylensäure. 2 g Undecylensäure wurden mit 0,1 g Platin in Alkohol eingetragen. H = 747 mm; t = 20°.

t 1 — $5\frac{1}{4}$ — $7\frac{3}{4}$ — 15 — 30 Min.
x 40 — 200 — 300 — 343 — 358 ccm.

Die theoretisch berechnete Absorption beträgt 267 ccm bei 760 mm und 0°; nach der durch den Partialdruck der Alkoholdämpfe bedingten Korrektur erhalten wir 307 ccm. Die Differenz 358 — 307 = 51 ccm entspricht dem Sauerstoffgehalt im Gas.

Citraconsäure. Angewandt 1 g Citraconsäure + 0,1 g Pt (roh abgewogen). Als Lösungsmittel wurde Wasser verwendet. H = 742 mm t = 20°.

t 5 — $11\frac{1}{3}$ — $28\frac{1}{2}$ — 45 — 162 Min.
x 100 — 200 — 300 — 310 — 318 ccm.

Itaconsäure. 1 g Itaconsäure und 0,1 g Pt (roh abgewogen) wurden wie im vorangehenden Versuche behandelt.

t $4\frac{1}{3}$ — 9 — $19\frac{1}{4}$ — $24\frac{1}{2}$ — $26\frac{1}{2}$ — 80 Min.
x 100 — 200 — 300 — 310 — 315 — 330 ccm.

Maleinsäure. In 50 ccm Wasser wurden 0,1 g Pt und 1,16 g Maleinsäure (Die Titration ergab 1,15 g) eingetragen. H = 744 mm; t = 20°.

t $12\frac{3}{4}$ — 14 — 18 — 21 — 105 Minuten
x 300 — 310 — 320 — 325 — 333 ccm.

Die Mehrzahl an 82 ccm gegenüber der theoretisch berechneten Menge ist auf Rechnung der Verunreinigung mit Sauerstoff zu setzen.

Nitrobenzol. Zu einer Lösung von 1 g Nitrobenzol in Alkohol wurde 0,1 g Platin zugefügt. H = 747 mm; t = 19°.

t 1 — 2 — $2\frac{3}{4}$ — $3\frac{1}{4}$ — $6\frac{1}{4}$ — 18 — 60 Min.
x 100 — 200 — 300 — 400 — 665 — 850 — 865 ccm.

Für $C_6H_5NO_2 + 3H_2$ würde man theoretisch 560 ccm Wasserstoff bei 760 mm und 0° brauchen;

²⁰⁾ Jahr. Ber. 1871, 203.

zieht man ferner die Korrektur für die Tension der Alkoholdämpfe in Betracht, so erhält man eine Absorption von 656 ccm. Der Überschuß wurde für die Vereinigung mit Sauerstoff und hauptsächlich auf die Reduktion des Benzolkerns verbraucht.

Kohlenstofftetrachlorid. Eine alkoholische Lösung von 2 g Kohlenstofftetrachlorid wurde mit 0,1 g Pt versetzt. $H = 747$ mm; $t = 19^\circ$.

$t \dots 3 \cdot 9\frac{1}{2} \quad 23\frac{1}{3} - 32\frac{3}{4} - 120 \quad 200$ Min.
 $x \dots 100 \quad 200 \quad 300 \quad -400 \quad -515 - 560$ ccm.
 Die titrimetrische Bestimmung der bei dieser Reaktion entstandenen Salzsäure und die letzte Zahl dieser Tabelle zeigen, daß nur 0,86 g des angewandten CCl_4 in Reaktion getreten sind.

Zimtsäure. Angewandt 2 g Zimtsäure + 0,1 g Platin. $H = 744$ mm; $t = 20^\circ$.

$t \dots 3\frac{1}{4} - 12\frac{3}{4} - 28 - 37\frac{1}{4} - 46\frac{3}{4} - 72 - 109 - 165 - 205$ Minuten
 $x \dots 50 - 100 - 150 - 175 - 200 - 250 - 300 - 350 - 375$ ccm.

Die Beobachtungen wurden nicht weiter fortgesetzt. Die theoretische Wasserstoffabsorption berechnet sich auf 415 ccm bei 760 mm und 0° .

Äthyläther der Amidocrotonsäure. Eine Reaktion hat bei diesem Versuche nicht stattgefunden.

Allylsenföhl. Der Versuch mit Allylsenföhl hat auch keine Reaktion ergeben.

Bestimmung des Wasserstoffs (und des Sauerstoffs) in dem Gasgemisch. Eine vorangehende Bestimmung des Wasserstoffs mit Pyrogallol ergab einen Sauerstoffgehalt von 2,6%. In den mit Wasser vollständig gefüllten Kolben A wurden durch Verdrängen des Wassers genau 200 ccm Wasserstoff hinübergedrückt. Der Zylinder B enthielt 300 ccm. Im ganzen wurden zur Reaktion 500 ccm Wasserstoff verwendet.

Nach $1\frac{1}{2} - 3\frac{3}{4} - 6\frac{1}{2} - 11 - 20 - 28$ Min. wurden absorbiert

10 - 20 - 25 - 30 - 35 - 37 ccm
 Sauerstoff.

Berechnet $\frac{37 \cdot 100}{3 \cdot 500} = 2,47\%$ Sauerstoff.

Mit Ausnahme von Amylen wurden alle Versuche mit einem oder dem anderen Lösungsmittel ausgeführt. Ist dieser Zusatz denn notwendig?

Folgender Versuch soll darüber Aufschluß geben.

Angewandt 5,5 g Oleinsäure und 0,1 g Pt, die man mit 20–25 ccm Wasser zusammengebracht hat. $H = 745$ mm; $t = 19^\circ$.

$t \dots 28 - 69 - 88 - 113 - 130$ Minuten
 $x \dots 60 - 205 - 305 - 405 - 538$ ccm.

Nach 7 Stunden wurde im ganzen 683 ccm absorbiert. Die Reaktion geht zwar vor sich, jedoch nur sehr langsam.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 2% Platin ist schon so groß, daß es möglich ist, die Wasserstoffabsorption als analytische Methode²¹⁾ zur Bestimmung der Reinheit oder

²¹⁾ S. Fokin, Bestimmung der Wasserstoffzahl. Z. f. analyt. Chem. 1909, S. 337.

Amylen. Angewandt 2 ccm Amylen (Kahlbaum). Beim Ausspülen des Gefäßes A mit Wasserstoff sind jedoch Verluste an Amylen entstanden. In den Kolben wurden ca. 20 ccm Wasser eingegossen.

Nach einer Stunde wurde eine Wasserstoffabsorption von nur 90 ccm gefunden.

Akrolein. 3 ccm einer 33%igen Akroleinlösung von Kahlbaum wurden mit 30 ccm Wasser gemischt.

$t \dots 20 - 53\frac{1}{2} - 102$ Minuten
 $x \dots 50 - 107 - 124$ ccm.

Weitere Beobachtungen wurden nicht gemacht.

des Gehaltes einer gegebenen ungesättigten Verbindung zu benutzen. Parallel mit dem Verfahren von Hübl gibt unsere Methode auch Aufschluß über die Qualität des in Frage kommenden Materials, was die Methode von Hübl nicht tut. Eine derartige normale Wasserstoffzahl spricht auch für die normale Qualität der untersuchten Substanz, eine abnormale Zahl oder vollständig ausgefallene Wasserstoffaddition deutet auf die Zerlegung der Substanz oder Gegenwart schädlicher Beimengungen. Die Bestimmung selbst beansprucht wenig Zeit. Durch Vermehrung des Platingehalts können wir die Reaktion nach Belieben beschleunigen. Das Pt ist leicht zu regenerieren, und die Apparatenkonstruktion bietet keine Schwierigkeiten.

Noch ein paar Worte über Palladium und Nickel.

Palladium.

Angewandt Palladiummohr von Kahlbaum.

1. 10 g Oleinsäure und 0,2 g (2%) Pd wurden in Alkohol eingetragen

Gefunden		Berechnet nach der Formel
Nach Ablauf der Zeit	Wasserstoffaddition	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
t Minuten	x ccm	ccm
1,75	250	241
3,25	371	383
4	450	458
4,8	500	513
7	630	634
9	730	708
$a = 875$ ccm		

d. h. die Kurve ist eine logarithmische.

Bei den Versuchen mit Palladium stoßen wir auf eine sonderbare Erscheinung, daß nämlich die Reduktionsfähigkeit des Pd trotz der zweimal größeren Oberfläche seiner Moleküle und stärkerer Okklusionsfähigkeit in der Wasserstoffabgabe schwächer ist als das Platin. Die Frage, ob die Erklärung hierfür in der größeren Beständigkeit der Palladiumwasserstoffverbindungen oder in der Abhängigkeit

ihrer Dissoziation von der Temperatur oder schließlich in der Darstellungsweise selbst (ev. Alter) zu suchen ist, bleibt vorläufig offen. Beobachtungen kolloidaler Palladiumlösungen werden, meiner Ansicht nach, zur Aufklärung dieser Frage beitragen.

Eine Reaktion, die bei 100° ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate.

1. 0,1 g Pd und 5 g Oleinsäure wurden mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht

t 27— 81— 96— 110— 131— 180 Min.

x 110— 400— 510— 610— 718— 820 ccm.

a = 835.

2) t 16³/₄— 44— 62³/₄— 74¹/₂— 120— 173 Min.

x 100— 200— 320— 400— 700— 820 ccm.

Also sogar bei einer Erwärmung auf 100° (ohne Reduktion des Volumens) können wir nicht solche Zahlen wie bei Pt erreichen.

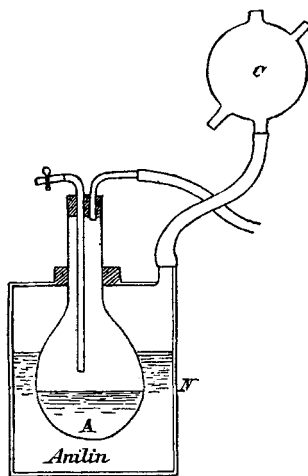
Nickel.

Der Kolben, A (Zeichnung 9) wurde in ein hermetisch geschlossenes Gefäß N gesetzt, welches nur mit dem Kühler C in Verbindung stand. Im Gefäß N befand sich Anilin; folglich ging die Reaktion bei 180—182° vor sich.

Auf 5 g Oleinsäure wurden 0,7 g Ni, d. h. 14% und 30 ccm Glycerin angewandt. H = 760 mm. Der Reaktionsverlauf ergab:

t 6— 12— 28¹/₂— 43— 65— 120— 204— 285 Min.

x 25— 50— 105— 150— 200— 300— 400— 460 ccm.



Zeichnung 9

Der Anfang der Kurve läßt einen logarithmischen Verlauf erwarten. Die Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs bei 760 mm und 0° beträgt 545 ccm. Das gewonnene Produkt enthält 27% Oleinsäure (Jodzahl 24,4), Gefrierpunkt = 61,6° (im Glas).

Der erste Versuch mit Pd bei 100° ergab ein Produkt, dessen Jodzahl nach W i j s 5,01 war, folglich 5,5% Oleinsäure.

Versuch mit Fettsäuren des Leinöls zeigte eine Jodzahl von 9,2, also 10% Oleinsäure. Es scheint mir jedoch, daß alle diese Zahlen zu hoch sind. Besonders gilt dies von der letzten Zahl. Beimengungen des Leinöls geben mit den Halogenen

Substitutionsreaktionen. Bei der Bestimmung nach W i j s ²²⁾ ist dieses Reaktionsergebnis größer als bei der H ü b l s c h e n Bestimmung. Dieses Beispiel mag als Illustration dafür dienen, wie wünschenswert es wäre, die neue Methode mit den alten in der Wissenschaft und Praxis schon anerkannten Methoden zu vergleichen.

Ich wiederhole, daß alles von mir Angeführte keinen Anspruch auf große Genauigkeit macht, da bei der Versuchsanordnung vieles nicht getan wurde, was diese Genauigkeit garantieren könnte; z. B. enthielt der Wasserstoff stets eine Beimengung von Sauerstoff; flüchtige Substanzen wurden vor Verlusten durch Verdunsten nicht geschützt; statt die Apparatur mit Wasserstoff auszuspülen, wäre es unbedingt zweckmäßiger, ein Vakuum anzuwenden; die Versuche wurden in Lösungen beliebiger, anstatt molekularer Konzentration vorgenommen usw.

Das gebe ich alles zu; da jedoch das Wesentliche der untersuchten Erscheinungen auch bei dieser Anordnung der Versuche mehr oder weniger klar hervorgeht, so wage ich doch, mit dem unvollständig bearbeiteten Material vor die Öffentlichkeit zu treten.

R e s u m é.

Wie die Oxydationskatalyse läßt sich auch die Reduktionskatalyse durch eine ununterbrochene Übertragung von O oder H mittels höherer Oxyde oder Hydride erklären, wobei die sich bildenden niederen Oxyde und Hydride ²³⁾ wieder in höhere Formen übergehen.

Der Prozeß der Abgabe von O oder H an den Akzeptor verläuft ununterbrochen unter Vermittlung der umkehrbaren Veränderungen der Oxyde und Hydride.

Daher erscheinen bei der Oxydationskatalyse diejenigen Metalle im periodischen System M e n d e l e j e w s als die aktiveren, welche Neigung zur Bildung höherer Oxyde besitzen. Einige derselben, z. B. Ni, Co, sowie auch Metalle der Platingruppe bilden mit Wasserstoff unbeständige Hydride, welche befähigt sind, die Reduktionskatalyse hervorzurufen. In dieser Beziehung müssen diese Metalle in zwei Gruppen geteilt werden: in die Gruppe, zu welcher Pd und Co hineingehören, stellen wir solche Metalle, für welche festgestellt ist, daß sie bestimmte Hydride geben; in die andere Gruppe (wie z. B. Pt, Ni) setzen wir Metalle, für welche die Existenz von derartigen bestimmten Hydriden nicht konstatiert worden ist.

Die Fähigkeit zur Dissoziation unter verschiedenen äußeren Bedingungen wird dadurch bestimmt, daß man bei der Reduktionskatalyse Ni und Pt mit Vorzug gegen Pd und Co anwendet.

Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Aktivität in dem Oxydationsprozeß ist umgekehrt in der Ordnung, in welche dieselben Metalle bei der Reduktionskatalyse gestellt werden müssen.

Die Analogie in der Kinetik beider Prozesse ist eine vollkommene.

Je nach den physikalischen Bedingungen und Katalysatormengen wird der Prozeß entweder durch

²²⁾ Eine Lösung von SCl in Essigsäure.

²³⁾ Vielleicht geht der Verlust an Wasserstoff bis zum Metall.

eine Gerade (bei überwiegendem Einfluß von physikalischen Faktoren) ausgedrückt, oder er verläuft, wie bei den Reaktionen 1. Ordnung, nach einer logarithmischen Kurve, welche durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

gegeben ist, wenn die Geschwindigkeit der Grundreaktion (Oxydation oder Reduktion des Akzeptors) die Geschwindigkeit aller begleitenden Prozesse in hohem Maße überwiegt.

Kolloidale Lösungen, — als Zustand, in welchem der Katalysator im Grade der vollkommensten Verteilung auftritt und folglich mit einer maximalen Oberfläche — geben die größten Umwandlungsgeschwindigkeiten des Akzeptors. Wenn also die Menge (was dasselbe ist wie Konzentration) des Katalysators genügend gewählt wird, so verläuft der Prozeß nach einer Kurve, die der idealen sehr nahe steht, d. h. nach einer logarithmischen.

Der von uns beobachtete Oxydationsprozeß ist ein Fall der hemimolekularen Autoxydation; bei *Genthe* dagegen geht unter dem Einflusse der chemischen Strahlen ein beschleunigender Prozeß der molekularen Autoxydation vor sich, welche von einem Zerfall des Hauptprodukts in CO_2 , CO , HCOOH u. a. flüchtigen Produkte begleitet ist. Dagegen liefert unser Prozeß der hemimolekularen Autoxydation derartige flüchtige Produkte nicht; folglich sind wir berechtigt anzunehmen, daß die Reaktion hier unter größerer Reinheit verläuft als bei *Genthe*.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden ausgedrückt einerseits durch die Aktivität des Metalls und dessen Menge, andererseits durch die physikalischen Bedingungen: Druck der Gase (O oder H), Temperatur u. s. w.

In der Reduktionskatalyse treten anormale Erscheinungen zutage, so z. B. Ermüdung, Vergiftung des Katalysators usw. Dies trifft nicht nur bei kolloidalen Lösungen, sondern auch bei festen Hydriden zu. Auf diese Weise wiederholen die letzteren in ihrem Verhalten alle Eigenschaften der Hydro- und Organosole.

Anomalien machen sich auch bei dem Oxydationsprozeß bemerkbar.

Der qualitative Reaktionsverlauf gibt die Möglichkeit, sich unserer Methode für analytische Zwecke zu bedienen. Die Vorsichtsmaßregeln, die man bei Bestimmung „der Wasserstoffzahl“ einhalten muß, sind von mir in einer Arbeit ausgeführt, welche in der Z. f. anal. Chemie erscheint (auch *Journal russ. Chem.-phys. Ges.* 1908, S. 700).

Unter der Anwendung der erwähnten Hydride kann man die Reduktionskatalyse zur Reduktion von Nitro-, Halogen- und anderen Verbindungen und wahrscheinlich auch für Aldehyde und Ketone ausnützen.

Cyclische Verbindungen mit Doppelbindungen reagieren in den Temperaturgrenzen von Zimmertemperatur bis 100° nicht merkbar, obwohl man in einigen Fällen in den Kern Wasserstoff hineinbringen konnte, indem man den Kernwasserstoff vorher durch ein reduktionsfähiges Radikal substituierte.

Das Hydrogenisieren cyclischer Verbindungen bei hohen Temperaturen (Reaktion von *Sabatier-Senderens*) zeigt uns, daß man zur Überwindung der Trägheit des geschlossenen Komplexes dem letzteren eine hohe Schwingungszahl mitteilen muß; im Grunde genommen ist aber der Verwandelungsprozeß von cyclischen Verbindungen und solchen der Fettreihe derselbe.

Referate.

I. I. Allgemeines.

Die Chemiker-Ingenieur-Abteilung der Universität Wisconsin. (Electrochem. u. Metall.-Industry 7, 209—211.)

Die Staatsuniversität von Wisconsin in Madison ist eins der wenigen Institute in den Verein. Staaten, deren Lehrplan neben den sonstigen Ingenieurfächern auch einen 4jährigen Kursus für chemisches Ingenieurwesen enthält. I. J. 1895 wurde ein Kursus für angewandte Elektrochemie eingeführt, der in das vor 3 Jahren eingerichtete Departement für chemisches Ingenieurwesen aufgenommen worden ist. Es steht dies unter der Direktion von Prof. C. F. Burgess. Außerdem gehören ihm an: J. C. Dickerman, assist. Prof. für chemisches Ingenieurwesen; Dr. O. P. Watts, assist. Prof. für angewandte Elektrochemie; und O. L. Kowalke, welcher mit den Arbeiten betr. Pyrometrie, Calorimetrie, Prüfung von Heizstoffen und Gaserzeugung betraut ist. Der reich illustrierte Aufsatz beschreibt die Laboratorien, Arbeitsräume usw. Seit 4 Jahren ist das Departement mit For-

schungen über elektrolytische Eisen- und Stahllegierungen beschäftigt, wofür das Carnegie-Institut eine Geldbewilligung gemacht hat. D. [R. 2133.] **William Ramsay. Elemente und Elektronen.** (J. chem. soc. 95—96, 624 [1909].)

In einem früheren Vortrage hat Verf. darauf hingewiesen, daß die Elektronen als Elemente zu betrachten sind. In den vorliegenden Ausführungen stellt er die Hypothese auf, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Elementen bedingt werden durch Gewinn oder Verlust von Elektronen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Transmutation, wofür sich die folgenden Argumente aufstellen lassen: Subtrahiert man von oder addiert man zu dem Atom eines Elementes ein oder mehrere Elektronen, wodurch es in ein Ion verwandelt wird, so werden die Eigenschaften des Elementes vollkommen verändert. Die Tatsache ist unbestreitbar, daß gewisse Elemente (radioaktive) Elektronen verlieren und dabei in eine andere Form übergehen, die man gleichfalls als elementar bezeichnen muß. Ultraviolettes Licht veranlaßt viele Elemente, Elektronen auszusenden; es ist hier allerdings nicht