

stanz zu Benzolsulfon-anthranoyl-anthranilsäure aufgespalten wird¹⁾, welche als solche nachweisbar war. Das nicht Gelöste wurde durch dreimalige Krystallisation aus Benzol und Eisessig gereinigt und zeigte dann den Schmp. 263° und die Eigenschaften des zum Vergleich dargestellten Dibenzolsulfo-dianthranilids.

0.1324 g Sbst.: 6.0 ccm N.

$C_{26}H_{18}O_6N_2S_2$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.28.

Aus dem Filtrat A schieden sich nach weiterem Ansäuern noch 0.3 g des Gemisches der beiden Substanzen ab neben Benzolsulfo-anthranilsäure, die durch Sodalösung abgetrennt wurde und nach Krystallisation aus 80-prozentigem Alkohol und 50-prozentiger Essigsäure rein war.

51. C. Paal: Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XV. Die Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von kolloidalem Platin, Iridium und Osmium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Januar 1916.)

Eine kürzlich erschienene Mitteilung von K. A. Hofmann und O. Schneider²⁾ über die Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart fein verteilter Platinmetalle veranlaßt mich, über einige schon vor langer Zeit ausgeführte, aber bisher nur in Dissertationen³⁾ veröffentlichte Versuche zur katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff und von nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestelltem kolloidalem Platin⁴⁾, Iridium⁵⁾ und Osmium⁶⁾ zu berichten.

Die Versuche mit Platin sind schon im Wintersemester 1906—07, die mit Iridium und Osmium gegen Ende des Wintersemesters 1910—

¹⁾ Schröter und Eisleb, A. **367**, 137 [1909].

²⁾ B. **48**, 1592 [1915].

³⁾ J. Gerum: Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe, S. 119. Dissertat., Erlangen 1908. Ferd. Biehler: I. Katalytische Wirkungen des kolloidalen Iridiums. II. Zur Kenntnis der Hydrazone der Dithiokohlensäureester, S. 37. Dissertat., Erlangen 1914. Chr. Goes: I. Zur Kenntnis des kolloidalen Osmiums. II. Versuche zur Halbreduktion mehrfach ungesättigter Verbindungen mittels kolloidalen Palladiumwasserstoffs, S. 16. Dissertat., Erlangen 1914.

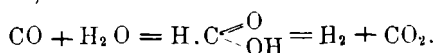
⁴⁾ B. **37**, 126 [1904].

⁵⁾ B. **37**, 137 [1904].

⁶⁾ B. **40**, 1392 [1907].

1911 angestellt worden, also vor dem Erscheinen der interessanten Mitteilung H. Wielands¹⁾ »Zur Verbrennung des Kohlenoxyds«, in der er zeigte, daß dieses Gas auch bei Ausschluß von Sauerstoff durch in Wasser suspendiertes Palladiumschwarz in Kohlendioxyd übergeführt wird, wobei neben diesem im Wasser geringe Mengen Ameisensäure nachweisbar sind.

Wieland erklärt diesen Vorgang in folgender Weise: Unter dem Einflusse des nach einem besonderen Verfahren dargestellten, sehr wirksamen Palladiums addiert das Kohlenoxyd Wasser unter Bildung von Ameisensäure, der das Palladium Wasserstoff entzieht:



Da eine gegebene Menge des Metalls nur eine bestimmte Menge Wasserstoff aufzunehmen vermag, so hängt die Quantität des entstandenen Kohlendioxyds von der des vorhandenen Palladiums ab. In Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff, der mit dem Palladiumwasserstoff unter Wasserbildung reagiert, geht der Prozeß der Kohlendioxyd-Bildung jedoch weiter, da aus dem vom Palladium der Ameisensäure entzogenen Wasserstoff ständig Wasser entsteht, solange noch Sauerstoff vorhanden ist.

Wir haben bei unseren Versuchen, die, wie schon erwähnt, vor Erscheinen der Wielandschen Mitteilung ausgeführt worden waren, die nach dem Paalschen Verfahren dargestellten Hydrosole des Platins, Iridiums und Osmiums auf Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff einwirken lassen und konnten bei allen Versuchen die Bildung von Kohlendioxyd nachweisen, während mit Platinschwarz ein negatives Resultat erhalten wurde.

Ob dieser Vorgang sich bei den vorgenannten drei Metallen der Platingruppe in derselben Weise wie beim Palladium vollzieht, muß vorläufig dahingestellt bleiben, da Versuche über das Verhalten der drei Hydrosole gegen Kohlenoxyd bei Ausschluß von Sauerstoff fehlen. Für das Platin, das ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße wie das Palladium, Wasserstoff adsorbiert, kann die Wieland'sche Deutung des Vorganges zutreffen, vorausgesetzt, daß auch das Platin wie das Palladium die Ameisensäurebildung aus Kohlenoxyd und Wasser katalytisch zu beeinflussen vermag. Noch fraglicher ist es, ob die Bildung des Kohlendioxyds aus Kohlenoxyd in Gegenwart von Iridium- und Osmium-Hydrosol in der gleichen Art verläuft, wie sie Wieland beim Palladiumschwarz beobachtet hat (l. c.).

Ein schon vor langer Zeit angestellter, in der Gerumschen Dissertation (l. c. S. 128) beschriebener Versuch über das Adsorp-

¹⁾ B. 45, 679 [1912].

tionsvermögen des Iridiumhydrosols für Wasserstoff hatte ein negatives Resultat ergeben. Daß aber das Iridiumsol Wasserstoff adsorbiert, wenn auch nur sehr wenig, geht daraus hervor, daß es zu katalytischen Hydrogenisationen befähigt ist¹⁾. Noch geringer ist das Adsorptionsvermögen des kolloidalen Osmiums für Wasserstoff, denn bis zu Temperaturen von 80° wird das überaus leicht reduzierbare Nitrobenzol durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart des Hydrosols nicht verändert²⁾, und auch gegen Knallgas verhält sich Osmium indifferent³⁾. Erst bei höherer Temperatur (über 200°) zeigt nach Versuchen von F. Lehmann⁴⁾ kolloidales Osmium⁵⁾ die Fähigkeit, Wasserstoff zu adsorbieren und an ungesättigte, organische Verbindungen (Ölsäure, Fette) anzulagern.

Der geringen Adsorptionsfähigkeit des Iridiums und noch mehr des Osmiums für Wasserstoff steht die leichte Oxydierbarkeit dieser Metalle in kolloidalem Zustande durch gasförmigen Sauerstoff gegenüber und es erscheint daher wahrscheinlicher, daß in den nachfolgend zu beschreibenden Versuchen die Oxydation des Kohlenoxyds durch unmittelbare Übertragung des vom Iridium- bzw. Osmium-Hydrosol aufgenommenen gasförmigen Sauerstoffs auf das Kohlenoxyd zustande kommt.

Während bei unseren Versuchen die Hydrosole der drei Platismetalle auf Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemische zur Einwirkung gelangten, werden bei den eingangs erwähnten K. A. Hofmannschen Versuchen eine wäßrige Lösung von Kaliumchlorat, das seinen Sauerstoff über den Katalysator auf das Kohlenoxyd überträgt, und als Katalysatoren neben Silber und Gold die sechs Metalle der Platingruppe verwendet, die durch Reduktion ihrer Salze mit Ameisensäure in fein verteiltem Zustande gewonnen wurden. Am wirksamsten zeigte sich Osmium, das jedoch kaum als Element, sondern als hydratisches Dioxyd vorgelegen haben wird, denn da Osmiumtetroxyd selbst durch Formaldehyd, der stärker reduzierend wie Ameisensäure wirkt, nicht zum Element, sondern nur zum Dioxyd reduziert wird⁶⁾, so ist anzunehmen, daß auch das von Hofmann mit Ameisensäure dargestellte und als Katalysator verwendete Reduktionsprodukt Osmiumdioxyd-Hydrat war.

Von besonderer Wichtigkeit erwies sich ferner die von Hofmann (l. c.) gemachte Beobachtung, daß ein Zusatz von Osmiumdioxyd zu gewissen Edelmetallen, speziell zu Palladium, Platin und Gold, eine gesteigerte Oxydationswirkung auf Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd her-

¹⁾ Biehler: Dissertat. (l. c.).

²⁾ B. 40, 2209 [1907].

³⁾ Goes: Dissertat. S. 14.

⁴⁾ Ar. 251, 152.

⁵⁾ Ar. 252, 208.

⁶⁾ Paal und Amberger, B. 40, 1387 [1907].

vorrucht, und zwar am stärksten die Kombination von Osmiumoxyd mit einem Gemisch von Palladium und Platin (l. c.).

Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von Platinschwarz und Platinhydrosol.

(In Gemeinschaft mit J. Gerum.)

Über das Verhalten von Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemischen in Anwesenheit von Platinmohr hat schon vor vierzig Jahren E. v. Meyer¹⁾ einen Versuch angestellt, bei welchem in ein Gemenge von ungefähr 54 Vol. Kohlenoxyd und 11 Vol. Sauerstoff eine aus Kohle und Platinmohr geformte Kugel eingeführt wurde. Nach 4–5 Stunden war bei Zimmertemperatur der Sauerstoff verbraucht und eine entsprechende Menge Kohlendioxyd entstanden. Auch Mond, Ramsay und Shields²⁾ haben vor längerer Zeit beobachtet, daß der vom Platinschwarz adsorbierte Sauerstoff von Kohlenoxyd aufgenommen und vollständig zur Oxydation dieses Gases verbraucht wird.

Der Versuch der englischen Chemiker fand unter Ausschluß von Wasser statt. Die Kohlendioxyd-Bildung muß daher auf einer direkten Übertragung des vom Platinschwarz adsorbierten Sauerstoffs auf das Kohlenoxyd beruhen. Die intermediäre Entstehung von Ameisensäure und ihr Zerfall in Wasserstoff und Kohlendioxyd unter dem Einflusse des Platins wie bei den Wielandschen Versuchen mit Palladium (l. c.) ist ausgeschlossen.

Beim Versuch von E. v. Meyer, der die vorher geglühte Platinmohr-Kugel in das Wasserdampf enthaltende Gasgemisch einführte, ist zwar die Entstehung von Ameisensäure möglich, aber es erscheint doch wahrscheinlicher, daß auch hier die Kohlendioxyd-Bildung auf Oxydation durch den aktivierten Sauerstoff beruht.

In neuester Zeit hat, wie schon erwähnt, K. A. Hofmann das Verhalten des durch Ameisensäure reduzierten Platins auf Kohlenoxyd in Gegenwart von Kaliumchlorat untersucht und konnte feststellen, daß das Metall an Wirksamkeit von Osmium, Rhodium und Gold übertroffen wird (l. c. S. 1586). Am wirksamsten erwies sich die Kombination Osmiumoxyd, Palladium und Platin (l. c. S. 1592).

Versuche mit Platinschwarz.

I. Das für unsere Versuche verwendete Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure, der Sauerstoff aus Kaliumchlorat dargestellt und die Gase in einem kleinen Gasometer im Verhältnis von 2 Vol. CO:1 Vol. O₂ gemischt. Das Platinschwarz stellten wir durch Reduktion einer alkalisch gemachten Platinchloridlösung mit Hydrazinhydrat dar. 0.1 g desselben befand sich in einem

¹⁾ J. pr. [2] 13, 126 [1876].

²⁾ Ph. Ch. 25, 668 [1898].

Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten paraffinierten Kork verschlossen war und durch dessen Bohrungen zwei mit Glashähnen versehene Röhren eingeführt wurden. Das im Kolben befindliche Platinschwarz suspendierten wir in 10 ccm Wasser und leiteten dann bis zur Verdrängung der Luft das Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch in den Kolben, worauf die Hähne des Zu- und Ableitungsrohres geschlossen wurden. Nach vierwöchentlicher Aufbewahrung des Kolbens bei Zimmertemperatur zeigte sich beim Öffnen des einen der beiden Glashähne unter Wasser keine Volumverminderung, auch war im Gasgemisch Kohlendioxyd nicht nachweisbar.

II. Der Versuch wurde unter Ausschluß des Wassers mit 0.1 g sorgfältig getrocknetem, aber nicht erhitztem Platinschwarz wiederholt. Nach zweiwöchentlichem Stehen des Kolbens bei Zimmertemperatur konnten weder eine Volumabnahme noch das Vorhandensein von Kohlendioxyd im Gasgemisch nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zum Ergebnis der Versuche von E. v. Meyer und von Mond, Ramsay und Shields erwies sich das von uns verwendete Platinschwarz als unwirksam. Diese verschiedene Wirksamkeit dürfte auf die Art der Darstellung der benutzten Präparate zurückzuführen sein.

Versuch mit Platinhydrosol in der Gasbürette.

Als Katalysator diente ein Präparat von kolloidalem Platin, das in trockenem Zustande 20 % Platin und 80 % protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthielt. In Wasser löste es sich leicht und vollständig zum Hydrosol.

Da möglicherweise die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser durch einen Gehalt desselben an protalbinsaurem Natrium beeinflußt werden konnte, haben wir durch den folgenden Versuch die Löslichkeit des Kohlendioxyds in einer 1-prozentigen wäßrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium bei Zimmertemperatur bestimmt:

Eine mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllte Gasbürette wurde mehrmals mit Kohlendioxyd ausgespült, das vorher mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf gesättigt worden war. Dann ließen wir 35.2 ccm (13°, 744 mm) des Gases in die Bürette eintreten und saugten hierauf unter Vermeidung des Luftzutritts eine wäßrige Lösung von protalbinsaurem Natrium ein, die in 10 ccm 0.1 g des Salzes enthielt. Zum Nachspülen dienten 0.8 ccm Wasser. Die Gasbürette wurde zwecks Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche der Lösung horizontal gelegt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach 1½ Stunden war Volumkonstanz eingetreten. Temperatur und Barometerstand hatten sich während des Versuchs nicht geändert.

Anfangsvolumen = 35.2 ccm (13°, 744 mm) = 32.4 ccm (0°, 760 mm),
Endvolumen = 24.4 ccm (13°, 744 mm) = 22.25 ccm (0°, 760 mm).

Das Volumen des absorbierten Kohlendioxyds betrug somit 10.8 ccm (13°, 760 mm) = 10.15 ccm (0°, 760 mm). Es war daher ein dem angewandten Flüssigkeitsvolumen genau gleiches Volumen des Gases gelöst worden.

Der Absorptionskoeffizient des Kohlendioxyds in verdünnter wäßriger Lösung von protalbinsaurem Natrium = 0.9399 ist daher fast identisch mit dem für reines Wasser = 0.9398.

Die kolloidale Protalbinsäure enthält, ebenso wie die Lysalbinsäure, basischen Stickstoff. Diese beiden Eiweiß-Spaltungsprodukte¹⁾ geben daher sowohl mit Basen als auch mit starken Säuren Salze und zeigen den Charakter organischer Aminosäuren. Ihre Alkalisalze sind in wäßriger Lösung ziemlich stark hydrolytisch gespalten. Bei der Dialyse gegen Wasser diffundiert daher auch Alkali bis zur Bildung saurer Salze, auf welche, wie vorstehender Versuch zeigt, Kohlendioxyd nicht mehr einwirkt. Anders verhalten sich die mehr Alkali enthaltenden Salze, deren hydrolytisch abgespaltenes Alkali Kohlendioxyd zu binden vermag.

III. Der Oxydations-Versuch wurde ebenfalls in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette ausgeführt, in der sich ein Gemisch von 48 ccm Kohlenoxyd und 24 ccm Sauerstoff befand. In die Bürette wurde dann eine Lösung von 0.25 g des oben erwähnten kolloidalen Platinpräparats (= 0.05 g Pt) in 9 ccm Wasser eingesaugt, die Bürette horizontal gelegt, zeitweilig geschüttelt und die Volumabnahme abgelesen. Kurz nach dem Einsaugen war das Anfangsvolumen von 72 auf 70.8 ccm zurückgegangen. Die Oxydation verlief in der Folge immer langsamer.

Zeit in Stunden:	3	15	19	40	50	65	74
Volumabnahme in ccm:	5	9.6	11.6	15	18	20.2	21.4.

Nach dieser Zeit blieb das Volumen konstant.

Da nach der Gleichung: $2 \text{ Vol. CO} + 1 \text{ Vol. O}_2 = 2 \text{ Vol. CO}_2$ ein Volumen verbrauchten Sauerstoffs zwei Volumina durch Oxydation entstandenen Kohlendioxyd entsprechen, so hätten unter Berücksichtigung des im Hydrosol gelösten Kohlendioxyds über 30 ccm desselben (unkorr.) entstanden sein müssen. Die Analyse des verbleibenden Gasgemisches ergab jedoch einen geringeren Gehalt an Kohlendioxyd. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Gemisches geschah in folgender Weise: Zuerst wurde das Kohlendioxyd durch Kalilauge, dann der Sauerstoff mittels Phosphors und schließlich das Kohlenoxyd durch Kupferchlorür absorbiert. 50.6 ccm des Restgases enthielten 21.1 ccm CO_2 , 4.5 ccm O, 23.7 ccm CO und 1.3 ccm nicht absorbierbares Gas.

Von den angewandten 48 ccm Kohlenoxyd sind somit 24.3 ccm zu Kohlendioxyd oxydiert worden, was in ziemlich befriedigender

¹⁾ B. 35, 2195 [1902].

Übereinstimmung mit dem durch die Analyse direkt ermittelten Kohlendioxydgehalt steht, welchem noch das im Platinhydrosol gelöste CO_2 zuzurechnen ist. Aus dem Partialdruck des CO_2 im Gasgemisch berechnet sich die in 9 ccm Hydrosol gelöste Menge CO_2 zu 3.8 ccm, die Gesamtmenge also zu $21.1 + 3.8 = 24.9$ ccm Kohlendioxyd.

Da im Restgas nur noch 4.5 ccm Sauerstoff vorhanden waren, sind von den angewandten 24 ccm unter Abrechnung des nicht absorbierbaren Gasrestes 18.2 ccm Sauerstoff verbraucht worden, während zur Bildung des Kohlendioxyds nur etwas über 12 ccm erforderlich waren. Der verbleibende Überschuß von 6 ccm O muß also anderweitig in Reaktion getreten sein. Er dürfte zum kleineren Teil vom Platinhydrosol adsorbiert, zum größeren Teil aber, da das als Sperrflüssigkeit benutzte Quecksilber nicht chemisch rein war, zur Oxydation seiner metallischen Verunreinigungen gedient haben, wobei, wie anzunehmen, das Platinhydrosol ebenfalls als Katalysator gewirkt haben wird.

Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von Iridiumhydrosol.

(In Gemeinschaft mit Ferd. Biehler.)

Über das Verhalten des Iridiums gegen Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemische ist bisher nichts bekannt. K. A. Hofmann hat durch Ameisensäure reduziertes, fein verteiltes Iridium auf Kohlenoxyd in Gegenwart von Kaliumchlorat-Lösung einwirken lassen und konnte feststellen, daß dieses Element in der Reihe der von ihm untersuchten Edelmetalle in Bezug auf seine katalytische Wirksamkeit an vorletzter Stelle, vor dem am schwächsten wirkenden Silber kommt. (l. c. S. 1586.) Wir haben zwei Versuche über die Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff und Iridiumhydrosol, und zwar den einen in der Gasbürette, den andern in einem mit der Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß¹⁾ ausgeführt.

Versuch mit Iridiumhydrosol in der Gasbürette.

Das als Katalysator verwendete kolloidale Iridiumpräparat enthielt 29.84 % Ir und 70.16 % protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid. Es löste sich leicht und vollständig in Wasser zum Hydrosol. Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Das Gas enthielt 98.4 % CO .

IV. In die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette wurden gleiche Volumina Kohlenoxyd und Sauerstoff eingeführt und dann das Iridiumhydrosol, aus 0.1675 g des kolloidalen Iridiumpräparats (= 0.05 g Ir) durch Lösen in Wasser bereitet, vorsichtig eingesaugt. Das Volumen des

¹⁾ B. 41, 813 [1908].

Hydrosols betrug 10 ccm. Die horizontal gelegte Bürette wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt und die Volumabnahme abgelesen. Die Oxydation verlief noch etwas langsamer wie beim vorhergehenden Versuch mit Platinhydrosol. In der ersten Stunde wurden nur 2 ccm Sauerstoff verbraucht.

Zeit in Stunden:	16	16.5	17.5	18	20	20.5	21.5	22	22.5	23
Volumabnahme in ccm:	6	6.2	6.4	7.2	8.2	8.4	8.6	9	9.4	9.8
Zeit in Stunden:	40	41	45	47	66	71	87	138		
Volumabnahme in ccm:	11.2	12.2	13.8	14	16.2	16.8	17.1	18.4.		

Das Anfangsvolumen des Gasgemisches betrug 48.4 ccm (9°, 736 mm) = 45.3 ccm (0°, 760 mm), das Endvolumen 30 ccm (20°, 736 mm) = 26.44 ccm (0°, 760 mm), die Volumkontraktion somit 18.86 ccm (0°, 760 mm).

Die in der Bürette verbliebenen 30 ccm Gasgemisch wurden analysiert. Durch Kalilauge wurden 15 ccm Kohlendioxyd absorbiert. Infolge eines Versehens wurde dann der nicht absorbierte Gasrest von 15 ccm sofort in die Kupferchlorür-Pipette gebracht, so daß eine getrennte Bestimmung von unverbrauchtem Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht mehr möglich war. Es wurden 11.6 ccm CO + O absorbiert.

Das nach der Oxydation vorhandene Gasgemisch bestand somit zur Hälfte aus Kohlendioxyd, wozu noch 5 ccm CO₂, die im Hydrosol gelöst sein mußten, hinzuzurechnen sind, so daß also im ganzen 20 ccm Kohlendioxyd entstanden sind, zu dessen Bildung 10 ccm Sauerstoff erforderlich waren.

Die nach Beendigung des Versuchs 18.86 ccm betragende Volumabnahme setzt sich zusammen aus dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffs = 10 ccm und dem im Hydrosol gelösten Kohlendioxyd = 5 ccm. Es wurde also bei diesem Versuche, ebenso wie beim vorhergehenden, mehr Sauerstoff (um 4 ccm) verbraucht, als der Menge des entstandenen Kohlendioxyds entspricht. Dieser Mehrverbrauch dürfte ebenfalls auf die in Versuch III angenommenen Ursachen zurückzuführen sein.

Versuch mit Iridiumhydrosol in der Schüttel-Ente.

V. Das Schüttelgefäß wurde mit Wasser gefüllt, dieses durch ein Gemisch gleicher Volumina von 98.1-prozentigem Kohlenoxyd und Sauerstoff verdrängt und das Gasgemisch noch einige Zeit hindurchgeleitet. Dann wurden die Hähne geschlossen und die Ente mit der dasselbe Gasgemisch enthaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) mittels eines kurzen, mit Wasser gefüllten Kautschukschlauches verbunden. Nach Öffnen der die Verbindung zwischen Ente und Bürette abschließenden Hähne wurde der geringe Überdruck in der Ente ausgeglichen und das in der Bürette vorhandene Gasvolumen abgelesen. Der Inhalt des Schüttelgefäßes betrug 115 ccm, das Gasvolumen in der Bürette 69 ccm. In das Schüttelgefäß wurde hierauf eine Lösung von 0.3351 g des 29.84-prozentigen Iridiumpräparats (= 0.1 g Ir) in 10 ccm Wasser eingesaugt und mit 2 ccm Wasser nachgespült. Dadurch wurde ein diesem gleiches Volumen Gasgemisch in die Bürette verdrängt, deren Gas-Volumen nun 81 ccm betrug. Nachdem der Schüttelapparat in Gang

gesetzt worden war, wurde von Zeit zu Zeit die Volumabnahme an der Gasbürette abgelesen. Die Oxydation des Kohlenoxyds verlief auch bei diesem Versuch relativ langsam, daher wurde zeitweilig unter Überdruck (ca. 100 mm Hg) und schließlich auch unter Anwendung von Wärme (50–60°) geschüttelt. Die Ablesung der Volumabnahme erfolgte in größeren Intervallen nach Ausgleich des Überdrucks und jedesmaliger Abkühlung der Schüttelente auf Zimmertemperatur.

Zeit in Minuten:	5	10	45	50	55	90	120	140	180
Volumabnahme in ccm:	1	2	3	3.4	4	5	5.6	8	11.

Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe, die Oxydation ging aber langsam weiter, so daß, vom Beginn des Versuchs ab gerechnet, nach 17 Stunden (am andern Morgen) sich das Volumen in der Bürette um 16.6 ccm verringert hatte. Der Versuch dauerte im ganzen 48 Stunden:

Zeit in Stunden:	17	18.5	19.5	21.5	26	41	48
Volumabnahme in ccm:	16.6	18	18.6	27.4	33	36.8	42.2.

Anfangsvolumen in der Gasbürette = 81 ccm (12°, 735 mm) = 74.02 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 38.8 ccm (13°, 736 mm) = 35.81 ccm (0°, 760 mm), demnach Volumkontraktion = 38.21 ccm (0°, 760 mm).

Nach Schluß des Versuches wurde durch Öffnen der Hähne die Verbindung der Schüttelente mit der Bürette wieder hergestellt und durch wiederholtes Heben und Senken des Niveaurohres eine gleichmäßige Vermischung der Gase in beiden Apparaten erzielt. Das Gasvolumen betrug am Ende des Versuchs in der Ente 103 ccm und in der Bürette 38.8 ccm, also zusammen 141.8 ccm.

Zwei Analysen des Gasgemisches ergaben folgendes Resultat: I. 39.6 ccm Gas enthielten 13.4 ccm durch KOH absorbierbares CO₂. II. Von 32.0 ccm Gas wurden durch alkalische Pyrogallol-Lösung 18 ccm CO₂ + O absorbiert. Von den 14 ccm Restgas wurden 11 ccm des CO durch Kupferchlorür absorbiert, 3 ccm blieben unabsorbiert.

Die 141.8 ccm bestehen somit aus 48.0 ccm Kohlendioxyd, 32 ccm Sauerstoff, 48.8 ccm Kohlenoxyd und 13 ccm nicht absorbierbarem Gasrest. Da das Kohlenoxyd 98.1-prozentig war, stammt der überwiegende Teil des unabsorbierbaren Gases aus dem verwendeten käuflichen, komprimierten Sauerstoff.

Zu den durch die Analyse ermittelten 48 ccm Kohlendioxyd sind noch 4 ccm hinzuzurechnen, die, dem Partialdruck des CO₂ im Gasgemisch entsprechend, im Iridiumhydrosol gelöst sein mußten. Zur Bildung der 52 ccm Kohlendioxyd sind 26 ccm Sauerstoff erforderlich.

Die im Versuche beobachtete höhere Volumkontraktion dürfte in diesem Falle wohl zum größten Teil auf Gasverlusten während der langen Versuchsdauer beruhen, insbesondere während der Zeiten, in denen das Gasgemisch in der Ente unter Überdruck stand.

Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von Osmium-Hydrosol und Osmiumtetrahydroxyd-Hydrosol.

(In Gemeinschaft mit Christian Goes.)

Versuche über das Verhalten von elementarem Osmium auf Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemische sind unseres Wissens bisher nicht bekannt geworden. K. A. Hofmann ließ durch Osmiumtetroxyd aktivierte Kaliumchloratlösung auf Kohlenoxyd einwirken und beobachtete hierbei die Entstehung geringer Mengen von Kohlendioxyd. Die Wirkung des Osmiumtetroxyds wird durch einen Zusatz von Palladium außerordentlich gesteigert¹⁾. Dieselbe hochgesteigerte Wirkung erreichte Hofmann auch, wie erwähnt, durch Kombination des Osmiumtetroxyds mit Palladium und Platin (l. c. S. 1592).

Die folgenden Versuche über die Einwirkung des Paal-Ambergerschen Osmiumhydrosols auf Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff wurden zur selben Zeit (s. o.) und in gleicher Art wie die mit dem Iridiumhydrosol teils in der Gasbürette, teils im Schüttelgefäß ausgeführt.

Für die Versuche diente ein Präparat von kolloidalem Osmium und eines von kolloidalem Osmiumtetrahydroxyd, die protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthielten. Das Osmiumtetrahydroxyd-Hydrosol²⁾ wurde durch schwaches Erwärmen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Osmiumtetroxyd und protalbinsaurem Natrium gewonnen. Durch den Alkohol wird das OsO_4 zu $\text{Os}(\text{OH})_4$ reduziert³⁾. Einen Teil des zur Trockue gebrachten, kolloidal löslichen Tetrahydroxyds führten wir durch Überleiten von Wasserstoff bei 50–60° in elementares kolloidales Osmium über.

Versuche in der Gasbürette.

VI. Mit kolloidalem Osmium. Der Versuch wurde wie der weiter oben beschriebene Nr. IV ausgeführt. Die Gasbürette enthielt je 30 ccm Kohlenoxyd und Sauerstoff (käuflicher komprim. O). In die Bürette wurde das Hydrosol von 0.1 g des vorerwähnten Präparats von elementarem Osmium, das 45 % Metall (= 0.045 g Os) enthielt und in 9 ccm Wasser gelöst worden war, eingesaugt. Da das Os-

¹⁾ B. 46, 1666 [1913].

²⁾ B. 40, 1389 [1907].

³⁾ Die Darstellung des kolloidalen Osmiumtetrahydroxyds als festes, kolloidal lösliches Präparat ist bisher nur in dem von mir ausgearbeiteten, der chemischen Fabrik Kalle & Co. erteilten D. R.-P. 280365 und in der Dissertation von Hans Büttner: „Über feste Hydrosole von Metallhydroxyden und Oxyden“ (Leipzig 1914) beschrieben.

miumpräparat in Wasser ziemlich schwer löslich war, war eine geringe Menge Natronlauge zugegeben worden, worauf nach gelindem Erwärmen vollständige kolloidale Lösung stattfand.

Die Versuchsdauer betrug über $4\frac{1}{2}$ Tage.

Zeit in Stunden:	1.25	25	51	66	89	115
Volumabnahme in ccm:	1.7	7	10.2	10	14.6	21.8.

Bei der Ablesung in der 51. Stunde war die Temperatur 11° und der Barometerstand 736 mm, in der 66. Stunde dagegen $t = 21^{\circ}$ und $B = 722$ mm. Durch die Ausdehnung des Gases wurde die Sauerstoffabnahme über die Differenz von 0.2 ccm ausgeglichen.

Anfangsvolumen: 60.2 ccm (17° , 739 mm) = 54.0 ccm (0° , 760 mm)

Endvolumen: 38.4 ccm (19° , 722 mm) = 33.3 ccm (0° , 760 mm).

Die Volumabnahme = 20.7 ccm (0° , 760 mm).

Das in der Bürette vorhandene Restgas von 38.4 ccm wurde analysiert. Bei der Behandlung des Gases mit Kalilauge blieb das Volumen konstant. Es war somit kein Kohlendioxyd darin vorhanden, welches durch die beim Auflösen des festen Osmiumpräparats zugesetzte Natronlauge vollständig gebunden worden war. Das Gasgemisch wurde dann zur Absorption des Sauerstoffs mit alkalischer Hydrosulfitlösung und zur Bestimmung des Kohlenoxyds mit Kupferchlorür behandelt.

Die 38.4 ccm Gas enthielten 19.6 ccm Sauerstoff, 16.2 ccm Kohlenoxyd und 2.6 ccm unabsorbierbares Gas. Das Anfangsvolumen von 60.2 ccm (17° , 736 mm) entspricht 62.0 ccm bei 19° und 722 mm am Ende des Versuchs, somit aus je 31 ccm Kohlenoxyd und Sauerstoff. Da das CO 98-prozentig war, sind 0.6 ccm abzurechnen = 30.4 ccm reines CO.

Am Ende des Versuchs wiedergefunden wurden 16.2 ccm CO. In Kohlendioxyd übergeführt wurden daher 14.2 ccm (19° , 722 mm), die zur Oxydation 7.1 ccm Sauerstoff erforderten. Die 31 ccm Sauerstoff (19° , 722 mm) enthielten 2 ccm nicht absorbierbares Gas = 29 ccm reiner Sauerstoff, wiedergefunden 19.6 ccm O. Verbrauchter Sauerstoff = 9.4 ccm. Der 2.3 ccm betragende Mehrverbrauch an Sauerstoff dürfte zur teilweisen Reoxydation des leicht oxydablen Osmiumhydrosols gedient haben.

Um das vom alkalischen Osmiumhydrosol gebundene Kohlendioxyd zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit in ein mit Hahntrichter und absteigendem Kühler versehenes Kölbchen gebracht und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Kohlendioxyd in einer mit dem Kühler verbundenen Vorlage durch überschüssiges Barytwasser absorbiert, aus dem sich reichlich Bariumcarbonat abschied. Leider wurde der Apparat vor Beendigung der Destillation undicht und daher eine quantitative Bestimmung des CO_2 nicht mehr möglich. Die Prüfung auf Formaldehyd fiel, wie zu erwarten, negativ aus. Zum Nachweis von Ameisensäure wurde nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats mittels Kohlendioxyds das Filtrat eingengt und mit Silbernitrat versetzt, das eine ganz schwache weiße Trübung hervorrief, die

sich beim Erwärmen dunkel färbte, was auf die Anwesenheit einer Spur Ameisensäure schließen läßt.

VII. Mit Osmiumtetrahydroxyd-Hydrosol. 0.1 g des kolloidalen $\text{Os}(\text{OH})_4$ (≈ 0.045 g Os) wurde in wenig Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge gelöst, zur Bindung des überschüssigen Alkalis Kohlendioxyd eingeleitet und durch schwaches Erwärmen der gelöste Überschuß des Gases entfernt. Das so vorbereitete Hydrosol, dessen Volumen 18.2 ccm betrug, wurde in eine je 25 ccm 98-prozentiges Kohlenoxyd und Sauerstoff enthaltende Gasbürette eingesaugt. Innerhalb einer Woche trat nur eine Volumenverminderung von 3.1 ccm ein. Das Hydrosol zeigte daher nur eine ganz schwache, katalytische Wirkung.

Versuch im Schüttelgefäß.

VIII. Mit Osmiumhydrosol. Die Anordnung dieses Versuchs unterscheidet sich von den bisherigen dadurch, daß die beiden Gase sich ursprünglich getrennt, — und zwar der Sauerstoff in der Schüttelente, das Kohlenoxyd in der Gasbürette befanden, mithin dieses erst allmählich zum Sauerstoff treten konnte und daher dieser stets in großem Überschuß vorhanden war.

Für den Versuch dienten 0.2 g des kolloidalen $\text{Os}(\text{OH})_4$ (≈ 0.09 g Os), das vorher als Pulver durch gasförmigen Wasserstoff zu elementarem Osmium reduziert worden war. Das Präparat wurde in 18 ccm schwach alkalischem Wasser zum Hydrosol gelöst, und das Alkali, wie in Versuch VII angegeben, durch Kohlendioxyd neutralisiert. Die Schüttelente, die 140 ccm Sauerstoff enthielt, wurde mit der 70 ccm 98-prozentiges Kohlenoxyd enthaltenden Gasbürette verbunden. Nach Ausgleich des geringen Überdrucks im Schüttelgefäß betrug das Gasvolumen in der Bürette 72 ccm. Hierauf wurde die kolloidale Osmiumlösung eingesaugt, wodurch 18 ccm Sauerstoff in die Bürette gedrängt wurden, die nun 90 ccm Gas enthielt. Durch Heben des Niveauröhres wurde ein Teil des Kohlenoxyds in die Ente gedrückt und nach Ausgleich des Überdrucks und Schließen der Verbindungshähne die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die Versuchsdauer betrug über $7\frac{1}{2}$ Tage. Über Nacht blieb der Apparat stets in Ruhe. Nach Verlauf von 112 Stunden wurde die äußerst langsam verlaufende Oxydation durch zeitweiliges schwaches Erwärmen (50–60°) der Ente und geringen Überdruck unterstützt.

Zeit in Stunden: 0.25 15 65 87 112 160 184

Volumenabnahme in ccm: 1 2.6 6 6.6 8.4 7.8 8.4

Anfangsvolumen 90 ccm (16°, 732 mm), Endvolumen 81.6 ccm (15°, 737 mm). Das Anfangsvolumen, auf die am Ende des Versuchs herrschende Temperatur und Barometerstand umgerechnet, beträgt 89 ccm, daher die Volumenkontraktion 7.4 ccm (15°, 737 mm) und das Gasvolumen in Bürette und Ente zusammen 203.6 ccm.

Nachdem die Gase in der Bürette und Ente möglichst gleichmäßig gemischt worden waren, wurde das Kohlendioxyd in 60 ccm

des Gases bestimmt und ergab 1.4 ccm CO_2 , demnach in der gesamten Gasmenge 4.75 ccm Kohlendioxyd, zu deren Bildung nur 2.28 ccm Sauerstoff erforderlich waren. Die darüber hinaus verbrauchten 5 ccm Sauerstoff sind, wie anzunehmen, vom Osmium gebunden worden.

Obwohl bei diesem Versuch die Katalysatormenge doppelt so hoch war wie in Versuch VI, verlief die Oxydation des Kohlenoxyds in dem sauerstoffreichen Gasgemisch viel langsamer und unvollständiger wie in VI, bei welchem annähernd gleiche Volumina der beiden Gase angewandt worden waren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also von der Konzentration des Kohlenoxyds in höherem Maße abhängig wie von der des Sauerstoffs, wofür auch das Ergebnis des weiter oben angeführten E. v. Meyerschen Versuchs mit Platin als Katalysator spricht, bei welchem umgekehrt das Kohlenoxyd dem Sauerstoff gegenüber in großem Überschuß vorhanden war. Hier wurde der Sauerstoff fast vollständig zur Oxydation des Kohlenoxyds verbraucht.

Auch im Grade der Wirksamkeit der Katalysatoren zeigen sich bei einem Vergleich mit dem Ergebnis der K. A. Hofmannschen Versuche (l. c.) weitgehende Unterschiede, die auf Ungleichheit der Versuchsbedingungen beruhen.

Die sauerstoffaktivierende Wirkung auf KClO_3 -Lösung und damit im Zusammenhange die oxydierende auf Kohlenoxyd fand Hofmann am stärksten beim hydratischen Osmiumdioxyd; ihm folgte an vierter Stelle nach Au und Rh das Platin und an siebenter, vorletzter Stelle erst das Iridium, während in den vorstehend beschriebenen Versuchen die stärkste katalytische Wirkung beim Iridium- und Platinhydrosol (Versuch V und III), eine erheblich geringere beim Osmiumhydrosol (Versuch VI) und weitaus die schwächste beim Osmiumdioxydhydrat (Versuch VII) beobachtet wurde.

Wie zu erwarten, übertreffen infolge ihrer großen Oberflächenentwicklung die von uns untersuchten Hydrosole an Wirksamkeit erheblich die von Hofmann gebrauchten, durch Reduktion mit Ameisensäure dargestellten, feinverteilten Metalle der Platingruppe. Hofmann, der die 1 g K_2OsO_4 äquivalenten Mengen der Metalle bezw. von Osmiumdioxyd bei seinen Versuchen verwandte, — Mengen, die fünf- bis zehnmal größer waren wie die von uns benutzten, — erhielt mit dem gegen Kaliumchlorat und Kohlenoxyd wirksamsten Katalysator, dem Osmiumdioxyd in 24 Stunden 11 ccm Kohlendioxyd, während die andern Edelmetalle noch geringere Oxydationswirkung zeigten.
