

11. Richard Willstätter und Ernst Waldschmidt-Leitz: Über die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs.

[IV. Mitteilung¹⁾ über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin.]

Aus dem Chem. Labor. der Bayerischen Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

Theoretischer Teil.

Die Rolle des Sauerstoffs im Platinmohr.

Platin übt bekanntlich viele Oxydationskatalysen nur in sauerstoffhaltigem Zustand aus. In der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, daß auch die katalytische Hydrierung durch Platin und Palladium als Mohr und als Kolloid nur bewirkt wird, wenn diese Sauerstoff gebunden enthalten.

In ihrer gedankenreichen Abhandlung »Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung« besprachen C. Engler und L. Wöhler²⁾, anknüpfend an die Arbeit von C. Engler und W. Wild³⁾ über Autoxydationserscheinungen, ältere bis auf Faraday zurückgehende Angaben der Literatur über die Sauerstoffabsorption des Platins und berichteten über ihre eigenen Beobachtungen, die außer Frage stellten, daß das Platin, indem es Sauerstoff absorbiert, eine chemische Verbindung bildet, und zwar wahrscheinlich von Superoxyd-Charakter. Dadurch wurde die schon von A. de la Rive⁴⁾, M. Berthelot⁵⁾, Chr. F. Schönbein⁶⁾, T. Fairley⁷⁾, Moritz Traube⁸⁾ und anderen Forschern gegebene Erklärung der Platinkatalyse durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Platins durch Sauerstoff und Wasserstoff bestätigt und vertieft. Mit der Superoxyd-Theorie lassen sich,

¹⁾ Frühere Mitteilungen B. **45**, 1471 [1912]; **46**, 527 [1913]; **51**, 767 [1918].

²⁾ Z. a. Ch. **29**, 1 [1901] und L. Wöhler, Die pseudokatalytisch Wirkung des Platins, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901.

³⁾ B. **30**, 1669 [1897].

⁴⁾ C. r. **7**, 1061 [1838]; Poggend. Ann. **46**, 489 [1839].

⁵⁾ A. ch. [5] **30**, 524 [1883]; [7] **13**, 30 [1898]; C. r. **119**, 834 [1894]; **125**, 271 [1897].

J. pr. [1] **75**, 107 [1856]; **89**, 31 [1863].

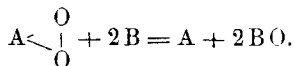
⁷⁾ Soc. **31**, 1 und 125 [1877] und zwar S. 5.

⁸⁾ B. **15**, 672 [1882]; Ges. Abhandl. (Berlin 1899) S. 95. S. auch L. Liebermann, B. **37**, 1519 [1904].

ohne daß sie dadurch bewiesen wird, auch zahlreiche Angaben der neueren Literatur gut verstehen (O. Loew¹⁾), von dem das beste Verfahren zur Darstellung von Platinmohr herrührt, sprach von den energischen Oxydationswirkungen des mit Sauerstoff beladenen Platinmohrs. H. v. Euler²⁾ beobachtete, daß von absorbiertem Sauerstoff befreites Platinmohr anfangs keine Hydroperoxyd-Zersetzung hervorruft. R. Vondráček³⁾, der die Zersetzung von Ammoniumnitrit untersuchte, unterschied zwei Formen von Platinschwarz, sauerstoffhaltiges und sauerstoff-freies; man muß annehmen, daß die Wirkung des Platinschwarzes primär oxydierend ist und in den Fällen, wo eine reduktionsfähige Substanz anwesend ist, kann sekundär Reduktion derselben durch sauerstoff-freies Platin eintreten.« Auch A. Purgotti und L. Zanichelli⁴⁾ unterschieden zwischen Platin, das in sauerstoff-freiem Zustand noch die Zersetzung des Hydroperoxyds und Hydroxylamins katalysieren soll, und dem Platin-Sauerstoff-Präparat, das die Zersetzung des Hydrazinsulfats herbeiführt.

Gegenüber vielen Untersuchungen, in denen die katalytische Wirkung des Platins auf die Bildung einer Platin-Sauerstoff-Stufe zurückgeführt wird, ist das Neue in den Anschauungen von Engler und Wöhler die Annahme eines Superoxyds. Nach der Beschreibung von Engler und Wöhler bläut Platinschwarz Jodkalium-Stärke neutral deutlich, in saurerer Lösung sehr stark. Die Reaktion wurde durch Erhitzen in einem vorher mit Kohlendioxyd gefüllten und dann evakuierten Gefäß während 4 Stdn. auf 260° nicht geschwächt. Ferner wird Platinschwarz von verdünnter Salzsäure bei Luftabschluß teilweise (10–18 %) gelöst und die Löslichkeit geht mit der Stärke der Jodkalium-Reaktion vollkommen konform. Dagegen ist der von Sauerstoff völlig befreite, gegen Kaliumjodid inaktive Platinmohr bei Luftabschluß in Salzsäure unlöslich. Von Alkohol, Äther und anderen organischen Substanzen wird Platinmohr beim Erwärmen völlig reduziert, seine Wirkung auf Jodkalium zerstört.

Die Knallgas-Katalyse wie die Hydroperoxyd-Katalyse durch Platin führten daher Engler und Wöhler zurück auf eine im Platinmohr enthaltene chemische Verbindung von Platin und Sauerstoff, eine noch lebhafter als Platinoxydul wirkende, deren Rolle der Engler-Wildschen Theorie der Zwischenbildung von Peroxyden entspricht:



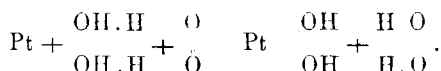
¹⁾ B. 23, 675 [1890].

²⁾ Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh. 57, 267 [1900]; Ref. Wiedem. Ann. Beibl. 24, 949 [1900].

³⁾ Z. a. Ch. 39, 24 [1904].

⁴⁾ G. 34, 57 [1904].

L. Wöhler setzte in einer Reihe gründlicher Arbeiten die Untersuchung des aktiven Zwischenprodukts fort. Er fand zunächst¹⁾, daß mindestens ein sehr großer Teil des im Platinmohr enthaltenen Sauerstoffs in der Platinoxydul-Stufe vorhanden sei und daß Platinoxydul-Hydrat dieselben Oxydationswirkungen wie oxydiertes Platin zeige. Die Annahme eines intermediären Peroxyds schien ihre Berechtigung zu verlieren, wenigstens für den Vorgang der »nassen Platin-Autoxydation«, der Bildung von Platinoxydul-Hydrat, die mit der Gleichung interpretiert wurde:



Schließlich kamen aber L. Wöhler, A. Foß und W. Plüddemann²⁾ in ihrer Abhandlung »Zur Kenntnis des Schwefelsäure-Kontaktprozesses« durch den Vergleich der katalytischen Wirkung der Metalle, Oxydule und Dioxyde von Platin, Palladium und Iridium zu dem Ergebnis, daß die exothermen Oxyde der Platinmetalle als wirksame Katalysatoren des Kontaktprozesses ausgeschlossen seien und sie stellten in einem Schlußsatze die Deutung durch ein endothermes Oxyd wieder in den Vordergrund, als welches das von Engler und Wöhler angenommene Peroxyd um so mehr in Betracht kommt, als bereits die Katalyse des Hydroperoxyds durch Zwischenbildung eines Platinperoxyds gedeutet werden mußte, dessen Existenz durch einige Reaktionen wahrscheinlich gemacht wurde³⁾ und durch analoge Zwischenoxyde bei der Hydroperoxyd-Zersetzung gestützt wird . . . «

Es ist wohl möglich, daß das Primäroxid bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Wasser auch auf Platin selbst unter Bildung von Platinoxydul und oxydul-Hydrat einwirkt und daß die letzteren ähnlich, aber schwächer als Platinsuperoxyd wirken.

Die Unentbehrlichkeit des Sauerstoffs für die katalytische Hydrierung.

Aus der Bedeutung des aktiven Sauerstoffs im Platin für die Katalyse von Hydroperoxyd und Knallgas und für andere Sauerstoff-Übertragungen ist keine Schlußfolgerung auf eine analoge Rolle für die Übertragung des Wasserstoffs abgeleitet worden. Er ist auch dafür unentbehrlich. Diese Erkenntnis wurde durch eine Arbeit von Willstätter und Jaquet⁴⁾ über Hydrierung mit sauerstoff-haltigem

¹⁾ B. 36, 3475 [1906].

B. 39, 3538 [1906]. ²⁾ Z. El. Ch. 12, 585 [1906].

⁴⁾ B. 51, 767 [1918]; D. Jaquet, Promotionsarbeit, Zürich 1918.

Platin vorbereitet. Man war gewissen Fällen begegnet, in denen die Platinmethode zur Hydrierung versagte, nämlich bei den Anhydriden von Phthalsäure, Naphthalsäure und Maleinsäure. Es gelang, die Hydrierung dieser Körper durch Platin mit Sauerstoff zu induzieren und die Reduktion, da das Platin seinen Sauerstoff allmählich durch Wasserbildung verliert, durch Wiederholung der Behandlung des Platins mit Sauerstoff zu vollenden. Dieses Hydrierungsverfahren hat sich weiterhin auch bei anderen Stoffen bewährt, z. B. bei Pyrrol-derivaten und bei mehrkernigen aromatischen Säuren.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit machten J. Böeseken und H. W. Hofstede¹⁾ die Beobachtung, daß Zimtsäureester mit Hilfe von kolloidem Palladium durch sauerstoff-haltigen Wasserstoff erheblich rascher hydriert wird als von sauerstoff-freiem. Sie zogen daraus den Schluß, daß die beiden Reaktionen, Oxydation des Wasserstoffs und Reduktion des Esters, einander sehr günstig beeinflussen. Das führte zu der Annahme, daß infolge der Gegenwart von Sauerstoff im Wasserstoff das Palladium beständig von einer Lähmungsschicht »paralysis-layer«²⁾ befreit wird, so daß die Zahl der für die Reduktionsreaktion verfügbaren Atome größer ist als bei Abwesenheit von Sauerstoff. Und weiter sahen Böeseken und Hofstede ihre Auffassung gestützt, daß die Geschwindigkeitsmessungen bei derartigen Reduktionen sich nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit beziehen, sondern auf Diffusionsvorgänge.

Auch G. Vavon²⁾ hat beobachtet, daß Platinschwarz keine unbegrenzte Menge Wasserstoff zu übertragen vermag; es erleidet zeitweise Ermüdung und büßt schließlich seine katalytische Wirksamkeit gänzlich ein. Von der Ermüdung erholt sich der Katalysator beim Erwärmen auf 200° oder bei längerem Liegen an der Luft. Es handelt sich hier, was Vavon nicht aussprach, um Sauerstoffaufnahme.

Willstätter und Jaquet betrachteten sauerstoff-haltiges und sauerstoff-freies Platin als zwei verschiedene Katalysatoren. Unter sauerstoff-freiem Platin wurde zunächst das nicht mit Sauerstoff behandelte verstanden, von dem man annahm, daß es seinen anfänglichen Sauerstoffgehalt in der Wasserstoff-Atmosphäre einbüße. In den gewöhnlichen Fällen der katalytischen Hydrierung schien der Sauerstoffgehalt des Platins keine Rolle zu spielen. Als wir aber prüften, wie sich bei vollständiger Entziehung des Sauerstoffs, die sehr schwer erfolgt, der Platinmohr in Bezug auf die Wasserstoff-Übertragung verhält, zeigte es sich, daß für die Hydrierung nur die

¹⁾ K. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, Proc. 29, 424 [1917].

Thèses, Toulouse 1913; C. r. 158, 409 [1914].

Sauerstoffverbindungen der Platinmetalle als Katalysatoren wirken, daß der gebundene Sauerstoff im Platin und Palladium für die Aktivierung und Übertragung des Wasserstoffs ebenso notwendig ist wie für die Übertragungen des Sauerstoffs. Im sauerstoff-freien Zustand vermögen Platin und Palladium als Mohr und als Kolloid Wasserstoff nicht einmal auf die am leichtesten hydrierbaren Olefine zu übertragen. Auch die Dehydrierungsvorgänge, die in vielen Beispielen von W. Ipatiew¹⁾, E. Knövenagel²⁾, P. Sabatier und J. B. Senderens³⁾ und N. Zelinsky⁴⁾ mit Platinmetallen, mit Nickel und Kupfer bei höheren Temperaturen und von H. Wieland⁵⁾ mit Palladium bei gewöhnlicher Temperatur untersucht wurden, sind, vergleichbar mit der Hydroperoxyd-Katalyse, auf die Wirkung der Platin- und Palladium-Sauerstoff-Verbindungen zurückzuführen.

Endlich erweist es sich auch für die unter ähnlichen Bedingungen wie mit Platin ausgeführte katalytische Hydrierung mit Nickel, daß die Wasserstoff-Übertragung durch verschiedene Nickel-Sauerstoff-Verbindungen bewirkt wird, aber nicht durch sauerstoff-freies Nickel; dieses erlangt aber seine katalytische Wirksamkeit schon durch Aufnahme sehr geringer Sauerstoffmengen.

Zur Theorie der katalytischen Hydrierung.

P. Sabatier erklärte die katalytische Hydrierung mittels fein verteilter Metalle *par la formation rapide d'un hydrure instable fourni directement par l'hydrogène gazeux sur la surface du métal* . . . »On pourrait exprimer cela . . . : l'hydrogène est devenu atomique. Ähnliche Anschauungen hat S. Fokin⁶⁾ ausgesprochen, der alle Reduktionsfälle in Anwesenheit von Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Ni, Co und Cu, nämlich 1. elektrolytische, 2. Einwirkung reduzierter

¹⁾ B. 34, 3579 [1901]; 35, 1047 [1902].

²⁾ E. Knövenagel und W. Heckel, B. 36, 2816, 2823 [1903]; E. Knövenagel und J. Fuchs, B. 36, 2848 [1903]; E. Knövenagel und B. Bergdorf, B. 36, 2857, 2861 [1903].

³⁾ s. P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig 1914, Kap. VIII.

⁴⁾ N. Zelinsky und N. Glinka, B. 44, 2305 [1911]; N. Zelinsky, B. 44, 3121 [1911]; 45, 3678 [1912]; N. Zelinsky und N. Uklonskaja, B. 45, 3677 [1912].

B. 45, 484 [1912]

⁵⁾ B. 41, 1984 und zwar S. 1998 [1911]; La Catalyse en Chimie organique (Paris 1913), S. 148; Deutsche Ausgabe von Finkelstein, Leipzig 1914, S. 139.

⁶⁾ Z. El. Ch. 12, 749 und zwar S. 762 [1906].

Metalle auf Gase, 3. Reduktion mit galvanischen Paaren und 4. unmittelbare Einwirkungen der Metallhydride auf Lösungen, zurückführt auf dieselbe Ursache, auf den Zerfall leicht dissoziierender Wasserstoff-Verbindungen. Der von Metallhydriden abgeschiedene Wasserstoff enthält nach van't Hoff in einem Molekül ein Atom Wasserstoff und befindet sich außerdem im Zustand eines physikalisch-komprimierten Gases. Später bezeichnete Fokin¹⁾ als Zwischenglieder der Hydrierung höhere Metallhydride, die unter Bildung von niedrigeren oder sogar von Metall dissoziieren.

Diese Annahmen sind durch unsere Beobachtungen widerlegt. Die Zwischenglieder sind nicht Hydrüre von Metallen, sondern sie enthalten sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff.

Unsere Beobachtungen sind auch unvereinbar mit den Vorstellungen, die K. A. Hofmann in seinen Untersuchungen über Katalyse von Wasserstoff Sauerstoff-Gemischen gemeinsam mit R. Ebert²⁾ und mit L. Zipfel³⁾ entwickelt hat. Dabei ergab sich, daß allgemein die Schnelligkeit, mit der ein Platinmetall-Kontakt wirkt, sehr wesentlich beeinflußt wird durch die vorhergehende Beladung mit Gas und zwar in dem Sinne, daß nach Sauerstoff-Beladung der Kontakt viel wirksamer ist als nach Wasserstoff-Beladung.« Hofmann und Zipfel schlossen aus ihren Versuchen, daß die auffallende Beschleunigung der Knallgas-Katalyse durch Beladung mit Sauerstoff nicht darauf beruht, daß dieser, im Kontakt verbleibend, die nachfolgende Wasserstoff-Übertragung beeinflußt, oder daß die zeitbestimmende elektromotorische Einstellung des Sauerstoffs für die Wasserbildung abgekürzt wird.« »Es gibt vielmehr zweierlei Formen von wasserstoff-beladenen Platinmetallen, die wir kurzerweise als frische« bzw. gealterte bezeichnen wollen.« Die Grundlagen dieser Ansichten scheinen uns in einem Punkte unsicher zu sein, der entscheidende Bedeutung hat: »Der mit dem Gase zugeführte Wasserstoff beseitigt demnach den bei der Vorbehandlung vom Palladium aufgenommenen Sauerstoff sofort, auch wenn das Gas im Verhältnis zur Wasserbildung überschüssigen Sauerstoff enthält, und der Wasserstoff sättigt sogleich die hier sehr dünne Metallhaut der Röhre. Es entspricht dies vollkommen der großen Affinität von Palladium zu Wasserstoff.« Es wäre wichtig, nachzuprüfen, z. B. mit Jodkalium, ob wirklich Sauerstoff-Entziehung erfolgt. Nach unseren Beobachtungen tritt sie unter den angegebenen Verhältnissen nicht ein. Den Unterschied zwischen »frischen« und »gealterten« Platinmetallen führen wir auf den Sauerstoffgehalt der ersteren zurück.

¹⁾ Z. Ang. 22, 1451, 1492 und zwar S. 1501 [1909].

²⁾ B. 49, 2369 [1916]. ³⁾ B. 53, 298 [1920].

Die präzise Untersuchung von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields¹⁾ hat schon die »Koexistenz von Platinsauerstoff und Platinwasserstoff nachgewiesen. Diese Forscher nahmen an: wenn eine begrenzte Menge Wasserstoff in Berührung mit sauerstoff-haltigem Platinschwarz gebracht wird, so verwandelt es den Sauerstoff nur in den Partien in Wasser, mit denen es zuerst in Berührung kommt, wobei der übrige Wasserstoff an Stelle des verschwundenen Sauerstoffs tritt.« Sie betrachteten also das sauerstoff-haltige Platinschwarz, das Wasserstoff absorbiert hat, und das wasserstoff-haltige, das Sauerstoff absorbiert hat, als Gemische von Platinwasserstoff und Platinsauerstoff. Die Möglichkeit wurde nicht erörtert, daß unter solchen Umständen im Platinmohr Sauerstoff und Wasserstoff an das nämliche Platinatom gebunden sein können. Diese Auffassung von der Koexistenz trägt aber unseren Beobachtungen am besten Rechnung.

Hinsichtlich des Zustands von Wasserstoff und Sauerstoff in den Platinmetallen äußerten sich Mond, Ramsay und Shields sehr vorsichttg. Sonst wird es vielfach in der physikalisch-chemischen Literatur für sicher gehalten, daß der Wasserstoff, und für wahrscheinlich, daß auch der Sauerstoff in den Platinmetallen wenigstens teilweise in einatomigem Zustand enthalten ist. Dieser Stand der Ansichten ist zum Beispiel in einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung von G. Tammann²⁾ »Über die Knallgas-Katalyse durch Palladiummischkrystalle« wiedergegeben, worin zusammenfassend gesagt wird: »Der Wasserstoff löst sich, wie erwiesen, im Pd nicht als H_2 , sondern hauptsächlich als H auf; dasselbe ist vom Sauerstoff wahrscheinlich, wenn auch nicht erwiesen. Da Sauerstoff- und Wasserstoffatome nicht verträglich sind, so vollzieht sich die Knallgas-Katalyse proportional der Lösungsgeschwindigkeit des H_2 , und wenn die Lösungsgeschwindigkeit des O_2 kleiner als die des H_2 ist, so ist diese für die Geschwindigkeit der H_2O -Bildung maßgebend.«

Gegen diese Anschauung spricht die ungemein träge Einwirkung des Wasserstoffs auf den Sauerstoff im Platin und Palladium, die im Folgenden beschrieben wird, und die Unfähigkeit des Platin- und Palladiumwasserstoffs zur Addition von Wasserstoff an ungesättigte Orte in organischen Verbindungen.

Unsere Versuche haben ergeben, daß oxydiertes Platin und Palladium den Wasserstoff, den sie aufnehmen, in leichter dissozierbarer Bindung, in reaktionsfähigerer Form, enthalten als Palladium- und Platinhydrür; beim Wegdissoziieren des Wasserstoffs wird die den

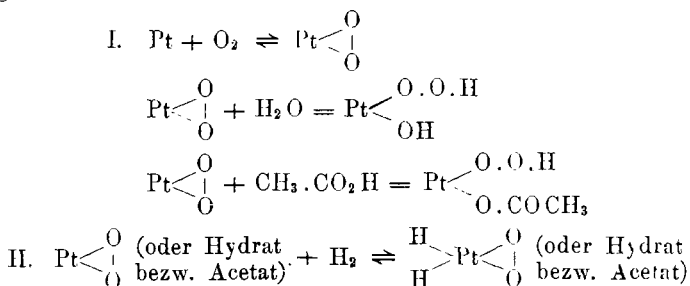
¹⁾ Phil. Trans. Ges. A. 186, 657 [1895]; 190, 129 [1897]; 191, 105 [1898]; Ph. Ch. 19, 25 [1896]; 25, 657 [1898]; 26, 109 [1898].

²⁾ Z. a. Ch. 111, 90 [1920].

aktiven Sauerstoff enthaltende Verbindung des Platinmetalls zurückgebildet. Es ist daher wahrscheinlich, daß das oxydierte Platinmetall, das erste Zwischenglied, derart mit Wasserstoff reagiert, daß das zweite Zwischenglied der Hydrierung zugleich Superoxyd (oder Oxyd) und Hydrür ist; sonst wäre der Unterschied zwischen der wirksamen chemischen Maschine Platinoxydwasserstoff und der untauglichen, dem Platinwasserstoff, nicht zu verstehen.

Für das oxydierte Platinschwarz nahmen C. Engler und L. Wöhler an, daß es leicht in die besonders reaktionsfähige Form eines Hydrats mit der Atomgruppe Pt-O-O-H übergehe; ähnlich wird es durch Aufnahme von Essigsäure in die Form eines Superoxydacetats übergehen. Neben der superoxydischen Verbindung kommen auch Oxyde, z. B. Platinoxydul-Hydrat, als Wasserstoff-Überträger in Betracht, beim Nickel sind die den Wasserstoff übertragenden Sauerstoffstufen nicht peroxydisch.

Die Annahme, daß Wasserstoff und aktiver Sauerstoff an ein Platinatom chemisch gebunden sind, bedeutet entweder, daß das zweite Zwischenglied unter Wasserabspaltung entsteht und zweiwertiges Platin enthält, oder daß es unter Addition entsteht und vierwertiges Platin enthält. Die letztere Vorstellung für ein Superoxydhydrür ist die wahrscheinlichere. Danach beruht die Wasserstoff-Übertragung auf einem Spiele zwischen zwei Valenzstufen des Platins, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



Neben der Wasserstoff-Übertragung durch die Platin-Sauerstoff-Verbindung geht ihre Dexoxygenierung einher, wodurch der Katalysator verbraucht wird.

Zur Hydrierung mit Natriumamalgam.

So vollkommen die Arbeiten von A. v. Baeyer, O. Aschan und anderen Forschern die hydrierten Carbonsäuren beschrieben haben, unsere Kenntnis von der angewandten Methode der Hydrierung ist unbefriedigend geblieben. Es ist nicht beachtet worden, daß die Hydrierung mit Natriumamalgam in jenen klassischen Arbeiten zu

dem paradoxen Ergebnis geführt hat, daß die partiell hydrierten, ungesättigten Verbindungen viel schwerer Wasserstoff aufnehmen als die vergleichsweise gesättigten aromatischen Körper. A. v. Baeyer wandte als ein Hauptmerkmal zur Unterscheidung der aromatischen sowie perhydrierten Carbonsäuren von den partiell hydrierten die Sauerstoff-Aufnahme aus Kaliumpermanganat an. Die Wasserstoff-Aufnahme müßte damit parallel gehen. Nicht nur bei der Hydrierung mit Platinmohr, sondern bei allen Hydrierungen sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der olefinisch-ungesättigten Zwischenkörper viel größer sein als die der aromatischen Ausgangsverbindungen. Nun lieferte z. B. nach O. Aschan¹⁾ Benzoesäure mit Natriumamalgam Δ^2 -Tetrahydro-benzoesäure, die sehr schwierig weiter hydriert wurde, Terephthalsäure nach A. v. Baeyer²⁾ als erstes und einziges direktes Reduktionsprodukt Δ^2 -Dihydro-terephthalsäure; Hexahydro-terephthalsäure³⁾ ließ sich nur äußerst schwer durch direkte Reduktion der Δ^1 -Tetrahydrosäure erhalten, wenn man ganz kleine Mengen mit viel Natriumamalgam lange Zeit kochte.

Alle diese Ergebnisse mit Natriumamalgam dürften auf Störungen der Methode beruhen; es ist das Bild einer Vergiftung des Überträgers. Vermutlich hat die Bildung von Hydroperoxyd bzw. von einem Salze desselben bei der Hydrierung mit Natriumamalgam eine wesentliche Funktion. Die ungesättigten Verbindungen werden auf diesen Überträger sauerstoff-entziehend wirken und infolgedessen schwierig Wasserstoff empfangen. Die experimentelle Prüfung dieser Erklärung ist in Angriff genommen worden.

Versuche.

Darstellung von Platinmohr.

Der Platinmohr wird aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Reduktion mit Formaldehyd in alkalischer Lösung nach dem bewährten Verfahren von O. Loew⁴⁾ dargestellt, für das Willstätter und Hatt⁵⁾ eine etwas abgeänderte Vorschrift gegeben haben. Eine Verbesserung finden wir in der Anwendung von Kalilauge statt des Ätznatrons; infolge der Bildung des schwer löslichen Kaliumchloroplatinats erfolgt die Reduktion langsamer, so daß sprunghafte Temperatursteigerung, Schäumen und Spiegelbildung leichter vermieden und das Platin, wofern man die angegebenen Konzentrationen der Lösungen einhält, in sehr guter Form abgeschieden wird.

¹⁾ A. 271, 231 [1892]. ²⁾ A. 245, 103 [1888].

³⁾ A. v. Baeyer, A. 245, 169 [1888]; 251, 257 und zwar 282 [1889]

⁴⁾ B. 23, 289 [1890]. B. 45, 1472 [1912].

80 ccm einer etwas salzsäure-haltigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure aus 20 g Platin werden mit 150 ccm 33-proz. Formaldehyd vermischt und nach Abkühlen auf 10° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 420 g 50-proz. Kalilauge versetzt, und zwar so langsam, daß die Temperatur nie über $4-6^{\circ}$ ansteigt. Darauf erwärmt man die Flüssigkeit unter fortgesetztem lebhaftem Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. auf $55-60^{\circ}$. Das Platinschwarz hat sich dann klar abgesetzt und läßt sich durch Dekantieren gut waschen. Es wird in einem hohen Zylinder bis zum Verschwinden der alkalischen und der Chlor-Reaktion ausgewaschen und auf der Nutsche schwach abgesaugt, so daß das Platin immer von Wasser bedeckt bleibt. Dann wird es rasch zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator getrocknet, beim Öffnen desselben läßt man Kohlensäure einströmen. Wird der Exsiccator mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert, so wird das Platinschwarz in einigen Tagen staubtrocken, es zeigt aber dann in ein paar weiteren Tagen beim Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche die von Willstätter und Bommer¹ beschriebene Erscheinung der Wasserbildung. Das Platin ist also wasserstoff- und sauerstoff-haltig geblieben, was gegen die in der Literatur herrschende Meinung spricht, daß der Wasserstoff atomistisch im Platin enthalten sei.

Wir entgasen den Platinmohr, indem wir den Exsiccator viele (etwa 10) Stdn. mit einer starken Hochvakuumpumpe dauernd evakuieren; dann wird in 1—2 Tagen Gewichtskonstanz erreicht, und der Mohr bildet kein Wasser mehr. Das annähernd entsauerstoffte Präparat absorbiert sehr leicht wieder Sauerstoff und verwandelt sich dadurch in aktiven Sauerstoff enthaltenden, wirksamen Platinmohr, der beliebig haltbar ist.

Um in der Schüttelbirne inaktiv gewordenen, in einer Flüssigkeit suspendiertes Platin aufzuladen, wird die Birne durch das T-förmige, mit drei Glashähnen versehene Ansatzstück, das sie mit dem Gasometer verbindet, evakuiert. Dann läßt man einige Minuten unter Schütteln Luft oder Sauerstoff einströmen und evakuiert von neuem kurze Zeit, ehe die Verbindung mit dem Wasserstoff-Behälter wieder hergestellt wird.

Die Form des Platinmohrs erfährt bei Hydrierungen merkwürdige Änderungen; er ist während der Wasserstoff-Übertragung fein verteilt und sehr feinpulvrig, besonders auf die Beladung mit Sauerstoff hin. Wenn die Wasserstoff-Absorption aufhört oder langsam wird, setzt sich das Platin meist in dichten Flocken, mitunter krystallinisch aussehend, am Boden nieder. Die Änderung des Aussehens wird deutlich, wenn im Laufe der Hydrierung der Sauerstoffgehalt des Platins sich aufzehrt; der beobachtete Wechsel im Aussehen ist eben der Unterschied zwischen sauerstoff-haltigem und sauerstoff-armem Platin. In einem besonderen Falle, nämlich bei der Darstellung der Perhydro-naphthyl-phenyl-methan-carbonsäure, war die Form des Platins am Ende der Wasserstoff-Aufnahme ganz eigentümlich; es bildete

¹⁾ B. 51, 770 1918].

stets große, granatähnliche oder schrotähnliche, stellenweise metallisch glänzende, schwer zerdrückbare Körner, die beim Bewegen des Kolbens klirrten und beim Zerkleinern ein tiefschwarzes Pulver gaben.

Palladiummohr.

Auch der Palladiummohr enthält immer Sauerstoff in aktiver Form. Über sauerstoff-freies Palladiumschwarz schreibt H. Wieland¹⁾: »Die Darstellung eines wirksamen, sauerstoff-freien Palladiumschwarzes ist für die Dehydrierungsversuche naturgemäß von größter Wichtigkeit. Um vor Oxydationen ganz sicher zu sein, habe ich meine Präparate stets absichtlich mit Wasserstoff angeätzt, und für die folgenden Versuche nur Schwarz verwandt, das pro g 5—10 ccm Wasserstoff enthält.« Indessen wird durch die nachfolgenden Versuche über den Hydrierungsverlauf mit Palladium bewiesen, daß der Gehalt an Wasserstoff den an Sauerstoff nicht ausschließt, daß vielmehr Palladium wie Platin beide Gase zugleich bindet.

Für die Gewinnung von Palladiummohr empfehlen wir auch die Reduktion mit Formaldehyd in stark alkalischer Lösung und ziehen sie als sichereres und einfacheres Verfahren der Vorschrift von H. Wieland für die Reduktion von Palladiumchlorür mit Natriumformiat vor.

100—150 ccm einer salzsäure-haltigen Lösung aus 4.25 g Palladium werden mit 50 ccm 33-proz. Formaldehyd vermischt, auf -10° abgekühlt und unter starkem Rühren mit 100 g 50-proz. Kalilauge in 10 Min. versetzt, während die Temperatur sich zwischen 0° und 3° bewegt. Das Palladium setzt sich sogleich klar ab. Man erwärmt noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf 60° , wobei sich die anfangs braungelbe Flüssigkeit entfärbt.

Hydrierungsversuche mit Platinmohr unter Sauerstoff-Entziehung und Sauerstoff-Beladung.

Sauerstoff-Entziehung durch Wasserstoff.

Sauerstoff-armes Platinmohr. In vergleichenden Versuchen fanden Willstätter und Jaquet, daß es so gut wie ohne Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeit des Benzols war, ob das Platin mit oder ohne Vorbehandlung mit Sauerstoff zur Hydrierung diene. Mit »sauerstoff-freiem Platin«, von dem in diesem Zusammenhang gesprochen wurde²⁾, war der gewöhnliche Platinmohr ohne besondere Beladung mit Sauerstoff gemeint; in der Dissertation von Jaquet (S. 27) wurde dazu bemerkt: »wahrscheinlich hat also das Platinschwarz vor der Verwendung die größte Menge Sauerstoff schon aufgenommen«.

¹⁾ B. 45, 484, 489 [1912].

²⁾ B. 51, 768 [1918].

Platinmohr, der, in Eisessig suspendiert, stundenlang mit Wasserstoff behandelt und dadurch sauerstoffarm gemacht worden, prüften wir auf seine Wirksamkeit für die Hydrierung eines Olefins und fanden sie ungeschwächt.

Nach 4-stündiger Einwirkung von Wasserstoff unter Schütteln auf die Suspension von 0.2 g Platin in 10 ccm Eisessig führten wir unter Vermeidung von Luftzutritt 7.5 g Menthen hinzu. Die Hydrierung erfolgte unter Absorption von 180 ccm Wasserstoff in 15 Min. Nach Unterbrechung und 10 Min. langem Schütteln mit Luft ging die Hydrierung mit derselben Geschwindigkeit weiter 170 ccm in 15 Min.,.

Dagegen zeigte es sich, daß für die Hydrierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs das sauerstoffarme Platin ein wenig wirksamer Überträger ist.

0.2 g vom nämlichen Mohr in 10 ccm Eisessig wurden mehrere Stunden in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt; nach Zugabe von 1.1 g Benzol erfolgte in einem Versuch die Absorption von 15 ccm Wasserstoff während 15 Min., in einem zweiten Versuch nach Zufügen von 10.8 g Benzol die Absorption von 30 ccm in 30 Min. Nach Aktivierung mit Sauerstoff stieg die Wasserstoff-Absorption auf 190 ccm in je 15 Min. im ersten, auf 85 ccm in je 30 Min. im zweiten Versuche.

Es würde danach nabeliegen, anzunehmen, daß für die Hydrierung von Benzol und nicht für die eines Olefins der Sauerstoffgehalt des Überträgers wesentlich sei. Indessen handelt es sich nur um einen Geschwindigkeitsunterschied zwischen diesen beiden Hydrierungen. Das Olefin addiert so leicht, daß ein sehr geringer Sauerstoffgehalt des Platins d. h. eine verminderte Menge des sauerstoffhaltigen Katalysators für seine Hydrierung hinreicht.

Sauerstoff-freier Platinmohr. Die Sauerstoff-Entziehung wird vollständig bei 30 Stdn. langem Schütteln von suspendiertem Platinmohr mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oder in 8 Stdn. unter Erwärmen auf 50—60°. Nach dieser Behandlung zeigten die Präparate nicht mehr die typischen Platinmohr-Reaktionen, die C. Engler und L. Wöhler¹⁾ beschrieben haben, Löslichkeit in Salzsäure und Jodabscheidung aus angesäuerter Jodkaliumlösung. Bei Luftzutritt nahmen sie sehr rasch wieder Sauerstoff auf und zwar die ganze ursprüngliche Menge.

0.1 g Platinmohr, in Eisessig suspendiert und in Stickstoff-Atmosphäre mit Jodkalium-Lösung geschüttelt, schied Jod ab entsprechend 1.05 mm¹⁰-Thiosulfat. Nach 30-stündigem Behandeln des Mohrs mit Wasserstoff unterblieb die Jodabscheidung gänzlich. Im Parallelversuch wurde die gleiche Menge von inaktiviertem Platin mit Sauerstoff geschüttelt; sie gab dann n

¹⁾ Z. a. Ch. 29, 1 [1901].

Verdrängen desselben durch Stickstoff auf Zusatz von Jodkalium wieder Jodabscheidung entsprechend 1.16 ccm $^{110}_{10}$ -Thiosulfat. Diese Jodmenge entsprach 0.23 Atomen Sauerstoff für 1 Pt.

Der sauerstofffreie Platinmohr erwies sich als unfähig zu irgend einer Hydrierung, sei es von Benzol, einem Olefin oder einem Diolefin; in keinem Fall trat Absorption von Wasserstoff ein. Die Sauerstoff-Behandlung stellte auch seine katalytische Wirkung in vollem Maße wieder her.

Benzol. 1. 0.1 g Platinmohr wurde in 10 ccm Eisessig 30 Stdn. in Wasserstoff geschüttelt, wobei der Wasserstoff-Verbrauch nicht meßbar war. Dann fügten wir im Stickstoffstrom 3.0 g Benzol + 3 ccm Eisessig hinzu. In 30 Min. erfolgte kein Wasserstoff-Verbrauch.

2. 0.1 g Platinmohr in 10 ccm Eisessig 23 Stdn. in Wasserstoff geschüttelt, davon 8 Stdn. bei 50—60°. Dann wurden 3.0 g Benzol + 3 g Eisessig zugefügt. In 30 Min. erfolgte keine Absorption. Darauf wurde 10 Min. lang Luft zugelassen. Nach Verdrängung derselben durch Wasserstoff trat sofort Hydrierung ein unter Verbrauch von 145 ccm in den ersten 30 Min.

Tetrahydro-benzol. 0.1 g Platinmohr in 5 ccm Eisessig 33 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt, hiervon 6 Stdn. bei 50—60°; dann in Stickstoff-Atmosphäre 6.2 g Tetrahydro benzol + 8 ccm Eisessig zugefügt. In 30 Min. erfolgte keine Wasserstoff-Absorption. Darauf wurde mit Luft behandelt. Nun trat sofort Hydrierung ein unter Verbrauch von 1085 ccm in den ersten 30 Min.

Limonen. 0.1 g Platin in 10 ccm Eisessig 22 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt, davon 8 Stdn. unter Heizung. Angewandt 6.5 g Limonen mit 3 ccm Eisessig. In 30 Min. erfolgte keine Wasserstoff-absorption. Behandlung mit Luft während 10 Min. Sofort Beginn der Hydrierung unter Verbrauch von 175 ccm in den ersten 30 Min.; die Geschwindigkeit ist durch Schwerlöslichkeit herabgedrückt.

Pyrrol. Die von Willstätter und Hatt¹⁾ angegebene Hydrierung des Pyrrols suchte K. Heß²⁾ dadurch zu verbessern, daß er unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff arbeitete. Es zeigt sich nun, daß unter solchen Umständen auch das Pyrrol gar keinen Wasserstoff absorbiert, und daß es andererseits gegen die für die Hydrierung notwendige Sauerstoffmenge im Platinmohr ganz unempfindlich ist und sogar gegen den Sauerstoff, der bei Gegenwart des Platins zur Aktivierung desselben hinzukommt. Auch war es zur glatten Hydrierung des Pyrrols nicht nötig, den Wasserstoff von seinem kleinen Gehalt an Sauerstoff zu befreien. Bei K. Heß ist also das

¹⁾ B. 45, 1471, 1477 [1912].

²⁾ B. 46, 3113, 3120 und 4104, 4109 1913].

für sauerstoff-frei gehaltene Platin auch sauerstoff-haltig gewesen. Behandlung mit Wasserstoff, bis keine merkliche Volumenabnahme mehr stattfindet, genügt nicht.

0.1 g Platinmohr in 10 ccm Eisessig wurde 22 Stdn. mit Wasserstoff behandelt, davon 8 Stdn. in der Wärme. Das im Wasserstoffstrom zugefügte Pyrrol, 0.3 g mit 3 ccm Eisessig, nahm 90 Min. lang gar keinen Wasserstoff auf. Nach Schütteln mit Luft während 10 Min. erfolgte in 90 Min. Absorption von 25 ccm Wasserstoff; die ganze theoretische Menge (215 statt 228 ccm, 19°, 718 mm) wurde in 16 Stdn. aufgenommen.

Sauerstoff-Entziehung während der Hydrierung.

Gleichwie der Platinmohr beim Behandeln der Eisessig-Suspension für sich allein mit Wasserstoff seinen gebundenen Sauerstoff langsam abgibt, so verliert er denselben auch in allen Fällen bei der Anwendung als Hydrierungskatalysator. Bei den mit mäßiger Geschwindigkeit (Benzol) oder mit geringer (Phthalsäure-anhydrid) stattfindenden Hydrierungen beobachtet man, wenn Platinmohr in verhältnismäßig geringer Menge angewandt wird, Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit bis zum völligen Stillstand. An diesem Punkt erweist sich der Platinmohr auch gegen angesäuertes Jodkalium als inaktiv. Bei der Benzol-Hydrierung bleibt das Platin ungefähr so lange sauerstoff-haltig, wie wenn kein hydrierbarer Stoff zugegen wäre. Hingegen erfolgt beim Phthalsäureanhydrid die Aufzehrung des Sauerstoffs so rasch, daß sich die Erscheinung eher an die unten beschriebenen Vergiftungsfälle anreihet, in denen die störenden Körper den Sauerstoff verbrauchen.

Mit Benzol. 0.1 g Platinmohr in 13 ccm Eisessig wurde mit Sauerstoff gesättigt und zur Hydrierung von 3.0 g Benzol verwendet. Die Absorption von Wasserstoff kam in 26 Stdn. nach Aufnahme von 1350 ccm (19°, 718 mm) zum vollständigen Stillstand. Nach erneuter Aktivierung mit Luft erfolgte die Hydrierung und die Sauerstoff-Aufzehrung mit der nämlichen Geschwindigkeit.

Mit *o*-Naphthoyl-benzoesäure. 21.6 g wurden in 30 ccm Eisessig mit 4.0 g Platin unter Erwärmen auf über 50° hydriert. Die Verlangsamung führte in 8 Stdn. zum Stillstand nach Aufnahme von 2135 ccm Wasserstoff (21°, 722 mm).

Mit Phthalsäure-anhydrid. 0.1 g Platinmohr wurde bei der Hydrierung von 1.8 g Phthalsäure-anhydrid in 13 ccm Eisessig unter Übertragung von 30 ccm Wasserstoff in 30 Min. unwirksam und sauerstoff-frei. Wir prüften an diesem Punkte durch Eintragen von Jodkalium-Lösung in einen Strom von Stickstoff und fanden, daß das Platinschwarz indifferent war.

Sauerstoff-Entziehung durch Katalysatorgifte.

Es gibt verschiedenartige Platingifte, z. B. leicht oxydierbare sauerstoffhaltige organische Körper und Schwefelverbindungen, deren Wirkung auf die Wasserstoff-Übertragung sich wenigstens teilweise auf die Wegnahme des aktiven Sauerstoffs zurückführen läßt, wie C. Engler und L. Wöhler¹⁾ in anderen Fällen die schädliche Wirkung von Reduktionsmitteln auf Platinmohr erklärt haben. Es gelingt, bei der Hydrierung die Vergiftung zu überwinden durch vermehrte Sauerstoff-Zufuhr oder durch Vermehrung des Katalysators. Eine typische Vergiftung dieser Art wird bei der Hydrierung mit Platinmohr von Glycerin verursacht.

Bei der Hydrierung von 2.4 g Benzol in 7 ccm Eisessig mit 0.5 g Platinmohr hatten wir in den ersten 30 Min. Absorption von 385 ccm Wasserstoff beobachtet. Darauf fügten wir dreimal je einen Tropfen Glycerin (je 45 mg), nachgespült mit je 3 ccm Eisessig, hinzu. Die Wasserstoff-Aufnahme sank auf 110, dann auf 40 und beim dritten Zusatz auf 0 ccm in 30 Min. Nach Aktivieren durch 15 Min. langes Schütteln mit Luft stieg die Absorption auf 50, sodann nach halbstündiger Aktivierung mit Sauerstoff auf 75, endlich nach 24-stündiger Aktivierung mit Sauerstoff auf 100 ccm in jeweils weiteren 30 Min.

Aus einer Untersuchung von E. Grimaux²⁾ ist bekannt, daß Platinschwarz die Oxydation von Glycerin zu Glycerose herbeiführt. Unter den bei der Hydrierung üblichen Bedingungen beobachteten wir mit 0.5 g Platin und 4.6 g Glycerin, mit Wasser oder Essigsäure verdünnt, eine Sauerstoff-Aufnahme von 25 ccm in der Stunde.

Auch das Thiophen, das in viel geringerer Menge die Hydrierung lahmlegt, wirkt sauerstoffentziehend auf den Mohr. Wird Platinmohr, in Eisessig suspendiert, mit einigen Tropfen Glycerin oder Thiophen versetzt, so erfolgt auf Zusatz von Jodkalium trotz Luftzutritts keine Jodabscheidung. Sie begann erst spurenweise nach längerem Stehen und Schütteln, während unter denselben Bedingungen bei Gegenwart von Benzol statt des Thiophens sofort Gelbfärbung eintritt, indem vom Mohr braune Schlieren ausgehen; diese Jodfarbe verschwindet nicht auf Thiophen-Zusatz.

Bei der Hydrierung von 1.9 g Benzol in 7 ccm Eisessig mit 0.5 g Platin betrug in den ersten 30 Min. die Wasserstoff-Aufnahme 335 ccm. Thiophen wurde in Anteilen von je 1.5 mg, mit 3 ccm Eisessig verdünnt, eingetragen. Dadurch verminderte sich die Wasserstoff-Absorption in je 30 Min. auf 100, dann 15, endlich 0 ccm. Behandlung mit Luft während 10 Min. ließ die Wasserstoff-Übertragung auf 15, Behandlung mit Sauerstoff während 2 Stdn. ließ sie auf 290 ccm in 30 Min. ansteigen.

¹⁾ Z. a. Ch. 29, 1, 4, 16 1901

²⁾ Bl. [2] 45, 481 1886] und C. r. 104, 1276 1887].

Als 1.3 g Benzol mit 2.8 mg Thiophen versetzt wurden, ließ sich demgemäß mit 0.5 g Platinmohr nur eine sehr langsame Wasserstoff-Übertragung bewirken, in 30 Min. 10 ccm. Darauf wurde noch 0.3 g Platin zugegeben. Die Absorption stieg nun auf 50 ccm in $\frac{1}{2}$ Stde. an und die Hydrierung wurde in 20 Stdn. mit 1070 ccm vollständig.

Die Störung durch Thiophen wird also durch Wegoxydieren desselben oder durch ein Mehr von Platin überwunden. Freilich ist es auch seit der Untersuchung von Willstätter und Hatt gelungen, die Wirksamkeit der Platinmohr-Präparate zu verbessern. Nicht mehr sicher erscheint der Befund von H. Wieland¹⁾, daß das Palladium gegen Vergiftung viel weniger empfindlich sei als Platin. Wieland vermochte thiophen-haltiges Benzol von unbekanntem Thiophen-Gehalt mit Palladium zu hydrieren, aber er verwendete dafür viel mehr Palladium, als in den Versuchen, thiophen-haltiges Benzol mit Platin zu hydrieren, von Willstätter und Hatt angewandt worden war. Nicht das Mengenverhältnis von Platin zu dem zu hydrierenden Stoff, sondern zum Gift ist für die Überwindung der Störung maßgebend.

Bei aromatischen Verbindungen, die träger als Benzol hydriert werden, beobachteten wir Vergiftungen, die sehr schwer zu überwinden waren. Dies gelang erst, als wir den Katalysator außerordentlich vermehrten und die Wasserstoff-Übertragung durch Zufügen von Benzol einleiteten.

o-Benzyl-benzoesäure, die den richtigen und scharfen Schmp. 114° besaß und doch nicht genügend rein war, versuchten wir unter Anwendung von 3.4 g in 30 ccm Eisessig mit Hilfe von 0.5 g Platin zu hydrieren. Es gelang nicht, auch nicht als wir die Platinmenge verdreifachten und 1.25 g Benzol zufügten. Während mehrerer Stunden wurde keine Wasserstoff-Absorption erzielt. Als noch weitere 0.5 g Platin zugefügt waren, erfolgte zuerst Perhydrierung des Benzols, danach die der Benzyl-benzoesäure.

Obwohl es sich für verschiedene Fälle nachweisen ließ, ist es doch zweifelhaft, ob in allen Fällen die Hemmungen der Hydrierung durch Sauerstoff-Entziehung zu erklären sind.

Sauerstoff-Entziehung durch Druckverminderung.

Für die im aktiven Platinmohr existierende Sauerstoffverbindung ist kennzeichnend ihr äußerst geringer Sauerstoffdruck; sie dissoziiert auch bei weitgehender Druckverminderung nicht. Nach C. Engler und L. Wöhler²⁾ wird die Reaktion auf Jodwasserstoff nicht geschwächt durch Erhitzen von Platinschwarz in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Gefäß während 4 Stdn. auf 260°. Nach der genauen Untersuchung von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields³⁾ beginnt der sauerstoff-haltige Platinmohr erst bei

¹⁾ B. 45, 2615 [1912]. ²⁾ a. a. O., S. 5. ³⁾ Ph. Ch. 19, 25 [1896].

ungefähr 200° im Vakuum Sauerstoff abzugeben, und die Entwicklung wird erst zwischen 300 und 400° im Vakuum sehr bedeutend.

Auch die Geschwindigkeit der Hydrierung von Benzol in Eisessig fanden wir durch halbstündiges Evakuieren des Platinmohrs bei gewöhnlicher Temperatur nicht vermindert. Dagegen erfolgte bei 8 Stdn. dauerndem Evakuieren mit der Hochvakuumpumpe eine bedeutende Abnahme der katalytischen Wirksamkeit und bei 3-stündigem Evakuieren bei 100° noch nicht vollständige, aber annähernde Inaktivierung. Der Platinmohr war dann fast sauerstoff-frei, er gewann ebenso wie der mit Wasserstoff bearbeitete bei Zutritt von Sauerstoff wieder die Fähigkeit zur Wasserstoff-Übertragung.

Wasserstoff-Übertragung auf Benzol in Eisessig durch 0.1 g Platin in 30 Min.:
 mit Platinmohr 140 ccm,
 nach 8 Stdn. Evak. b. gewöhnl. Temp. 35 » ; nach Aktivier. m. Sauerstoff 135 ccm,
 nach 3 Stdn. Evak. b. 100° 10 » : nach Aktivier. m. Sauerstoff 100 ccm.

Der Unterschied zwischen diesen Beobachtungen und den Angaben von Mond, Ramsay und Shields erklärt sich vielleicht dadurch, daß wir den Platinmohr längere Zeit der Druckverminderung unterwarfen.

Hydrierung mit Palladiumschwarz.

Es war zu prüfen, ob das Palladium, dessen Absorptionsvermögen für Wasserstoff bekanntlich viel größer ist und das Wasserstoff atomistisch enthalten soll, diesen ohne Mitwirkung von Sauerstoff auf ungesättigte Verbindungen zu übertragen vermag. Nach der Entziehung des Sauerstoffs erwies sich auch dieser Mohr zur Hydrierung selbst an einem so ungesättigten Körper wie einem Diolefin unfähig.

Der angewandte Palladiummohr zeigte sich gegen angesäuertes Jodkalium unter Luftabschluß ebenso aktiv wie Platinmohr

0.1 g Palladiummohr in 10 ccm Eisessig wurden durch 22-stündiges Behandeln mit Wasserstoff, davon 7 Stdn. bei 50–60°, von Sauerstoff befreit. Dabei bildete sich an der Wand der Schüttelbirne ein dünner Spiegelbelag, während die Hauptmenge des Mohrs schwebend blieb. Als im Stickstoffstrom 6 g Limonen mit 3 g Eisessig zugegeben wurden, trat bei einstündigem Behandeln mit Wasserstoff keine Absorption ein. Darauf wurde zur Aktivierung, die beim Palladium wegen der Gefahr der Knallgas-Explosion mehr Vorsicht erforderte, evakuiert, die Birne mit Stickstoff gefüllt und durch Öffnen eines Hahnes die Verbindung mit der Luft hergestellt. Nach 2 Stdn. Schütteln öffnete man den Tubus der Birne und schüttelte weitere 15 Min. Nach erneutem Evakuieren begann der Hydrierungsversuch: in 30 Min. betrug die Absorption 15 ccm. Die Aktivierung wurde wiederholt unter 3 Stdn.

langem Schütteln nach Öffnen des Tubus. Die Hydrierung verlief danach mit der nämlichen Geschwindigkeit. Eine dritte Aktivierung nahmen wir 6 Stdn. lang unter Erwärmen auf 60° vor. Hierauf stieg im Hydrierungsversuch die Absorption auf 50 ccm in 30 Min. an. Im Vergleichsversuch mit gewöhnlichem sauerstoff-haltigem Palladiummohr (0.1 g) absorbierten 0.9 g Limonen in 10 ccm Eisessig 135 ccm Wasserstoff in 30 Min.

Es folgt daraus und bestätigt sich bei dem kolloiden Metall, daß sich das mit Wasserstoff beladene Palladium viel langsamer mit Sauerstoff sättigt als das wasserstoff-haltige Platin.

Versuche mit kolloidem Palladium unter Sauerstoff Ausschluß.

Daß kolloides Platin aktiven Sauerstoff enthält und beim Behandeln mit Wasserstoff verliert, hat L. Liebermann¹⁾ beobachtet. Sodann erwähnten C. Paal und C. Amberger²⁾ den Sauerstoffgehalt ihrer Präparate von kolloiden Platinmetallen und bemerkten, daß sich durch Behandeln der sauerstoffhaltigen Hydrosole mit einem Wasserstoffstrom die elementaren Hydrosole leicht regenerieren lassen.

Daß aber der Sauerstoff auch in den kolloiden Platinmetallen bei der Hydrierung erhalten bleibt, scheint der Beobachtung entgangen zu sein, vielleicht deshalb, weil man den Sauerstoff für weniger fest gebunden hielt. Die Erscheinungen bei den Hydrosolen gleichen den bei den Mohren oben genauer beschriebenen. Sauerstoff-frei wirken die Kolloide nicht hydrierend.

Erstes Beispiel: Zimtsäure. Der Versuch begann mit der Wirksamkeitsprüfung, indem 1.04 g zimtsaures Natrium in 30 ccm Wasser mit 0.1 g kolloidem Palladium reduziert wurden. Die Wasserstoff-Aufnahme war in 15 Minuten beendet und betrug 160 ccm bei 23° und 721 mm (ber. 157 für die Sättigung der Doppelbindung). Dann schüttelte man die Flüssigkeit 22 Stdn. mit Wasserstoff und zwar 7 Stdn. bei 50–60°. Ein Teil des Palladiums flockte allerdings aus, doch blieb die Lösung tiefschwarz. Nun wurden für den Reduktionsversuch im Stickstoffstrom 5.9 g zimtsaures Natrium und 10 ccm Wasser eingeführt, aber es trat in 30 Min. keine Wasserstoff-Absorption ein. Aktivierung: die Birne wurde stickstoffgefüllt 2. Stdn. bei offenem Hahne und 1 Stde. bei offenem Tubus geschüttelt. Hierauf erfolgte im Hydrierungsversuch in 30 Min. Aufnahme von 90 ccm. Die Aktivierung wurde verbessert durch Erwärmen auf 60° während mehr als 1 Stde. und Schütteln über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf erzielten wir in 30 Min. eine Wasserstoff-Absorption von 225 ccm.

Zweites Beispiel: Ölsäure. Vorversuch mit 1.1 g Ölsäure in 3 ccm Alkohol, neutralisiert mit *n*-Kalilauge, auf 35 ccm verdünnt. Die Hydrierung mit 0.1 g Palladiumsol erforderte 5 Min. und verbrauchte 100 ccm 720 mm,

¹⁾ B. 37, 1519 [1904]. ²⁾ B. 38, 1394, 1405 [1905; 40, 2201 1907].

24,2°, ber. 100 ccm). Zur Sauerstoff-Entziehung schüttelten wir unter Wasserstoffdruck 24 Stdn., davon 10 Stdn. unter Erwärmen. Wieder war ein Teil des Palladiums ausgeschieden. Der Hydrierungsversuch mit zugefügten 2,26 g Ölsäure, als Kaliumsalz in 6 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser gelöst, ergab keine Absorption in 30 Min. Mit der gebotenen Vorsicht ließ man Sauerstoff hinzutreten und erzielte zunächst in 1 Stde. keine Aktivierung. Die stark schäumende Flüssigkeit scheint für den Kontakt zwischen Gas und Hydrosol nicht günstig zu sein. Bei nochmaliger zweistündiger Behandlung mit Sauerstoff, davon 1 Stde. bei 60°, erzielten wir die Aktivierung. Die Hydrierung erfolgte nun mit Absorption von 70 ccm in 30 Min. und war in 1½ Stdn. beendet.

Abhängigkeit der Hydrierung mit Nickel vom Sauerstoff.

Die Frage nach der Natur des Überträgers bei der Hydrierung mit Nickel ist für die weitere Entwicklung der Methoden von Sabatier und Senderens und von Ipatiew, wie auch für die Theorie und Praxis der Fetthärtung von Bedeutung. Sabatier war stets der Ansicht, elementares Nickel sei der Katalysator und wirke durch Hydridbildung. Bei der Kritik der Methode von Ipatiew, nach dessen Versuchen das Nickeloxyd eine vom Nickel sich unterscheidende spezifische Kontaksubstanz für Hydrierung darstellt, vertrat P. Sabatier¹⁾ gleichfalls die Auffassung: »Ce rôle nous paraît au contraire appartenir exclusivement au métal«; unter den Versuchsbedingungen von Ipatiew werde das Nickeloxyd zu Nickel reduziert, das so in aktiver Form auftrete und allein die Hydrierung vermittele. Wichtige Beiträge zu dieser Frage haben die Arbeiten von J. B. Senderens und J. Aboulenc²⁾ über die Verwendung des Nickels und seiner Oxyde und die Untersuchungen von F. Bedford und E. Erdmann³⁾ über die Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren erbracht. Bedford und Erdmann kamen zu folgenden Ergebnissen: 1. Metalloxyde vermögen direkt Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren zu übertragen. 2. Insbesondere besitzen Nickeloxye schon unter gewöhnlichem Druck eine vorzügliche reduktionskatalytische Wirkung zur Hydrogenisation der genannten Verbindungen. Das Nickeloxyd hat für diesen speziellen Zweck große Vorzüge vor dem metallischen Nickel⁴⁾. . . . 3. Die verschiedenen Oxydationsstufen des Nickels können sämtlich als Katalysatoren dienen.

¹⁾ La Catalyse, Paris 1913, S. 115.

²⁾ Bl. [4] 11, 641 [1912]; 17, 14 [1915].

³⁾ J. pr. [2] 87, 425 [1913]; E. Erdmann, J. pr. [2] 91, 469 [1915].

⁴⁾ E. Erdmann, J. pr. [2] 91, 503 [1915], spricht sich aber gegen die im Folgenden zitierte Ansicht von A. Brochet aus, nach der reines Nickel inaktiv ist.

Auch W. Siegmund und W. Suida¹⁾ erkannten die Bedeutung der Sauerstoffverbindungen; sie fanden: »Unter gewöhnlichem Druck geht die Fetthärtung bei Anwendung von Nickeloxydul unvergleichlich schneller vor sich als mit metallischem Nickel«. Dagegen stehen die ungefähr gleichzeitigen Untersuchungen von W. Meigen und G. Bartels²⁾ und von G. Frerichs³⁾, worin umgekehrt der Satz vertreten wird, daß allein das elementare Nickel bei diesen Hydrierungen katalytisch wirke.

Es scheint nur eine einzige Literaturstelle, eine Fußnote in einer sehr beachtenswerten Arbeit von A. Brochet⁴⁾, bis zu der Vermutung zu gelangen, »que le nickel exempt d'impuretés ou complètement privé d'oxygène doit être tout à fait inactif«. A. Brochet⁵⁾ übertrug zuerst auf die Hydrierung mit Nickel die Bedingungen der Platinmethode und die der Fetthärtung; er arbeitete also mit dem Nickel im flüssigen Medium in Metall- oder Glasapparaten und zwar mit Wasserstoff unter Druck, aber er erwähnte auch schon die Möglichkeit, unter gewöhnlichem Druck zu hydrieren. Wir führten unsere Versuche mit den verschiedenen Nickel-Katalysatoren unter den nämlichen Bedingungen wie bei Anwendung von Platinmohr aus, also ohne Druckerhöhung, und wandten, da die Geschwindigkeit kleiner als bei Platin ist, etwas erhöhte Temperatur an.

Es zeigte sich, daß die aus Nickeloxyd mit Wasserstoff bei 200° und bei 230—300° entstehenden niederen Oxyde die Hydrierung katalysieren, dagegen gar nicht das elementare Nickel, selbst das aufs vorsichtigste bei 350° dargestellte. Durch Zutritt von Luft oder Sauerstoff wird dieses aktiviert. Dabei ist nur eine äußerst geringe Menge Sauerstoff zur Aktivierung nötig und der Sauerstoff im aktivierten Nickel wirkt daher nicht merklich auf angesäuertes Jodkalium.

Zur Darstellung der Katalysatoren erhitzen wir mittels eines Bades in einer Glasröhre das aus Nickeloxalat durch vorsichtiges Verglühen gewonnene Oxyd im Wasserstoffstrom. Die Reduktionstemperaturen der Oxyde sind von F. Glaser⁶⁾ am eingehendsten, jedoch mit einigen Unsicherheiten⁷⁾ hinsichtlich der niedrigsten Oxydationsstufen bestimmt worden. Demgemäß stellten wir bei 200–220° (Wasserbildung bei 193–195° beobachtet) Nickeloxydul und bei 300° (Wasserbildung bei 230° beobachtet) ein Nickelsuboxyd dar,

¹⁾ J. pr. [2] 91, 442 [1915].

J. pr. [2] 89, 290 [1914]; W. Meigen, J. pr. [2] 92, 390 [1915].

²⁾ Ar. 258, 512 [1915]. ⁴⁾ Bl. [4] 15, 554 und zwar S. 557 [1914].

³⁾ Siehe auch Bl. [4] 15, 587 und 641 [1914]. ⁶⁾ Z. a. Ch. 36, 1, 16 [1903].

Über vermutliche Bildung von Ni_4O siehe P. Sabatier und L. Espil, C. r. 158, 668 [1914] und 159, 137 [1914].

elementares Nickel durch 3-stündiges Erhitzen auf 350–360°, viel länger als bis zur Beendigung der Wasserbildung. In allen Fällen ließ man im Wasserstoffstrom erkalten, verdrängte ihn durch Kohlensäure und füllte in Kohlensäure-Atmosphäre die Präparate in Wägegäser um. Auch beim Abwägen und Einführen der Kontaksubstanz wurde Berührung mit Luft vermieden, indem wir z. B. das Nickel in die Schüttelbirne einem aus ihrem Tubus ausströmenden, starken Kohlensäurestrom entgegen eintrugen. Für den Vergleich der Wirksamkeiten diente die Hydrierung von zimtsaurem Natrium in wäßriger Lösung bei einer durch Heizung mit Chloroformdampf konstant erhaltenen Temperatur von 60°.

Vergleichsversuch mit den Oxyden. 1 g zimtsaures Natrium in 20 ccm Wasser wurde mit 0.2 g Katalysator 1 Stde. bei 60° hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug

1. mit Oxydul, bei 200–220° dargestellt: 35 ccm;
2. Suboxyd, „ 300° : 35

Erster Versuch mit dem bei 300° dargestellten Nickelpräparat: Unter denselben Bedingungen erfolgte in 1 Stde. keine Wasserstoff-Absorption. Schütteln mit Sauerstoff in der Kälte während 15 Minuten bewirkte Aktivierung, so daß in 1 Stde. 15 ccm Wasserstoff übertragen wurden. Hingegen bewirkte darauffolgende Behandlung mit Sauerstoff bei 100° in 30 Minuten Inaktivierung des Katalysators.

Eine andere Probe von demselben Nickel ließen wir einen Tag an der Luft liegen; 1.8 g gaben darnach, 1 1/2 Stde. mit Wasserstoff auf 350–360° erhitzt, nur eine Wassermenge, die innerhalb der Wägefehler bei der üblichen Bestimmung lag. Der Katalysator war nach dem Liegen an der Luft aktiv, er übertrug in 1 Stde. 25 ccm Wasserstoff auf die Zimtsäure; er wirkte also eine nicht wägbare, feine Haut von Sauerstoffverbindung.

Beim Schütteln in Sauerstoff-Atmosphäre in der Kälte änderte der Überträger seine Wirksamkeit nicht, er blühte sie aber wiederum gänzlich ein bei einstündiger Einwirkung von Sauerstoff bei 100°.

Zweiter Versuch mit einem anderen bei 350° dargestellten Ni-Präparat; mit Ölsäure, die sich mit Suboxyd in der Kälte langsam, bei 70° mit einer Absorption von 80 ccm in 3, von 175 ccm in 7 Stdn. hydrieren ließ. 2.1 g Ölsäure in 10 ccm Eisessig wurden unter Vermeidung von Luftzutritt mit 0.2 g Nickel umgesetzt und bei 60° 1 Stde. mit Wasserstoff geschüttelt. Keine Absorption. Beim Versuch zur Aktivierung löste sich das Nickel unter der Wirkung von Sauerstoff im Eisessig auf, während das Suboxyd (bei 300° dargestellt) sich unter den nämlichen Umständen nicht löste und im Reagensglas die verschiedenen Oxyde (bei 200–300° dargestellt) den Eisessig auch bei Luftzutritt nur träge anfärbten.

Das zweite Nickelpräparat diente für einen anderen Aktivierungsversuch, in welchem Ölsäure-methylester (5 g) in 10 ccm Alkohol angewandt wurde. Durch 15 Min. dauernde Behandlung mit Sauerstoff erlangte das Präparat die Fähigkeit zur Wasserstoff-Übertragung, so daß bei 60° deutliche Absorption eintrat.

Zur Methode der Hydrierung mit Platin).

Die Beobachtungen über die Rolle des Sauerstoffs führen zu folgenden Verbesserungen der Hydrierung mit Platinmohr: Verminderung der Katalysatormenge, Vermeidung der Geschwindigkeitsabnahme infolge Ermüdung des Katalysators, Überwindung der durch Verunreinigungen hervorgerufenen Störungen, Vergleichbarkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit. Man reaktiviert den Katalysator, so oft die abnehmende Geschwindigkeit es wünschenswert macht; Vergiftung wird durch Vermehrung des Platins und durch geeignete Behandlung mit Sauerstoff überwunden. Schwierige Fälle von Hydrierungen wurden schon durch das Verfahren von Willstätter und Jaquet der Untersuchung zugänglich. Der Vorteil der Sauerstoff-Beladung im allgemeinen zeigt sich in viel zahlreicheren Fällen, wenn die Menge des Katalysators herabgesetzt oder wenn er öfters verwendet wird. Palladiummohr bietet nach unseren Erfahrungen keinen Vorteil gegenüber Platin, aber seine starke Wasserstoff-Absorption bedingt, daß er schwerer durch Sauerstoff aktiviert und daß das Verfahren entweder gefährlich oder umständlich wird.

Für die gewöhnliche Beschickung eines Schüttelkölbehens, 5–10 g Substanz, verwenden wir meist 0.1–0.2 g Platin, das bei Olefinen selten, bei aromatischen Stoffen nach einigen Stunden oder alle Stunden durch kurzes Schütteln mit Luft (vergl. oben »Darstellung von Platinmohr«) aktiviert wird. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird die Lösung vom Platinmohr dekantiert und dieser von neuem verwendet.

Schwierig hydrierbare Stoffe werden bei 60° bearbeitet. Zum Erwärmen dient der von Willstätter und Sonnenfeld beschriebene Schüttelkolben mit eingesetzter Glühbirne, oder wir umgeben den Kolben mit einer Wicklung von Nichromdraht und heizen mit einem Strom von 2.5 Amp. Auch verwenden wir, um konstante Wärme zu erzielen, den Mantelkolben von Willstätter und Sonnenfeld und heizen z. B. mit Chloroformdampf. Erheblichen Überdruck von Wasserstoff braucht man nicht anzuwenden.

Geschwindigkeitsvergleich.

Geschwindigkeitsmessungen bei katalytischen Hydrierungen haben viele Arbeiten namentlich von C. Paal, A. Skita, G. Vavon und J. Böeseken in Angriff genommen. J. Böeseken gemeinsam mit O. B. van der Weide und C. P. Mom²⁾ und mit H. W. Hofstede³⁾ führt aus, daß sich bei diesen Reaktionen im heterogenen

²⁾ Über die Versuchsanordnung siehe R. Willstätter und E. Waser, B. 43, 1176, 1179 [1910]; R. Willstätter und E. Sonnenfeld, B. 46, 2952, 2955 [1913] und B. 47, 2801, 2808 [1914].

²⁾ R. 35, 260 [1915].

³⁾ K. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, Proc. 20, 424 [1917].

System eine Folge von Diffusionsvorgängen abspiele, bevor die katalytische Hydrierung einsetze, und er verfolgt die von ihm selbst als willkürlich erkannte Annahme, daß die Geschwindigkeit der Katalyse größer sei als die der Diffusion, so daß die gemessene Geschwindigkeit der Wasserstoff-Absorption sich einfach auf den Diffusionsvorgang zu beziehen scheine.

Mit dieser Annahme finden wir aber die beobachteten Unterschiede nicht in Einklang stehend. Wenn Benzol und Tetrahydrobenzol unter gleichen Umständen hydriert werden, dann sind die Bedingungen für den Diffusionsvorgang so ähnlich, daß nicht so ungeheure Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten könnten. Dasselbe gilt für den Stillstand oder die Verzögerung nach Addition eines Moles Wasserstoff an Zimtsäure. Viel wahrscheinlicher läßt sich die Hydrierung im allgemeinen so vornehmen, daß der Diffusionsvorgang nicht die katalytische Reaktion einschränkt, so daß diese gemessen werden kann.

Nach Böeseken soll die Aktivität eines bestimmten Katalysators nur ein Maß für die Anzahl von Atomen sein, die in einem gewissen Zeitraum von der Mischung Wasserstoff + hydrierbarer Stoff erreicht werden. Und Aktivierung des Katalysators soll feinere Verteilung, d. h. Vermehrung dieser Zahl von Atomen sein. Diese Anschauung genügt indessen nicht den hier mitgeteilten Beobachtungen.

In den Arbeiten von Böeseken wird eine Reihe von Umständen angeführt, welche die Geschwindigkeitsmessung bei Hydrierungen erschweren und unsicher machen. Dazu gehört auch die schon von G. Vavon beobachtete Ermüdung des Katalysators. Ihr liegt der abnehmende Sauerstoffgehalt zugrunde. Diese Störung wird sich künftig vermeiden lassen.

Die Geschwindigkeit, die man bei der katalytischen Hydrierung mit Platinmohr beobachtet, wird durch die eigentliche Hydrierungsgeschwindigkeit und die Abnahme der Katalysatormenge bedingt, da das sauerstoff-haltige Schwarz oder Kolloid, während es den Wasserstoff auf den zu hydrierenden Stoff überträgt, zugleich zu unwirksamem Metallhydrür reduziert wird. Da die Sauerstoffabgabe des Katalysators oft mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zu verlaufen scheint, so läßt sich die Reaktionsfähigkeit ungesättigter Körper vergleichen durch die Wasserstoffmengen, welche auf sie von einer gegebenen Menge sauerstoff-haltigen Platins bis zu seiner Erschöpfung übertragen werden.

0.1 g Platin übertrug bei 20° auf Benzol 1.2 l Wasserstoff, auf Tetrahydrobenzol ungefähr 9 l, auf Phthalsäure-anhydrid 30 ccm, auf Pyrrol 40 ccm.

Ein anderes Maß, das zu ähnlichen Vergleichswerten führt, ist die Anfangsgeschwindigkeit, die mittels des sauerstoff-gesättigten Katalysators erzielt wird.

0.1 g Platin übertrug bei 20° in den ersten 15 Min. auf Benzol 80 ccm, in 30 Min. 130 ccm Wasserstoff, dagegen auf Tetrahydro-benzol 500 und 970 ccm.

Es bedarf besonderer Untersuchungen, um z. B. die Abhängigkeit der beiden den Wasserstoff verbrauchenden Reaktionen von der Temperaturänderung zu bestimmen und um die eigentümlichen Beziehungen zwischen Katalysatormengen und übertragenem Wasserstoff bzw. Anfangsgeschwindigkeit klarzulegen. Doppelte und vierfache Menge Platin übertrug auf das Substrat nicht doppelte und vierfache Menge Wasserstoff, sondern beträchtlich mehr, und in demselben Maße ist die Anfangsgeschwindigkeit mit der größeren Katalysatormenge verhältnismäßig zu groß.

Wasserstoffaufnahme von Benzol.

Platinmenge	t	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
g		ccm	ccm	ccm	ccm
0.05	24.5	35	60	80	100
0.10	19.0	90	145	190	230
0.20	24.5	220	390	560	720

Der gleichzeitige Verlauf der Hydrierung und der Reduktion des Katalysators kann noch durch andere sauerstoff-verbrauchende Vorgänge überdeckt werden. Abgesehen vom Vorkommen von Beimischungen mit Giftwirkung, gibt es Fälle, in denen der zu hydrierende Stoff selbst (oder auch sein Lösungsmittel, z. B. Alkohol) zugleich Sauerstoff-Akzeptor ist und zusammen mit dem Wasserstoff und rascher als dieser die Desoxygenierung des Hydrierungskatalysators herbeiführt. Dann wird natürlich zu geringe Hydrierungsgeschwindigkeit gefunden. Vielleicht erklärt sich so das Verhalten des Pyrrols und das der Phthalsäure-anhydrids.

Nach der Geschwindigkeit der Hydrierung kann man drei Gruppen wasserstoff-addierender Stoffe unterscheiden. Körper mit Äthylenbindung; sie sind so rasch hydrierbar, daß die Sauerstoff-Entziehung wenig bemerkbar wird und bei einmaliger Anwendung des Katalysators keine Rolle spielt. Einfache aromatische Körper; sie sind mäßig rasch hydrierbar, viel langsamer als Olefine, so daß bei kleiner Katalysatormenge die Sauerstoff-Aufzehrung beträchtlichen Geschwindigkeitsabfall bedingt. Schwer hydrierbare Stoffe, die erst durch die Aktivierung nach Willstätter und Jaquet der Hydrierung zugänglich werden. Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist hier so gering, daß die Desoxygenierung des Platins störend rasch

erfolgt. Hierher gehören mehrkernige aromatische Verbindungen wie die in einer folgenden Mitteilung zu behandelnde *o*-Benzyl-benzoesäure, *o*-Naphthoyl-benzoesäure u. a. Zu den schwer hydrierbaren Stoffen gehören ferner diejenigen, welche selbst auf das Platin sauerstoffziehend wirken.

Den Einfluß der Sauerstoff-Aufzehrung veranschaulichen folgende Beispiele, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Stillstand verfolgt wurde. Das Schütteln des Reaktionsgefäßes wurde dabei mit gleicher Geschwindigkeit vorgenommen; besser wäre es, in jedem Falle so zu schütteln, daß eine Vermehrung der Schüttelbewegung keine Geschwindigkeitszunahme hervorrufen würde.

Benzol: 3.0 g in 13 ccm Eisessig mit 0.1 g Platin bei 718 mm und 19°.

1.	2.	3.	4. bis 6.	7.	8.	9.	10. Stde.
230	135	125	90	65	60	50	40 ccm Wasserstoff.

Stillstand nach 26 Stdn.: 1350 ccm absorbiert. Darauf aktiviert und fortgesetzt.

1.	2	3. bis 15 Stde.
215	160	zus. 715 ccm

Tetrahydro-benzol: 6.2 g in 13 ccm Eisessig mit 0.1 g Pt bei 718 mm und 22.9°.

1.	2.	3. Viertelstunde.
575	510	415 ccm Wasserstoff

Beendigung in 55 Min.; 1770 ccm absorbiert.

Pyrrol: 1. 0.3 g in 13 ccm Eisessig mit 0.1 g Pt bei 718 mm und 19°.

Nach der

1.	2.	3.	4.	5. Aktivierung
25	25	90	40	20 ccm Wasserstoff absorbiert.

2. 0.5 g in 10 ccm Eisessig mit 0.1 g Pt bei 721 mm und 21.8°.

Nach der

1.	2.	3 Aktivierung
40	170	30 ccm Wasserstoff absorbiert.

Eisessig als Lösungsmittel bei der Hydrierung.

Für die Hydrierung mit Platinmohr wird nach dem Vorschlag von Willstätter und Hatt Eisessig als geeignetstes Lösungsmittel angewandt. Es wurde nun geprüft, ob diese Überlegenheit gegenüber anderen Solvenzien, z. B. Benzol, auf größerem Lösungsvermögen für Wasserstoff beruht. Die HHrn. Prof. Kurt Meyer und Dr. Gottlieb-Billroth, die sich mit einer Untersuchung der Löslichkeit von Gasen und Dämpfen in organischen Lösungsmitteln beschäftigten, waren so freundlich, uns ihre Einrichtung für diese Bestimmung, die sie demnächst beschreiben werden, zur Verfügung zu stellen, und Hr. Hans Gottlieb-Billroth hat uns mit der Ausfüh-

rung der Messungen dankenswerte Hilfe geleistet. Die Bestimmung beruhte auf der Druckabnahme eines konstanten Gasvolumens beim Sättigen des Lösungsmittels. Die Menge desselben wurde in Anbetracht der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs sehr reichlich bemessen (ca. 350 ccm), so daß es etwa vier Fünftel des Absorptionsgefäßes einnahm.

Eisessig bei 20°, 720 mm. K gef. 0.0612; 0.0613; 0.0588; 0.0615.

Benzol » 20°, 720 » . K » 0.0605; 0.0521; 0.0591.

Der Teilungskoeffizient beträgt also für, beide Lösungsmittel 0.06, während er für Alkohol nach W. Timofejew¹⁾ 0.074 (20°) beträgt. Das Absorptionsvermögen des Eisessigs ist also nicht besonders günstig; und doch ist das Lösungsmittel so geeignet, daß eine neuere Untersuchung von J. Böeseken und P. J. Bilheimer²⁾ den Erfolg der Methode auf seine wichtige Rolle zurückführt, allerdings ohne sie zu erklären. Böeseken und Bilheimer vergleichen die Hydrierung von Pinen in Alkohol, Äther, Wasser und Fettsäure. Wasser wird ungünstig sein, weil es kein Lösungsmittel für den Kohlenwasserstoff ist. Die Vergiftung der Katalyse durch Alkohol wie durch Ameisensäure erklären wir durch die sauerstoff-entziehende Wirkung. Der Eisessig wirkt nicht sauerstoff-entziehend, und ferner ist er vielleicht für den Diffusionsvorgang insofern günstig, als er die Oberfläche des Platins, an der Wasserbildung erfolgt, besser als z. B. Benzol rein zu spülen vermag. Der Eisessig zeigt also nicht die Fehler anderer Solvenzien; es ist aber auch möglich, daß seine besondere Wirkung auf einer Reaktion mit dem Moloxyd des Platins beruht. Wie Engler und Wöhler annehmen, daß die Hyperoxydgruppe sich mit dem im Mohr vorhandenen Wasser zu einem reaktionsfähigen Superoxydhydrat verbindet, so kann auch Eisessig unter Bildung eines Hyperoxydacetats addiert werden.

¹⁾ Ph. Ch. 6, 141 [1890].

²⁾ R. 45, 288 [1916/16].