

oder Emulsin, noch durch die Auszüge aus *Aspergillus niger*, Grünmalz oder Darmmalz eine Spaltung des Hefegummis bewirken.

Tabelle: Wirksamkeit der Hefe-Gummase.

Alle Bestimmungen sind mit Extrakten aus 100 g frischer Hefe nach 3-tägigem Stehen bei 30° ausgeführt. 100 g frische Hefe enthalten 1.72—1.74 g Hefegummi.

Hefe-Lieferung	Vorbehandlung	noch vorhand. g Hefegummi	Abnahme in %
Nr. 1	mit Toluol 1 Stde. bei 37° verflüssigt	1.46	16
„	„ „ 1 „ „ 37° „	1.43	17
„	„ „ bei gew. Temp. „	1.43	17
„	Essigester 1 Stde. bei 37° verflüssigt	1.66	4
„	„ „ 1 „ „ 37° „	1.63	5
„	„ „ bei gew. Temp. „	1.55	10
„ 2	„ Toluol bei gew. Temp. verflüssigt und		
	a) mit 0.2 g Pepsin versetzt	1.46	16
	b) „ 0.2 g Papain „	1.57	9
„ 3	mit Essigester bei gew. Temp. verflüssigt und		
	a) mit 0.4 g Pepsin versetzt	1.43	17
	b) „ 0.4 g Papain „	1.46	16
„ 4	mit Essigester von 37° verflüssigt und		
	a) mit 0.4 g Pepsin versetzt	1.49	14
	„ 0.4 g „ „	1.43	17
	b) „ 0.4 g Papain „	1.43	17
	„ 0.4 g „ „	1.38	20
totale Autolyse ohne Zusatz, nach 20 Tagen bestimmt		0.70	60

290. C. Paal und Charlotte Auerswald: Über das Hydrosol des Platinwasserstoffs und seine Dehydrogeni- sation durch metallisches Quecksilber.

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Juni 1927.)

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann¹⁾ vor längerer Zeit beobachtet hat, wird das nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellte Palladiumhydrosol bei längerer Berührung mit metallischem Quecksilber oder Quecksilberhydrosol inaktiv. Das Quecksilber wird hierbei vom Palladiumhydrosol aufgenommen und das so entstandene Palladium-amalgam-Hydrosol vermag gasförmigen Wasserstoff nicht mehr zu adsorbieren, im Gegensatz zum ursprünglichen Palladiumhydrosol, das nach Versuchen von Paal und Gerum³⁾ weit mehr als das Tausendfache an Wasserstoff, auf 1 Vol. Pd bezogen, adsorbiert. Wie Paal und H. Steyer⁴⁾ zeigen konnten, gibt das durch Behandlung mit gasförmigem Wasserstoff entstandene Palladiumwasserstoff-Hydrosol beim Schütteln mit metallischem Quecksilber oder Quecksilberhydrosol in einer Wasserstoff-Atmosphäre den adsorbierten Wasserstoff wieder ab, dessen Volumen gemessen wurde. In drei Versuchen wurde ge-

¹⁾ B. 51, 711 [1918].

²⁾ B. 37, 124 [1904], 38, 1398 [1905].

³⁾ B. 41, 805 [1908].

⁴⁾ B. 51, 1743 [1918].

funden, daß das Hydrosol hierbei das 527-, 680- und 652-fache Volumen Wasserstoff, auf 1 Vol. Pd bezogen, wieder abgibt.

Wir haben nun auch das nach dem gleichen Verfahren dargestellte kolloide Platin (l. c.) in den Kreis der Untersuchung gezogen und sein Adsorptionsvermögen für Wasserstoff zu bestimmen versucht. Daß das Platinhydrosol Wasserstoff zu adsorbieren vermag, geht aus seiner katalytischen Wirksamkeit als Wasserstoff-Überträger hervor⁵⁾. Es existieren aber unseres Wissens bis jetzt keine Versuche zur Messung seines Wasserstoff-Adsorptionsvermögens. Derartige Versuche wurden bisher nur mit kompaktem Platin und mit Platin-Schwamm und -Mohr ausgeführt.

Während Platin als Blech oder Draht und in Schwammform nach Versuchen von Mond, Ramsay und Shields⁶⁾, A. Sieverts⁷⁾ und A. Gutbier⁸⁾ keinen oder nur minimale Mengen Wasserstoff adsorbiert, nimmt Platinschwarz Wasserstoff auf, und zwar fanden Mond, Ramsay und Shields, daß 1 Vol. Pt bei Zimmer-Temperatur 110–120 Vol. Wasserstoff adsorbiert, während Gutbier einen etwas höheren Wert, 137 Vol. H (20°), ermittelte. Diesen Unterschied führt Gutbier darauf zurück, daß die englischen Forscher ihr Platinschwarz vor Ausführung der Versuche erhitzt hatten, während das Gutbiersche Präparat nur in vacuo getrocknet worden war.

Wie seinerzeit von Paal und Amberger (l. c.) festgestellt worden war, adsorbiert das nach ihrem Verfahren dargestellte Palladiumhydrosol beim Stehen an der Luft Sauerstoff. Die in feste Form übergeführten Sole wiesen einen bis zu 4% betragenden Sauerstoff-Gehalt auf. Dasselbe Verhalten zeigt auch das Platinhydrosol, wie aus den nachfolgend zu beschreibenden Versuchen hervorgeht.

Für unsere Versuche diente ein durch Natriumlysalbuminat geschütztes Präparat von kolloidem Platin, das in trockenem, kolloid-löslichen Zustande 33.88% Pt enthält.

Um vorerst das Verhalten des Platinhydrosols gegen Wasserstoff und das des mit Wasserstoff beladenen Sols gegen den Luft-Sauerstoff kennen zu lernen, haben wir das feste Platinpräparat in Wasser gelöst und das so erhaltene Hydrosol in eine mit Gasbürette verbundene Schüttel-Ente, die beide reinen Wasserstoff enthielten, eingesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Volum-Konstanz geschüttelt. Die Menge des verbrauchten Wasserstoffs ergab sich aus der Volumabnahme in der Gasbürette. Das so erhaltene Platinwasserstoff-Hydrosol wurde dann verlustlos aus der Ente gespült und an der Luft stehen gelassen, dann wieder in den Apparat gebracht und von neuem der Wasserstoff-Verbrauch bestimmt. In neun aufeinander folgenden Versuchen wurde so das Platinwasserstoff-Hydrosol verschieden lange Zeit, die zwischen 45 Stdn. und wenigen Minuten lag, der Luft ausgesetzt und jedesmal von neuem wieder mit Wasserstoff behandelt. Wie zu erwarten, zeigte den größten Wasserstoff-Verbrauch das ursprüngliche kolloide Platin-Präparat, weil während seiner Darstellung, die bis zur Überführung in feste Form mehrere Tage Zeit beanspruchte, das Hydrosol der Luft ausgesetzt war und daher Sauerstoff adsorbieren und auch chemisch binden konnte (s. Versuch I).

⁵⁾ B. 41, 2281 [1908], 48, 994, 1202 [1915], 51, 640 [1918]; Journ. prakt. Chem. [2] 93, 106 [1916].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 19, 25 [1896].

⁷⁾ B. 45, 221 [1912].

⁸⁾ B. 52, 1368 [1919].

Wie oben erwähnt, fand Gutbier, daß Pt-Schwarz das 137-fache seines Volumens an Wasserstoff zu adsorbieren vermag. Legt man diesen Wert der Berechnung zugrunde, so ergibt sich, daß das Platin-Präparat während seiner Darstellung 2.03 % = 18.7 ccm Sauerstoff (0° , 760 mm) = 305 Vol. des Gases, auf 1 Vol. Platin bezogen, aufgenommen hatte. Bei nur $\frac{1}{2}$ -stdg. Verweilen des Sols an der Luft ergab sich in zwei Versuchen (II und V) eine Aufnahme von 164.7 bzw. 156 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Pt, während zwei weitere Versuche (VII und VIII), bei denen das mit Wasserstoff beladene Hydrosol aus der Schüttel-Ente sofort in eine andere, ebenfalls mit Wasserstoff gefüllte übergeführt wurde, ein Vorgang, der nur wenige Min. Zeit beanspruchte, Wasserstoff-Mengen lieferten, die 87.1 bzw. 86.6 Vol. : 1 Vol. Pt entsprachen.

In einem letzten Versuche (X) wurde dann im gleichen Apparat, nachdem das Hydrosol mit Wasserstoff gesättigt war (IX), das entstandene Platinwasserstoff-Hydrosol mit Quecksilber geschüttelt, wodurch ein langsamer Übergang in Platin-amalgam-Hydrosol und freien Wasserstoff stattfand, dessen Menge im Verhältnis von 88 Vol. : 1 Vol. Pt stand. Der Versuch ergab also fast denselben Wert wie die oben erwähnten Versuche VII und VIII. Berücksichtigt man aber, daß A. Gutbier (l. c.) und Mond, Ramsay und Shields (l. c.) beim Platinschwarz gefunden hatten, daß 1 Vol. Platin 137 bzw. 110–120 Vol. Wasserstoff adsorbiert, so wird man zur Annahme geführt, daß das wirkliche Adsorptionsvermögen des Platinhydrosols höher liegen wird als das durch Spaltung mit Quecksilber ermittelte, daß also die Zerlegung innerhalb der Versuchszeit nicht ganz quantitativ verlaufen ist. Daß das im Vergleich zum Platinschwarz noch höher disperse Platinsol ein geringeres Wasserstoff-Adsorptionsvermögen besitzen sollte als ersteres, erscheint wenig wahrscheinlich. Ähnliche Erfahrungen hatten auch schon Paal und Steyer (l. c.) bei der Spaltung des Palladiumwasserstoff-Hydrosols mittels Quecksilbers gemacht. Die ermittelten Werte lagen etwas unter denen, die aus der Wasserstoff-Adsorption berechnet wurden und erheblich unter den Werten, die Paal und Gerum (l. c.) bei ihren Versuchen „über das Hydrosol des Palladiumwasserstoffs“ erhalten hatten.

Beschreibung der Versuche.

I. Wasserstoff-Adsorption durch Platinhydrosol.

I. Versuch: In die mit Gasbürette verbundene Schüttel-Ente, die beide reinen Wasserstoff enthielten, wurde 1.8026 g des kolloiden Platin-Präparats = 0.6104 g Pt in Wasser zum Hydrosol gelöst, die 30 ccm betragende Flüssigkeit in die Ente eingesaugt und mit 5 ccm Wasser nachgespült, worauf die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt wurde (20° , 750 mm). Schon während des Einsaugens verschwanden 4.9 ccm Wasserstoff.

Minuten	1	2	3	8	13	17	24
H-Verbrauch in ccm	4.9	12.4	19.7	22.1	23.9	24.3	24.3

Von dem verbrauchten Wasserstoff-Volumen sind der vom Wasser des Hydrosols gelöste Luft-Sauerstoff bzw. das zu seiner katalytischen Überführung in Wasser erforderliche Wasserstoff-Volum und der gelöste Wasserstoff in Abzug zu bringen. Da 1 ccm Wasser von Zimmer-Temperatur 0.0063 ccm Luft-Sauerstoff löst, sind in dem 35 ccm betragenden Hydrosol-Volumen 0.22 ccm Sauerstoff enthalten, die zur Wasser-Bildung 0.44 ccm Wasserstoff erfordern. Hierzu kommt noch der im Wasser des Hydrosols gelöste Wasserstoff (1 ccm H_2O = 0.018 ccm H bei 20°) = 0.63 ccm, im ganzen also 1.07 ccm. Da aber in den 35 ccm Hydrosol auch noch 0.42 ccm Luft-Stickstoff (1 ccm

H₂O = 0.012 ccm N) gelöst sind, der in der Ente durch den im großen Überschuß vorhandenen Wasserstoff so gut wie vollständig verdrängt wird und daher das Gasvolumen um 0.42 ccm vermehrt, so beträgt das in Abzug zu bringende Gasvolumen 1.07—0.42 = 0.65 ccm und das korrigierte Volumen des verbrauchten Wasserstoffs 24.3—0.65 = 23.65 ccm (20°, 750 mm) = 21.33 ccm (0°, 760 mm). Das Volumen der im Hydrosol enthaltenen 0.6104 g Platin (spez. Gew. = 21.4) beträgt **0.02854 ccm**. 1 Volum Platin hat daher **747 Vol. Wasserstoff** (0°, 760 mm) verbraucht.

Der größte Teil des Wasserstoffs wurde hierbei zur Überführung des vom Platinhydrosol in flüssigem und festem Zustande während seiner Darstellung und Aufbewahrung aufgenommenen, mehr oder minder festgebundenen Luft-Sauerstoffs in Wasser beansprucht. Unter der Voraussetzung, daß das Platinhydrosol mindestens ebensoviel Wasserstoff adsorbiert als das Platinschwarz, wurde der von A. Gutbier (l. c.) ermittelte Wert für den vom sauerstoff-freien Platinschwarz adsorbierten Wasserstoff der Berechnung zugrunde gelegt. Es sind dann in vorstehendem Versuch 747—137 = 610 Vol. Wasserstoff in Wasser übergegangen, und dementsprechend beträgt die vom Platinhydrosol festgehaltene Sauerstoff-Menge 305 Vol. = 18.7 ccm (0°, 760 mm) = 0.01243 g = **2.03 %**, entsprechend dem atomistischen Verhältnis PtO_{0.25}.

II. Nach beendetem Versuch I wurde das mit Wasserstoff beladene Platinhydrosol verlustlos aus der Ente herausgespült, 1/2 Stunde an der Luft stehen gelassen und dann wieder in den mit Wasserstoff beschickten Apparat eingesaugt. Das Volumen des Hydrosols betrug nun einschließlich des zum verlustlosen Herausspülen und Wiedereinsaugen erforderlichen Wassers 42 ccm (21°, 750 mm).

Min.	1	2	7	12	20
ccm	4	5.4	5.7	6	6

In der kurzen Zeit von 1/2 Stde. war also der im vorhergehenden Versuch adsorbierte Wasserstoff durch den Luft-Sauerstoff wieder katalytisch zu Wasser oxydiert worden. Ob während dieser Zeit vom Platinhydrosol Sauerstoff adsorbiert wurde und das Wasser des Sols neben Luft-Stickstoff auch Luft-Sauerstoff gelöst hatte, ließ sich nicht feststellen. Unter der Voraussetzung, daß der Luft-Sauerstoff nur zur Oxydation des adsorbierten Wasserstoffs gedient hatte, und daß vom Hydrosol-Wasser Sauerstoff und Stickstoff gelöst wurden, ergibt sich das Volumen des vom Platin adsorbierten Wasserstoffs zu 5.26 ccm (21°, 750 mm) = **4.70 ccm** (0°, 760 mm)⁹⁾. Daraus berechnet sich, daß 1 Vol. Pt 164.7 Vol. Wasserstoff (0°, 760 mm) adsorbiert hatte.

Nimmt man an, daß das Wasser des Hydrosols nach 1/2-stdg. Stehen an der Luft noch keinen gelösten Sauerstoff enthält, weil er zur Oxydation des adsorbierten Wasserstoffs vollständig verbraucht wurde, und nur Luft-Stickstoff im Wasser gelöst ist, so berechnet sich das vom Platin adsorbierte Wasserstoff-Volumen zu 5.77 ccm (21°, 750 mm) = 5.16 ccm (0°, 760 mm) = 1 Vol. Pt : **181 Vol. H**. Wie ersichtlich, sind diese Werte höher als die von Gutbier und von Mond, Ramsay und Shields für das Platinschwarz gefundenen. Die Frage, ob das Platin als Hydrosol infolge seines höheren Dispersitätsgrades ein größeres Adsorptionsvermögen für Wasserstoff besitzt, oder ob schon während des kurzen Verweilens an der Luft das Platin Luft-Sauerstoff adsorbiert hatte, ließ sich infolge der Beschaffenheit des konzentrierten Platinhydrosols auf chemischem Wege nicht feststellen.

III. Das Hydrosol des vorstehenden Versuches wurde 17 Stunden der Luft ausgesetzt und dann wieder in der Ente mit Wasserstoff geschüttelt. Volumen des Sols 49.3 ccm (19°, 750 mm).

Min.	1	2	5	10	15	25
ccm	3	5.9	6.3	7.6	7.9	7.9

⁹⁾ Die Berechnung der Volumina des gelösten Luft-Sauerstoffs und -Stickstoffs und des gelösten Wasserstoffs (s. Versuch I), ist bei dem 2. Versuch und allen folgenden der Kürze halber weggelassen worden, und es werden in der Folge nur die korrigierten Wasserstoff-Volumina angegeben.

Korrigiertes Wasserstoff-Volumen = 7.04 ccm (19°, 750 mm) = 6.35 ccm (0°, 760 mm), daher 1 Vol. Pt : 222.5 Vol. H (0°, 760 mm). Nimmt man den von Gutbier für das Platinschwarz ermittelten Wasserstoff-Adsorptionswert (137) auch für das Platinhydrosol an (s. Versuch I), so würden zur Überführung des vom Platin adsorbierten Sauerstoffs 85.5 Vol. Wasserstoff verbraucht worden sein = 42.7 Vol. = 1.22 ccm = 0.00174 g = 0.28 % Sauerstoff.

IV. Nachdem das Hydrosol des vorhergehenden Versuchs 24 Stunden an der Luft gestanden hatte, wurde es wieder mit Wasserstoff behandelt, Volumen des Sols 53 ccm (23°, 750 mm).

Min.	1	2	5	10	20
ccm	4.3	8.2	10.2	10.5	10.5

Korrigiertes H-Volumen = 9.57 ccm (23°, 750 mm) = 8.47 ccm (0°, 760 mm). 1 Vol. Pt : 297 Vol. Wasserstoff (0°, 760 mm).

V. Das Hydrosol des vorstehenden Versuchs wurde wie vor dem Versuch II wieder $\frac{1}{2}$ Stunde der Luft ausgesetzt und hierauf mit Wasserstoff geschüttelt. Flüssigkeitsvolumen = 60 ccm (23°, 750 mm).

Min.	1	2	8	15	20	25
ccm	1.6	2.3	4.2	5.1	6.1	6.1

Korrigiertes H-Volumen = 5.05 ccm (23°, 750 mm) = 4.47 ccm (0°, 760 mm) = 1 Vol. Pt : 156.7 Vol. H. Der gefundene Wert liegt etwas niedriger als der des Versuchs II, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das Volumen des Hydrosols inzwischen durch das zum Nachspülen erforderliche Wasser fast auf das Zweifache gestiegen war und, wie anzunehmen, der Luft-Sauerstoff während der verhältnismäßig kurzen Einwirkungszeit zwar den adsorbierten Wasserstoff oxydiert haben wird, aber noch wenig Sauerstoff vom Platin adsorbiert wurde.

VI. Nach 45-stdg. Stehen an der Luft wurde das Hydrosol von neuem mit Wasserstoff behandelt. Flüssigkeitsvolumen = 61 ccm (21°, 754 mm).

Min.	1	2	3	8	18	26
ccm	3.9	8	10.9	14.1	14.5	14.5

Korrigiertes H-Vol. = 13.43 ccm (21°, 754 mm) = 12.07 ccm (0°, 760 mm). 1 Vol. Pt : 423 Vol. Wasserstoff (0°, 760 mm). Vergleicht man das Ergebnis dieses Versuchs mit dem des vorhergehenden, so zeigt sich, daß das Platinhydrosol während des Stehens an der Luft erhebliche Mengen Sauerstoff aufgenommen haben muß. Unter Zugrundelegung des Gutbierschen Wertes (137) für die Wasserstoff-Adsorption bleiben 286 Vol. Wasserstoff zur Überführung des vom Platin adsorbierten Sauerstoffs in Wasser übrig, die 143 Vol. Sauerstoff = 4.08 ccm = 0.00583 g = 0.95 % O entsprechen. Atomistisches Verhältnis = $\text{PtO}_{0.11}$.

Um auch den Einfluß des Sauerstoffs auf das Platinwasserstoff-Hydrosol bei ganz kurzem Verweilen an der Luft kennen zu lernen, wurde in den beiden folgenden Versuchen das mit Wasserstoff beladene Hydrosol aus der Ente herausgespült, sofort in eine andere, mit Wasserstoff gefüllte Ente eingesaugt und geschüttelt. Der Vorgang nahm einschließlich des Auswaschens und Nachspülens mit Wasser nur wenige Minuten Zeit in Anspruch.

VII. Das Hydrosol des Versuchs VI wurde wie angegeben sofort in die mit Wasserstoff beschickte Ente eingesaugt und die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Flüssigkeits-Volumen = 67.3 ccm (20°, 754 mm).

Min.	1	5	10	20	30
ccm	1.3	2	2.8	3.1	3.1

Wollte man, wie bei den vorhergehenden Versuchen, vor denen das Hydrosol jedesmal längere Zeit der Luft ausgesetzt war, von dem verbrauchten Wasserstoff-Volumen die Mengen des gelösten Luft-Sauerstoffs bzw. den

zu seiner Überführung in Wasser erforderlichen Wasserstoff, sowie den im Wasser des Hydrosols gelösten Wasserstoff und Luft-Stickstoff in Anrechnung bringen (Berechnung s. Versuch I), so würde sich das korrig. H-Volumen zu 1.92 ccm (20° , 754 mm) = 1.73 ccm (0° , 760 mm) = 1 Vol. Pt : 60.6 Vol. H ergeben. Das so ermittelte Volumen würde aber erheblich unter dem liegen, das bei der Zerlegung des Platinwasserstoff-Hydrosols mit Quecksilber gefunden wurde (s. Versuch X). Man wird daraus den Schluß ziehen müssen, daß bei dem ganz kurzen Verweilen des mit Wasserstoff beladenen Platinhydrosols an der Luft zwar der größte Teil des vom Platin adsorbierten und im Wasser des Hydrosols gelösten Wasserstoffs durch den Luft-Sauerstoff katalytisch oxydiert worden ist, daß aber vom Platin adsorbierter, oder vom Wasser gelöster Sauerstoff noch nicht vorhanden war und daher nur der im Hydrosol-Wasser gelöste Wasserstoff und Luft-Stickstoff in Anrechnung zu bringen sind. Dann erhält man als vom Platin adsorbiertes Wasserstoff-Volumen 2.76 ccm (20° , 754 mm) = 2.49 ccm (0° , 760 mm) = 1 Vol. Pt : 87.1 Vol. Wasserstoff.

VIII. Das Hydrosol des vorstehenden Versuchs wurde wieder sofort in eine mit Wasserstoff gefüllte Ente übergeführt und geschüttelt. Volumen des Hydrosols = 71.2 ccm (20° , 754 mm).

Min.	1	5	10	20	25
ccm	0.5	1.1	2.1	3.1	3.1

Wie bei vorstehendem Versuch korrigiertes H-Vol. = 2.74 ccm (20° , 754 mm) = 2.47 ccm (0° , 760 mm) = 1 Vol. Pt : 86.6 Vol. H.

IX. Das Hydrosol des vorhergehenden Versuchs ließ man nun 21 Stunden an der Luft stehen, worauf es wieder mit Wasserstoff behandelt wurde. Volumen der Flüssigkeit = 77 ccm (22° , 754 mm).

Min.	1	2	11	20
ccm	4.2	7.9	9.8	9.8

Korrigiertes H-Vol. = 8.46 ccm (22° , 754 mm) = 7.58 ccm (0° , 760 mm) = 1 Vol. Pt : 265.8 Vol. Wasserstoff.

II. Spaltung des Platinwasserstoff-Hydrosols durch Quecksilber.

X. Nachdem in vorstehendem Versuch IX Volumkonstanz eingetreten war, wurden in die Ente 23.452 g metallisches Quecksilber = 1.72 ccm unter Vermeidung des Luft-Zutritts eingesaugt, mit 0.2 ccm Wasser nachgespült und geschüttelt (21° , 752 mm). Die Abgabe des Wasserstoffs erfolgte nur langsam. Nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. war keine Vermehrung des Gasvolumens in der Bürette mehr festzustellen.

Min.	5	30	60	120	150	180	210	240
ccm	0.3	0.8	1.1	1.8	2.1	2.4	2.8	2.8

Es waren somit 2.51 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) aus dem Hydrosol frei geworden, entsprechend 1 Vol. Pt : 88.0 Vol. Wasserstoff.

In der untenstehenden Tabelle ist das Ergebnis der vorstehenden zehn Versuche zusammengefaßt. Die einzelnen Versuche sind nach abnehmenden Zeiten angeordnet, nach welchen sie der Wirkung des Luft-Sauerstoffs ausgesetzt waren. Wie ersichtlich, nimmt mit abnehmender Einwirkungs-dauer der Luft auch der Verbrauch des vom Platin aufgenommenen Wasserstoffs stetig ab, woraus hervorgeht, daß der Luft-Sauerstoff nicht nur rasch den vom Platin adsorbierten Wasserstoff zu Wasser katalytisch oxydiert, sondern daß das Hydrosol auch eine mit der Dauer der Einwirkung der Luft steigende Menge Sauerstoff adsorbiert. Wieviel Wasserstoff vom Platin-

hydrosol adsorbiert und wieviel zur Überführung des vom Platin adsorbierten Sauerstoffs in Wasser verbraucht wird, ließ sich nicht sicher feststellen, weil das beim Behandeln des mit Wasserstoff beladenen Platinhydrosols mit Quecksilber wieder in Freiheit gesetzte Wasserstoff-Volumen nur als Minimalmenge anzusehen ist. Um wenigstens relativ die Beziehung zwischen der Einwirkungszeit der Luft und der dadurch bedingten Adsorption des Sauerstoffs zahlenmäßig feststellen zu können, wurde unter der Annahme, daß das Platinhydrosol mindestens ebensoviel Wasserstoff adsorbieren würde wie das sauerstoff-freie Platinschwarz, die für dieses von Gutbier ermittelte Wasserstoff-Menge der Berechnung zugrunde gelegt. Durch Abzug des Gutbierschen Wertes (137) von dem Gesamtverbrauch an Wasserstoff ergab sich das Wasserstoff-Volumen, das zur katalytischen Umwandlung des adsorbierten Sauerstoffs in Wasser verbraucht wurde. Das halbe Volumen entspricht dann dem des adsorbierten Sauerstoffs.

Vers.	Einwirkungszeit der Luft in Std.	Verbrauch H in ccm (0°, 760 mm)	1 Vol. Pt : Vol. H	Adsorb. H in ccm	1 Vol. Pt : Vol. H	Adsorb. O in ccm	1 Vol. Pt : Vol. O	% O, auf Pt bezogen
I	144	21.33	1:747	3.93	1:137	8.70	1:305	2.03
VI	45	12.07	1:423	3.91	1:137	4.08	1:143	0.95
IV	24	8.47	1:297	3.91	1:137	2.28	1: 80	0.53
IX	21	7.58	1:256.8	3.94	1:137	1.82	1: 64.5	0.42
III	17	6.35	1:222.5	3.91	1:137	1.22	1: 42.7	0.28
II	1 1/2	4.70	1:164.7	3.92	1:137	0.39	1: 13.8	0.091
V	1 1/2	4.47	1:156.7	3.91	1:137	0.28	1: 10	0.067
VII	5—6 Min.	2.49	1: 87.1	2.49	1: 87.1	—	—	—
VIII	„	2.47	1: 86.6	2.47	1: 86.6	—	—	—
X	4 Std.	—	—	2.51	1: 88	—	—	—

291. L. Dede und W. Faber: Die Oxalochloride des Cers.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellenforschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 20. Juni 1927.)

Läßt man zu einer heißen konz. Lösung von Cerochlorid eine Oxalsäure-Lösung tropfen, so wird beim Umschwenken der zuerst sich bildende Niederschlag von Cerooxalat wieder gelöst. Dieses Wiederauflösen des sehr schwer löslichen Cerooxalates deutet auf die Bildung komplexer Salze hin.

Nun hat bereits Job¹⁾ darauf hingewiesen, daß sich die Oxalate der seltenen Erden in heißer konz. Salzsäure lösen, und daß aus diesen Lösungen sich Krystalle von der allgemeinen Zusammensetzung: $M_2Cl_2(C_2O_4)_2 + 5 H_2O$ abscheiden. Ein solches Salz kann als Übergangsglied zwischen dem Chlorid und dem Oxalat aufgefaßt werden. Matignon²⁾ beobachtete, daß eine konz. Neodymchlorid-Lösung die Eigenschaft hat, Neodymoxalat und die Oxalate der anderen seltenen Erden in der Hitze allmählich aufzulösen. Behrens³⁾ hat versucht, auf dieses Lösungsvermögen ein Trennungsverfahren für die seltenen Erden zu gründen.

¹⁾ Job, Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 246 [1898].

²⁾ Matignon, Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 289 [1901].

³⁾ Behrens, Arch. néerland. Sciences exact. nat. **6**, 67; C. **1902**, I 297.