

19. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz.

[Aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1912.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß in Flüssigkeiten suspendiertes Palladiumschwarz ebenso wie das Palladiumhydrosol²⁾ beträchtliche Mengen von Acetylen zu adsorbieren vermag. Bei diesen Untersuchungen war das Palladiumschwarz teils in wäßriger Suspension, die in einem Falle etwas Ammoniak, in einem anderen protalbinsaures Natrium enthielt, teils in wäßrigem Alkohol suspendiert, mit dem Acetylen in Berührung gebracht worden.

Im Folgenden berichten wir über das Verhalten des Acetylens gegen Palladiumschwarz in rein wäßriger Suspension, sowie über eine Wiederholung des Versuchs III unserer ersten Mitteilung (I. c.) unter Anwendung von in 60-gewichtsprozentigem Alkohol suspendiertem Palladiumschwarz, weil in jenem Versuche ein Palladiumpräparat zur Anwendung gelangt war, das möglicherweise Spuren von Quecksilber enthielt und dieses vielleicht Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit des Palladiums haben konnte.

Im Anschluß an diese Versuche, bei denen das Palladium in Wasser bzw. wäßrigem Alkohol suspendiert war, haben wir dann auch das Verhalten des Acetylens gegen trocknes Palladiumschwarz untersucht.

IV. Versuch³⁾. Die Ausführung des Versuchs geschah nach der schon in der ersten Mitteilung (I. c.) angegebenen Art.

0.5 g Palladiumschwarz wurden in 10 ccm Wasser suspendiert und die Mischung in das mit 98-prozentigem Acetylen gefüllte und mit einer dasselbe Gas enthaltenden Gasbürette verbundene Schüttelgefäß eingesaugt, worauf man die Schüttelvorrichtung in Gang setzte. Die Absorption des Gases, einschließlich des vom Wasser gelösten, nahm in den ersten 50 Minuten ohne Anwendung eines Überdrucks und bei Zimmertemperatur folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten	2	5	20	35	50
adsorb. Acetylen in ccm	12	13.4	14.2	15.2	16.4

Da Wasser von Zimmertemperatur ein ihm gleiches Volumen Acetylen löst, so sind von dem absorbierten Gas 10 ccm in Abzug zu bringen.

In der Folge⁴⁾ wurde das Schütteln unter schwachem Überdruck und schließlich unter Druck und Wärme (50–60°) fortgesetzt. Der Versuch

¹⁾ B. 43, 2692 [1910].

²⁾ B. 43, 2684 [1910].

³⁾ Die Versuche I, II und III sind in der ersten Mitteilung (I. c.) beschrieben.

⁴⁾ Über Nacht blieb der Apparat bei allen Versuchen in Ruhe und das Gas unter normalem Druck.

dauerte 596 Stunden 50 Minuten. Das Anfangsvolumen betrug in der Gasburette nach Abzug von 10 ccm für das im gleichen Volumen Wasser gelöste Gas 81.4 ccm (20°, 734 mm) = 70.01 ccm (0°, 760 mm), das Endvolumen 26.4 ccm (10°, 732 mm) = 24.18 ccm (0°, 760 mm).

Es wurden somit **45.83 ccm** (0°, 760 mm) = **0.05359 g Acetylen** vom Palladium aufgenommen.

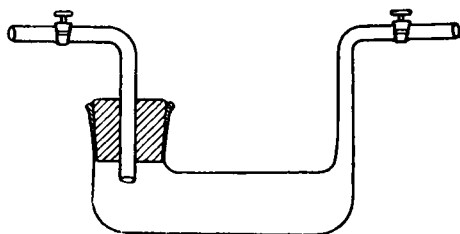
V. Versuch; bildet eine Wiederholung des in der Mitteilung beschriebenen Versuchs III unter Anwendung von aus Palladiumchlorür durch Reduktion mit Hydrazinhydrat frisch制备tem Palladiumschwarz. Angewendet wurden 1 g Palladium und 30 ccm eines 60-gewichtsprozentigen Alkohols. Die Versuchsausführung geschah wie schon angegeben. Die Versuchsdauer betrug 384 Stunden. Da der 60-prozentige Alkohol sein dreifaches Volumen an Acetylen zu lösen vermag (l. c.), wurden von der Gesamtmenge des gelösten und adsorbierten Gases 90 ccm in Abzug gebracht.

Die Menge des vom Palladium aufgenommenen Acetylens betrug **344.6 ccm** = **0.40284 g**, also um 60 ccm mehr wie bei Versuch III (l. c.).

Versuche mit trockenem Palladiumschwarz.

Um das Palladiumschwarz in trockenem Zustande unter Ausschluß der Luft mit Acetylen in Berührung zu bringen und das adsorbierte Gas messen zu können, füllten wir das Metall in ein dünnwandiges Glaskügelchen ein, worauf der Stiel der Glaskugel in der Mitte durch Ausziehen verjüngt, mit einer Saugpumpe verbunden, das Kügelchen evakuiert und dann an der verjüngten

Stelle abgeschmolzen wurde. Um die das Palladium enthaltende Kugel in das Schüttelgefäß einführen zu können, wurde diesem die aus nebenstehender Fi-



gur ersichtliche Form gegeben. Nachdem das Kügelchen mit Substanz in das Gefäß eingeführt und durch längeres Durchleiten von Acetylen alle Luft daraus verdrängt worden war, verbanden wir das Schüttelgefäß mit der ebenfalls Acetylen enthaltenden Gasburette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit). Nach Öffnen der Hähne in der Verbindung zwischen Schüttelrohr und Bürette wurde das Gasvolumen auf Atmosphärendruck eingestellt, das Volumen in der Bürette abgelesen, die Hähne wieder geschlossen, und das Glaskügelchen durch starkes

Schütteln zerbrochen, um nun das Palladium mit dem Gas in Berührung zu bringen.

Das für die Versuche benutzte Acetylen war 97—98-prozentig und durch Waschen mit saurer Kupfersulfatlösung und verdünnter Natronlauge gereinigt, aber nicht getrocknet worden.

VI. Versuch.

Angewandt 0.5 g bei 110° getrocknetes Palladiumschwarz. Das Acetylen war 98 prozentig.

Beim Zerschlagen des Glaskügelchens machte sich in dem Augenblick, wo das Palladium mit dem Gas in Berührung kam, schwache Funkenbildung bemerkbar, die aber sofort wieder verschwand. Hierauf wurde der Schüttelapparat in Gang gesetzt.

Zeit in Minuten	1	5	15
adsorb. C_2H_2 in ccm	1.4	2.2	3.4

Nachdem zuerst bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck geschüttelt worden war, wurde nach Verlauf von 15 Min. abwechselnd geringer Überdruck angewendet, aber nicht erwärmt.

Der Versuch dauerte 166 Stunden. In dieser Zeit waren vom Palladium **23.73 ccm** (0°, 760 mm) = **0.0277 g Acetylen** aufgenommen worden.

VII. Für diesen Versuch wurde 1 g Pd in der angegebenen Art in das Schüttelgefäß eingeführt. Das Acetylen war 97-prozentig. Beim Zerschlagen des Glaskügelchens trat Feuererscheinung auf, wobei das Palladium über den ganzen Raum des Schüttelgefäßes verstäubt wurde.

Die nach der Reaktion eingetretene Volumenkontraktion betrug 58.8 ccm (unkorrig). Nach eingetretener Reaktion wurde geschüttelt.

Zeit in Minuten	1	25	210
adsorb. C_2H_2 in ccm	58.8	71.8	75.6

Nach Verlauf von 210 Min., während welcher Zeit bei gewöhnlichem Druck geschüttelt worden war, ließ man unter ständigem Schütteln zeitweilig schwachen Überdruck und Wärme (50—60°) einwirken. Der Versuch dauerte 196 Stunden.

Im ganzen waren **78.5 ccm** (0°, 760 mm) = **0.09176 g Acetylen** verschwunden.

Die vorerwähnte, mit Feuererscheinung verbundene Reaktion, die in dem Augenblicke auftrat, wo das Palladium mit dem Gas in Berührung kam, ließ mit Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß es sich in diesem Falle nicht ausschließlich um Adsorption, sondern um einen chemischen Vorgang handeln müsse, bedingt durch den Sauerstoffgehalt des Palladiums, der niemals fehlt, wenn dieses längere Zeit an der Luft aufbewahrt wird.

Die Untersuchung des im Schüttelgefäß verbliebenen Gases ergab, daß von 50 ccm desselben in der Brom-Wasser-Pipette 1.6 ccm unabsorbiert blieben. Diese entsprechen einem Gehalt von 3.2 Vol.-Proz. an durch Brom nicht absorbierbarem Gas.

Das angewandte Acetylen war 97-proz., somit hatte während des Versuchs keine merkliche Veränderung in der chemischen Zusammensetzung des Gases stattgefunden. Hierauf wurde das Palladiumschwarz mit Äther aus dem Schüttelgefäß gespült und der Äther in einem gewogenen Schälchen verdunstet. Der minimale, gelblich gefärbte Rückstand besaß den Geruch der höheren, ungesättigten Kohlenwasserstoffe und wog nur 0.2 mg. Das Palladium wurde dann noch viermal mit kleinen Mengen Chloroform extrahiert. Der Verdunstungsrückstand betrug 0.1 mg.

Da bei der explosionsartigen Einwirkung des Acetylens auf das Palladium möglicherweise ein Zerfall des Gases in Kohlenstoff und Wasserstoff stattgefunden hatte und letzterer, durch das Metall aktiviert, teils auf den in diesem enthaltenen Sauerstoff unter Wasserbildung, teils auf das Acetylen unter Reduktion zu Äthylen übertragen werden konnte, so wurde das Palladiumschwarz auf einen Gehalt an Kohlenstoff untersucht. Es wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt und der ungelöste schwarze Rückstand, der nach dem Auswaschen und Trocknen 0.0442 g wog, gegläht. Der Glühverlust betrug 0.0335 g.

Der beim Glühen an der Luft sich verflüchtigende Teil ist daher als Kohlenstoff anzusprechen. 0.0335 g davon entsprechen 28.6 ccm Acetylen (0°, 760 mm) bezw. einem nach seinem Zerfall freiwerdenden gleichen Volumen Wasserstoff, der weiter teils in Wasser, teils unter Anlagerung an unverbrauchtes Acetylen in Äthylen übergeführt worden war.

VIII. Diesen Versuch führten wir mit ganz sauerstoff-freiem Palladiumschwarz aus.

Um dieses zu erhalten, wurde ein kurzes, dünnwandiges Glasröhrchen in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen, in die Kugel 1 g bei 110° getrocknetes Palladiumschwarz eingeführt, dann die beiden Rohrenden an der Flamme zu Capillaren ausgezogen, einige Zeit Wasserstoff hindurchgeleitet und dann das eine Rohrende an der capillar ausgezogenen Stelle zugeschmolzen.

Das andere noch offene Rohrende wurde mit der Saugpumpe verbunden und unter vorsichtigem Erhitzen evakuiert, um den adsorbierten Wasserstoff wieder zu entfernen, worauf auch der zweite Rohransatz an der capillaren Verjüngung zugeschmolzen wurde. Das so vorbereitete Glaskügelchen kam dann in das Schüttelgefäß, das, nachdem die Luft darin durch Acetylen verdrängt worden war, mit der Acetylen-Bürette verbunden wurde.

Nach dem Zerschneiden des Glaskügelchens trat diesmal keine Feuererscheinung auf, und die Adsorption des Acetylens ging

langsam vor sich, ein Beweis dafür, daß der Sauerstoffgehalt des Palladiums die Ursache der heftigen Reaktion im vorhergehenden Versuche VII bildete.

Zeit in Minuten . .	1	2	5	18	75	135
adsorb. C_2H_2 in ccm	0.4	0.6	0.8	1.6	3.6	5

Der Versuch dauerte 398 Stunden. Während in den ersten Stunden bei gewöhnlichem Druck geschüttelt worden war, kamen in der Folge zeitweilig Überdruck und Wärme ($50-60^\circ$) zur Anwendung.

Im ganzen wurden **115.25 ccm** (0° , 760 mm) = **0.13473 g Acetylen** vom Palladium aufgenommen.

Der langsame Verlauf der Adsorption weist in diesem wie auch in den vorhergehenden Versuchen, mit Ausnahme des Versuchs VII, darauf hin, daß das Acetylen durch Palladiumschwarz in trockenem Zustande ebenso wie vom Palladiumhydrosol und von in Wasser suspendiertem Palladiumschwarz (l. c.) nicht in seiner Gesamtheit unverändert adsorbiert, sondern auch allmählich in Polymerisationsprodukte noch unbekannter Art übergeführt wird. In der folgenden Tabelle sind die aus den Versuchen sich ableitenden zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den angewandten Palladiummengen und dem durch diese aufgenommenen Acetylen zusammengestellt:

Nr.	Versuchsdauer	Menge des Pd in g	Adsorb. C_2H_2 in ccm	Mengedes adsorb. C_2H_2 in g	Adsorb. C_2H_2 auf 100 Tle. Pd	Moleküle C_2H_2 auf 1 Atom Pd	Volumina C_2H_2 auf 1 Vol. Pd
IV.	596 ^h 50'	0.5	45.83	0.05356	10.71	0.44 : 1	1079 : 1
V.	384 ^h	1	344.63	0.4028	40.28	1.65 : 1	4058 : 1
VI.	166 ^h	0.5	23.73	0.02774	5.55	0.23 : 1	559 : 1
VII.	195 ^h	1	78.5	0.09176	9.17	0.38 : 1	924 : 1
VIII.	398 ^h	1	115.25	0.13473	13.47	0.55 : 1	1357 : 1

20. Adolf Koenig: Über den Chemismus der Stickoxyd-Bildung im Hochspannungsbogen.

(Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilung von Franz Fischer und Emil Hene, B. 45, 3652 [1912]).

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 4. Januar 1913.)

Im Interesse der Beantwortung der Frage nach den günstigsten Bedingungen für die Bildung von Stickoxyd aus den Elementargasen mit Hilfe elektrischer Entladungen wäre eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus von großem Werte.