

aus dem Chinaldinrest herrühren. Da nun aber Chinaldinjodalkylate bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid kein Chinolon, sondern einen blauen Farbstoff¹⁾ liefern, so liegt es nahe, die Bildung der im theoretischen Teil angegebenen Isobase anzunehmen.

In verschiedener Weise ausgeführte Reduktionsversuche gaben keinen Aufschluß über die Konstitution der Isocyanine.

Versuche mit *N*-Methyl- γ -chinaldon.

N-Methyl- γ -chinaldon wurde in Chloroform gelöst und mit äquivalenter Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Es scheidet sich ein weißes, schmieriges Produkt ab, das in analysenreiner Form bisher nicht erhalten werden konnte. Beim Übersättigen mit Kali trat eine blaßrosa Färbung ein, die sich auch bei längerem Stehen nicht vertiefte, bei Zusatz von benzolischer Lösung von *N*-Äthylchinaldiniumbase jedoch sofort die tief karmoisinrote Färbung der Isocyanine zeigte. Auch auf Zusatz von Chinaldinjodäthylat zur alkalischen Lösung trat die Reaktion ein. Die Farblösung zeigte die charakteristischen Eigenschaften der Isocyanine, die Alkalibeständigkeit und die große Empfindlichkeit gegen Säuren. Nach längerem Stehen zeigten sich auch die cantharidengrünen Isocyaninkryställchen. Mangelnden Ausgangsmaterials halber konnten bisher Analysen nicht ausgeführt werden. Da jedoch *N*-Äthyl- α -chinolon und Methyl-lepidon²⁾, auf dieselbe Weise behandelt, die Farb-reaktion nicht geben, so scheint hier ein Beweis vorzuliegen, daß die Bindung über die γ -Stellung zum Stickstoff des einen Chinolinkernes geht.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

510. M. Mayer und V. Altmayer: Über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff.

[Aus dem Chemisch-technischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Die allgemein übliche Annahme, daß Nickel bei der Reduktionsmethode von Sabatier intermediär über die Stufe eines Nickelhydrürs als Katalysator wirkt, gab den Anlaß, die Absorption von Wasserstoff durch Nickel eingehender zu behandeln.

Die Verhältnisse bei der Absorption von Gasen in Metallen lassen sich an der Hand der Gibbschen Phasenregel in einfacher Weise darstellen.

1. Die beiden Stoffe lösen sich gegenseitig vollkommen, das System bleibt dauernd bivariant.

¹⁾ D. R. P. 155 541, Friedlaender VII, 329.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 106.

2. Gas und Metall geben eine feste Lösung, wobei mit steigendem Gasdruck der Betrag an letzterer soweit zunehmen kann, daß bei einem ganz bestimmten Druck die feste Lösung als selbständige Phase auftritt. Das System wird dann monovariant.

L. Wöhler¹⁾ hat neuerdings bei seinen Untersuchungen über feste Lösungen (Dissoziation von Palladiumoxydul und Kupferoxyd) es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die chemische Verbindung beider Bestandteile sich in der Metallphase lösen kann. Es könnte sich also danach von Anfang an eine chemische Verbindung von Gas und Metall in letzterem lösen; das System bleibt solange bivariant, bis Sättigung der Lösung eingetreten ist, d. h. die Verbindung sich abscheidet. Es wäre dann ohne weiteres nicht zu entscheiden, ob es sich in solchen Fällen um eine feste Lösung oder eine chemische Verbindung handelt. Für den vorliegenden Fall, der, wie gezeigt wird, dem Henryschen Gesetz unterliegt, besagt dies, daß man nicht von vornherein die Bildung von Nickelhydrür bestreiten kann, daß aber jedenfalls dasselbe nicht als selbständige Phase auftritt.

In der Literatur liegen über die Aufnahme von Wasserstoff durch Nickel eine ganze Reihe Einzelresultate vor, aber in keinem Fall ist bis jetzt der Versuch gemacht worden, die Beziehungen quantitativ zu studieren. Zunächst seien die bisherigen Untersuchungen kurz erwähnt²⁾.

Troost und Hautefeuille³⁾ fanden, daß gegossenes Metall 24 Stunden zur Rotglut im Wasserstoffstrom erhitzt, 0.2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Nickel absorbiert. Elektrolytisches, durch Erhitzen im Vakuum von Wasserstoff befreites Metall nimmt bei 200° 10 Vol. Wasserstoff auf, aus Oxyden reduziertes (pyrophorisches) 100 Vol., von Wasserstoff befreit, absorbiert es bei Rotglut wieder dieselbe Menge. Neumann und Streintz⁴⁾ beobachteten, daß aus Oxyden reduziertes, in Wasserstoff erkaltetes Nickel 16.9—17.6 Vol. Wasserstoff zu lösen vermag. Hempel und Thiele⁵⁾ erhitzen aus reinstem Oxyd reduziertes Metall bis zur Sinterung in Wasserstoff, ohne daß eine Aufnahme von Wasserstoff stattgefunden hätte. Baxter⁶⁾ wandte Nickel an, das er aus Bromid reduzierte, und fand eine Ab-

¹⁾ L. Wöhler, Ztschr. für Elektrochemie **12**, 781.

²⁾ Die Zusammenstellung ist der Abhandlung von A. Sieverts: »Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle« entnommen. Ztschr. für phys. Chem. **60**, 169 [1907].

³⁾ Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **80**, 788 [1875].

⁴⁾ Neumann und Streintz, Monatsh. für Chem. **12**, 675 [1891].

⁵⁾ Hempel und Thiele, Ztschr. für anorg. Chem. **11**, 93 [1896].

⁶⁾ Baxter, Americ. Chem. Journ. **22**, 351 [1899].

sorption von 0.7 Vol.; bei Nickel, aus Oxyden reduziert, schwankten die aufgenommenen Mengen Wasserstoff zwischen 2 und 10 Vol.

In der Abhandlung von A. Sieverts¹⁾: »Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle« ist auch die Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff durch Nickel behandelt. Das von ihm benutzte Nickel ist aus Oxyd durch Reduktion dargestellt. Sieverts bestimmt die Volumina Wasserstoff, die bei konstantem Druck mit steigender Temperatur aufgenommen werden. Bei 200° werden ungefähr 0.18 Vol. Wasserstoff absorbiert, bei 1000° etwas über 1 Vol. Die graphische Darstellung seiner Ergebnisse läßt erkennen, daß die Aufnahme von Wasserstoff durch Nickel etwa der Temperatur proportional verläuft. Die Versuche von Sieverts sind nicht quantitativer Art — er wendet nämlich beträchtliche Mengen Nickel an (16.5 g) und durchläuft das Temperaturintervall von 0° auf 1000° in verhältnismäßig kurzer Zeit (100—170 Minuten), so daß Sättigung an Wasserstoff nicht eintritt.

Im Gegensatz zu Sieverts verwandten wir kleine Nickelmengen (2.7 g), ebenfalls aus Oxyd hergestellt und daher mit den Versuchen von Sieverts vergleichbar. Unsere Versuche sind bei konstantem Volumen durchgeführt; variiert wurde der Wasserstoffdruck ($\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{5}$ Atmosphären) und die Temperatur (360—560°). Die Einstellung des Gleichgewichts wurde jeweils abgewartet, die dazu nötigen Zeiten sind sehr verschieden, mit steigenden Wasserstoffdrücken nehmen sie zu. Die Ergebnisse der Einzelversuche sind in einem Diagramm dargestellt, welches zeigt, daß unter den angewandten Bedingungen das System Nickel-Wasserstoff bivariant ist. Wie sich die Verhältnisse bei höheren Wasserstoffdrücken und mit Nickel anderer Herstellungsart gestalten, entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis. Der Umstand jedoch, daß die Absorption des Wasserstoffs durch Nickel dem Henryschen Absorptionsgesetz gemäß erfolgt, die aufgenommenen Wasserstoffmengen also proportional dem Wasserstoffpartialdruck sind, läßt vermuten, daß eine Abweichung mit steigendem Druck nicht eintreten wird.

Die Ergebnisse dieser Arbeit²⁾ lassen sich mit den Sievertschen Daten vergleichen. Sieverts erhält z. B. bei 360° und konstantem Druck (1 Atmosphäre) eine Absorption von 0.2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Nickel, während bei uns im Intervall von $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{5}$ Atmosphären bei derselben Temperatur eine Aufnahme von 5.5—50 Vol. Wasserstoff pro 1 Vol. Nickel erfolgt. Sieverts er-

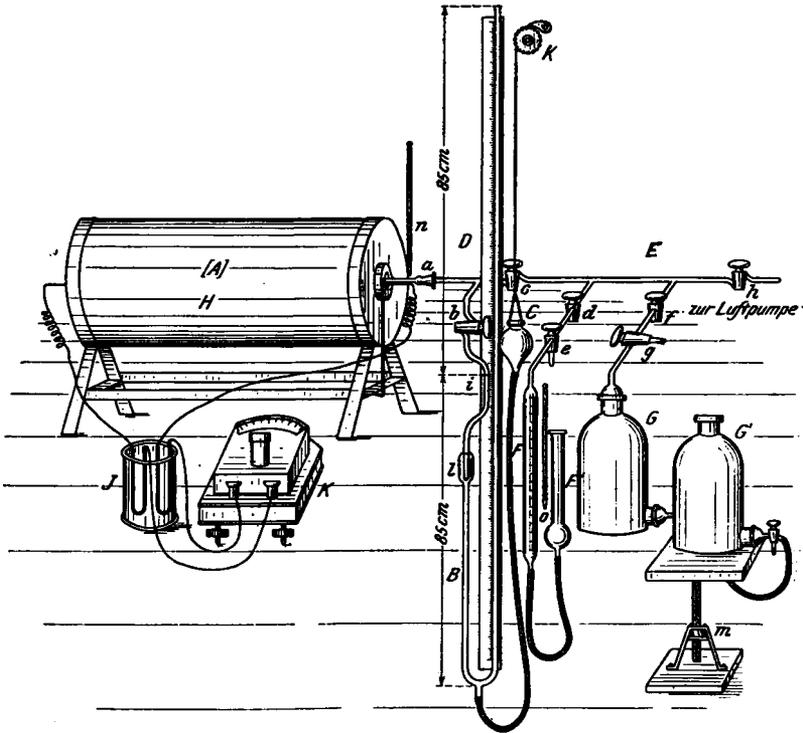
¹⁾ A. Sieverts, Ztschr. für phys. Chem. 60, 169 [1907].

²⁾ Die Versuche waren bereits vor dem Erscheinen der Abhandlung von A. Sieverts beendet.

reicht Gleichgewicht in keinem Fall, da die Einstellungszeiten zu kurz und die angewandten Nickelmengen zu beträchtlich sind.

Versuchsordnung.

Die benutzte Apparatur ist in den Fig. 1 und 2 abgebildet. Das Reaktionsgefäß (Fig 2) ist aus schwer schmelzbarem Jenenser Glas gefertigt und besteht aus einem erweiterten Teil *a'*, der zur Aufnahme des Nickelpulvers dient, einer Capillare *b'* und einem Teil *c'*, der mittels Glasschliffes an die Apparatur angeschlossen wird. Das Reaktionsgefäß liegt in einem elektrischen Horizontalofen *H* (Fig. 1) und kann mittels des Glasschliffes *a* mit dem



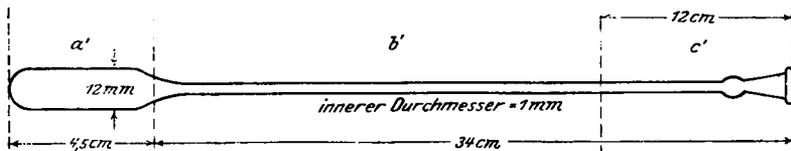
Figur 1.

Capillarsystem *E* verbunden werden. *B* ist ein mit Quecksilber gefülltes Manometer mit Luftfänger *l*. Durch die Aufzugrolle mit Sperrhaken *k* kann die Glasbirne *C* beliebig langsam gehoben und gesenkt werden. Während der Versuche wird *C* so bewegt, daß das Quecksilber auf der Marke *i* steht, das Volumen des Reaktionsraumes also konstant bleibt. Auf der Rückseite des Manometers ist eine mm-Skala *D* angebracht, an der die Drucke im Reaktionsraum abgelesen werden. Bei Beginn der Versuche wird Hahn *c* ge-

geschlossen, während *b* in Verbindung mit dem Manometer gesetzt wird. *FF'* ist eine Bürette zum Abmessen des in das Reaktionsgefäß einzuführenden Gases. Mit Hilfe des Dreiwegehahnes *e* kann dieselbe ausgespült und auch mit Stickstoff gefüllt werden; zur Kontrolle, ob der Reaktionsraum unverändert geblieben war, wurde von Zeit zu Zeit Stickstoff zum Ausmessen derselben benutzt. *GG'* dient zum Aufbewahren des Wasserstoffs und wird täglich frisch mit Wasserstoff vermittelt Dreiweghahns *g* gefüllt. *G'* befindet sich auf dem beweglichen Stativ *m*, das den Wasserstoff beständig unter Überdruck gegen die Atmosphäre zu halten gestattet. Die Hähne *b, c, d, f* und *h* besitzen schiefe Bohrung wegen der jeweilig vorzunehmenden Evakuierung des Gefäßes. Die Luftpumpe, deren Zeichnung in der Fig. 1 weggelassen ist, wird bei Hahn *h* angeschlossen. Die Temperaturmessung im elektrischen Ofen geschieht durch ein Thermoelement *L* nach Le Chatelier in Verbindung mit einem Millivoltmeter *K*. Die beiden Enden des Thermoelements werden in der Anordnung *J* auf 0° gekühlt. Bei *n* und *o* befinden sich Thermometer, um das Volumen des Gases auf Normalvolumen reduzieren zu können.

Arbeitsweise.

Das Nickel wird in Form von Pulver angewandt und folgendermaßen dargestellt. Man schmilzt kobaltfreies Nickelnitrat in einer Porzellanschale in seinem Krystallwasser und verwandelt es durch allmähliche Steigerung der Temperatur unter beständigem Umrühren in Nickeloxyd. Dieses wird in einem U-Rohr aus schwer schmelzbarem Glas im Salpeterbad bei etwa 500° mit Wasserstoff reduziert. Sobald



Figur 2.

die Reduktion sich verlangsamt, läßt man das Nickel im Wasserstoffstrom erkalten, mischt das Pulver tüchtig durch und wiederholt die Reduktion. Dies geschieht so oft, bis keine Wasserbildung mehr durch ein vorgelegtes Chlorcalciumröhrchen wahrgenommen werden kann. Von dem so erhaltenen Nickelpulver werden ca. 2,7 g in das einseitig geschlossene Rohr *a'* (Fig. 2) gebracht und letzteres an die Capillare *b* angeschmolzen. Als Abschluß von *a'* gegen *b'* dient ein Asbestpfropfen. Nach Einfügen des Reaktionsrohres in die Apparatur (Fig. 1) wird der Apparat vermittelt der Hähne *d* und *f* geschlossen und evakuiert. Wenn vollständiges Vakuum erreicht ist, beginnt man mit dem Erhitzen des elektrischen Ofens und steigert die Temperatur auf etwa 550°. Die Luftpumpe wird dann abgestellt

und aus GG' eine genau bestimmte Menge Wasserstoff in das Reaktionsgefäß geleitet. Zeigen sich Wassertröpfchen beim Ausgang der Capillare aus dem Ofen, so muß mehrfach evakuiert und mit Wasserstoff behandelt werden. Es ist außerordentlich schwer, das Nickel vollkommen oxydfrei zu erhalten; Versuche, bei denen Wasserbildung festgestellt wurde, sind in Nachfolgendem nicht aufgeführt.

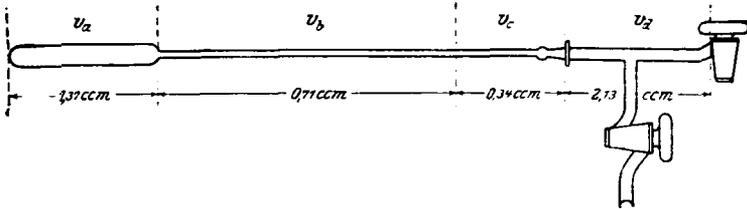
Der angewandte Wasserstoff ist aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure dargestellt, durch Permanganat und über erhitztem Palladiumdraht gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Durchführung der Versuche.

Die Temperatur wird z. B. bei 360° konstant gehalten und das Reaktionsgefäß evakuiert. Nach Abstellung der Quecksilberluftpumpe läßt man ein gemessenes Gasvolumen Wasserstoff aus der Meßbürette in das Reaktionsrohr ein und schließt sofort Hahn *c*. Nachdem Verbindung mit dem Manometer hergestellt ist, wird der Stand des Quecksilbers auf Marke *i* gehalten. Die Temperatur wird nicht gesteigert, solange sich der Druck im Manometer ändert. Ist dies nicht mehr der Fall, so wird der Druck abgelesen und die Temperatur erhöht. Die Geschwindigkeit der ersten Einstellung ist sehr verschieden und hängt stark von der angewandten Menge Wasserstoff ab. Von 20 zu 20° wird die Einstellung des Gleichgewichts beobachtet. Die Dauer der einzelnen Einstellungszeiten beträgt vom Erreichen der Temperatur ab gerechnet etwa 20 Minuten. Die Beobachtungen erstrecken sich bis zu 560° , und es werden die beim Steigern der Temperatur erhaltenen Druckwerte in der Abkühlungsperiode kontrolliert; das Gleichgewicht wird demgemäß von beiden Seiten aus bestimmt. Nach Beendigung des Versuchs wird der vom Nickel aufgenommene Wasserstoff wieder abgespalten, indem man unter gleichzeitigem Evakuieren die Temperatur auf etwa 560° steigert.

Berechnung des vom Nickel aufgenommenen Wasserstoffes.

Man erhält das Volumen des vom Nickel aufgenommenen Wasserstoffs, wenn man von dem Volumen des insgesamt zugeführten Wasserstoffs das Volumen des frei im Reaktionsgefäß vorhandenen Wasserstoffs abzieht. Das Volumen des Reaktionsgefäßes wird konstant gehalten; demnach verteilt sich der freie Wasserstoff auf die einzelnen Teile des Gefäßes (Fig. 2), die mit v_a , v_b , v_c und v_d bezeichnet sind. Der Rauminhalt der einzelnen Teile ist bei Zimmertemperatur genau festgestellt (Fig. 3).



Figur 3.

- v_a ist der freie Raum im eigentlichen Reaktionsrohr, abzüglich des Volumens des Nickelpulvers. Die dort herrschende Temperatur ist gleich der am Millivoltmeter beobachteten Versuchstemperatur.
- v_b ist der freie Raum des Teils der Capillare, der innerhalb des Ofens sich befindet. Da hier ein Temperaturabfall von der Versuchstemperatur bis ungefähr Zimmertemperatur stattfindet, wurde aus der Temperaturkurve des Ofens ein Temperaturmittelwert berechnet, der $\frac{2}{3}$ der bei v_a beobachteten Versuchstemperatur beträgt.
- v_c ist der Teil der Capillare, der sich außerhalb des Ofens befindet und bis zum Verbindungsschliffstück reicht. Die Temperatur wird an dem daneben befindlichen Thermometer abgelesen (in der Fig. 1 n).
- v_d ist der freie Raum zwischen Schliffstück, Marke *i* und Hahn *c*. Die Temperatur wird am Thermometer *o* (Fig. 1) ermittelt.

Versuchsbeispiel.

Es gestaltet sich demnach die Berechnung des gebundenen und freien Wasserstoffs wie folgt (Versuch 4, Tab. 1).

Wasserstoff aus der Meßbürette in den Reaktionsraum gebracht:
 9.30 ccm (21°) = 8.638 ccm (0° , 760 mm), [1.3 % N_2].

$$\begin{array}{l} v_a = 1.37 \text{ ccm} \\ v_b = 0.71 \text{ »} \\ v_c = 0.34 \text{ »} \\ v_d = 2.13 \text{ »} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{ausgemessen.}$$

$$\begin{array}{l} \text{Es sei: } t_a = 360^\circ \text{ (Versuchstemperatur)} \\ \text{Dann ist: } t_b = 240^\circ \text{ } (\frac{2}{3} \text{ von } t_a) \\ \quad \quad \quad t_c = 26^\circ \text{ } \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{abgelesen an den} \\ \quad \quad \quad t_d = 24^\circ \text{ } \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{Thermometern.} \end{array}$$

Reduziert auf 0° , 163 mm.
 (cfr. Versuch 4, Tab. 1)

Reduziert auf 0° , 760 mm.

$$v_a = \frac{1.37 \cdot 273}{633} = 0.591 \text{ ccm}$$

$$v_a = 0.127 \text{ ccm}$$

$$v_b = \frac{0.71 \cdot 273}{513} = 0.378 \text{ »}$$

$$v_b = 0.081 \text{ »}$$

$$v_c = \frac{0.34 \cdot 273}{299} = 0.319 \text{ »}$$

$$v_c = 0.067 \text{ »}$$

$$v_d = \frac{2.13 \cdot 273}{297} = 1.958 \text{ »}$$

$$v_d = 0.420 \text{ »}$$

$$\text{Summe} = 0.695 \text{ ccm}$$

8.638 ccm eingeführter Wasserstoff (0°, 760 mm)	
0.695 » freier »	+ Stickstoff (0°, 760 mm)
7.943 ccm gebundener Wasserstoff (0°, 760 mm).	
7.943 · 0.0895 = 0.711 mg gebundener Wasserstoff.	
In 0.695 ccm freiem Wasserstoff + Stickstoff sind enthalten:	
0.583 » Wasserstoff = 0.0522 mg	
0.112 ccm Stickstoff.	

Die Summe der Partialdrucke des freien Wasserstoffs und Stickstoffs ist gleich dem abgelesenen Druck (163 mm). Daraus berechnet sich der Partialdruck für:

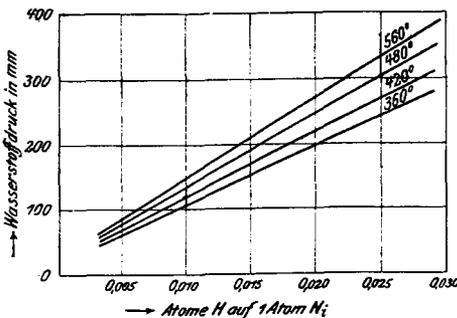
Wasserstoff zu 136.6 mm
Stickstoff » 26.4 »

In Atomen des angewandten Nickels (2.7244 g) sind also absorbiert 0.01515 Atome Wasserstoff oder:

In Volumen Wasserstoff auf 1 Volumen Nickel: 25.94.

Ergebnisse der Versuche.

Die Versuchsreihen sind in Tabelle 1 gegeben. Sie erstrecken sich auf das Temperaturintervall von 360—560°, und zwar sind die Beobachtungen im Abstand von 20 zu 20° angegeben. Über jeder Versuchsreihe ist die gesamte, in den Reaktionsraum eingeführte Wasserstoffmenge in Kubikzentimetern auf 0°, 760 mm reduziert und in Milligrammen angegeben. Zugleich ist der Gehalt des Wasserstoffs an Stickstoff vermerkt. Die senkrechte Reihe 1 enthält die Temperaturen in Graden Celsius, 2 die abgelesenen Druck in mm, 3 und 4 die Partialdrucke von Wasserstoff und Stickstoff, 5 und 6 die Mengen freien und gebundenen Wasserstoffes in Milligrammen, 7 die Atome Wasserstoff auf ein Atom Nickel und 8 die Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Nickel. Zur Berechnung dieser Daten wurde für das Atomgewicht des Nickels 58.7, für das des Wasserstoffs 1.01 und für das spez. Gewicht des Nickels 8.9 zugrunde gelegt.



Figur 4.

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse ist aus Fig. 4 zu ersehen. Die pro Atom Nickel aufgenommenen Atome Wasserstoff sind als Abszissen und die entsprechenden Wasserstoffdrucke als Ordinaten aufgetragen. Versuche unter 360° sind nicht durchgeführt worden, da die Wasserstoffaufnahme

bei 150 und 200° sehr langsam verläuft. Die Beobachtungen erstrecken sich bis zu Wasserstoffdrucken von $\frac{1}{3}$ Atm.

Tabelle 1.

1	2	3		4	5	6	7	8
Temperatur in °C.	abgelesener Druck in mm	Partialdruck von		freier Wasserstoff in mg	mg Wasserstoff in 2.7244 g Nickel	Atome Wasserstoff auf 1 Atom Nickel	Volume Wasserstoff auf 1 Volum Nickel	
		Wasserstoff	Stickstoff					

2.03 ccm (24°) = 1.866 ccm (0°, 760 mm) (1.3 % N₂).

360	42.0	36.3	5.7	0.0137	0.1493	0.0032	5.52
380	43.0	37.2	5.8	0.0138	0.1492	0.0032	
400	44.5	38.7	5.8	0.0139	0.1491	0.0032	
420	46.0	40.1	5.9	0.0140	0.1490	0.0032	
440	48.0	42.1	5.9	0.0141	0.1489	0.0032	
460	49.0	43.1	5.9	0.0142	0.1488	0.0032	
480	50.5	44.5	6.0	0.0144	0.1486	0.0032	
500	51.5	45.5	6.0	0.0146	0.1484	0.0032	
520	52.5	46.4	6.1	0.0148	0.1482	0.0032	
540	54.0	47.9	6.1	0.0150	0.1480	0.0032	
560	55.5	49.3	6.2	0.0153	0.1477	0.0032	

4.52 ccm (21°) = 4.198 ccm (0°, 760 mm) (1.3 % N₂).

360	86.0	73.2	12.8	0.0280	0.3430	0.0072	12.54
380	86.5	73.6	12.9	0.0282	0.3428	0.0072	
400	87.0	74.0	13.0	0.0284	0.3426	0.0072	
420	87.8	74.7	13.1	0.0287	0.3423	0.0072	
440	88.5	75.3	13.2	0.0290	0.3420	0.0072	
460	90.0	76.7	13.3	0.0293	0.3417	0.0070	
480	91.5	78.1	13.4	0.0296	0.3414	0.0070	
500	93.5	80.0	13.5	0.0298	0.3412	0.0070	
520	95.5	81.9	13.6	0.0300	0.3410	0.0070	
540	97.5	83.8	13.7	0.0303	0.3407	0.0070	
560	100.5	86.7	13.8	0.0306	0.3404	0.0070	

6.72 ccm (24°) = 6.177 ccm (0°, 760 mm) (1.3 % N₂).

360	130.5	111.7	18.8	0.0427	0.5032	0.0107	18.43
380	131.5	112.5	19.0	0.0430	0.5029	0.0107	
400	133.0	113.9	19.1	0.0433	0.5026	0.0107	
420	135.0	115.7	19.3	0.0436	0.5023	0.0107	
440	137.5	118.1	19.4	0.0439	0.5020	0.0107	
460	140.0	120.4	19.6	0.0443	0.5016	0.0107	
480	142.0	122.3	19.7	0.0447	0.5012	0.0107	
500	144.5	124.6	19.9	0.0451	0.5008	0.0105	
520	146.0	126.0	20.0	0.0455	0.5004	0.0105	
540	149.0	128.8	20.2	0.0459	0.5000	0.0105	
560	154.1	131.1	20.4	0.0463	0.4995	0.0105	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1	2	3		4	5	6	7	8
Temperatur in °C.	abgelesener Druck in mm	Partialdruck von		freier Wasserstoff in mg	mg Wasserstoff in 2.7244 g Nickel	Atome Wasserstoff auf 1 Atom Nickel	Volume Wasserstoff auf 1 Volum Nickel	
		Wasserstoff	Stickstoff					

9.30 ccm (21°) = 8.638 ccm (0°, 760 mm) (1.3 % N₂).

360	163.0	136.6	26.4	0.0522	0.7110	0.0151	25.94
380	166.5	139.9	26.6	0.0529	0.7103	0.0151	
400	171.0	144.2	26.8	0.0536	0.7096	0.0151	
420	174.0	147.0	27.0	0.0543	0.7089	0.0149	
440	177.5	150.3	27.2	0.0550	0.7082	0.0149	
460	183.5	156.1	27.4	0.0558	0.7074	0.0149	
480	186.0	158.4	27.6	0.0566	0.7066	0.0149	
500	187.5	159.7	27.8	0.0574	0.7058	0.0149	
520	191.0	163.0	28.0	0.0582	0.7050	0.0149	
540	193.5	165.3	28.2	0.0590	0.7042	0.0149	
560	198.0	169.5	28.5	0.0599	0.7033	0.0149	

13.97 ccm (24°) = 12.84 ccm (0°, 760 mm) (5.4 % N₂).

360	386.5	222.2	164.3	0.0842	1.0025	0.0213	35.59
380	391.5	222.9	168.6	0.0864	0.9994	0.0213	
400	403.5	230.5	173.0	0.0886	0.9963	0.0213	
420	417.0	239.6	177.4	0.0908	0.9932	0.0211	
440	430.0	247.3	182.7	0.0935	0.9901	0.0211	
460	443.0	255.0	188.0	0.0963	0.9870	0.0211	
480	455.0	261.5	193.5	0.0991	0.9827	0.0209	
500	470.0	270.4	199.6	0.1022	0.9788	0.0209	
520	483.0	277.3	205.7	0.1054	0.9749	0.0209	
540	498.0	286.2	211.8	0.1086	0.9709	0.0207	
560	513.0	294.8	218.2	0.1118	0.9697	0.0207	

18.66 ccm (22°) = 17.27 ccm (0°, 760 mm) (3.11 % N₂).

360	424.0	298.3	125.7	0.1143	1.3833	0.0294	50.52
380	431.0	302.6	128.4	0.1183	1.3780	0.0294	
400	445.0	313.9	131.1	0.1224	1.3727	0.0294	
420	464.0	330.0	134.0	0.1265	1.3674	0.0292	
440	484.0	344.4	139.6	0.1318	1.3621	0.0292	
460	504.5	359.3	145.2	0.1372	1.3568	0.0290	
480	523.0	372.1	150.9	0.1426	1.3515	0.0288	
500	547.0	387.7	159.3	0.1489	1.3450	0.0288	
520	572.5	404.8	167.7	0.1552	1.3385	0.0285	
540	597.0	420.9	176.1	0.1615	1.3320	0.0283	
560	623.0	438.2	184.8	0.1697	1.3254	0.0281	

Die Kurven verlaufen geradlinig entsprechend dem Henryschen Gesetz, d. h. die aufgenommenen Mengen sind direkt proportional den Wasserstoffdrucken. Das System Nickel-Wasserstoff ist also bivalent. Wie sich der Verlauf der Kurve bei noch höheren Wasserstoffdrucken gestalten wird, ob das System bivalent bleibt oder durch

das Auftreten einer dritten Phase monovariant wird, läßt sich ohne weiteres nicht entscheiden.

Die Geschwindigkeit der ersten Einstellung des Gleichgewichts nach Zugabe des Wasserstoffs ist sehr verschieden; es sei deshalb eine Zusammenstellung der Einstellungszeiten gegeben.

Tabelle 2.
Geschwindigkeit der Einstellung bei 360°.

Versuchsnummer	Zugeführte Gasmenge in cem	Enddruck in mm	Dauer der ersten Einstellung in Stunden
1	1.87	42.0	1/2
2	4.20	86.0	3
3	6.18	130.5	5
4	8.64	163.0	6
5	12.84	386.5	9
6	17.27	424.0	12
7	23.34	720.0	26

Die Versuche geben vergleichbare Resultate, da dieselbe Nickelmenge angewandt wurde und bei allen Versuchen gleiche Temperatur (360°) herrschte. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, wachsen die Einstellungszeiten außerordentlich mit steigenden Wasserstoffkonzentrationen.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme des Nickels von dem Wasserstoffpartialdruck läßt sich in einfacher Weise durch das Verhältnis des im Nickel gebundenen und im Gasraum frei vorhandenen Wasserstoffs darlegen, da bei unsern Versuchen die Nickelmenge und das Volumen des Reaktionsraumes konstant blieben.

Tabelle 3.

Versuchsnummer	360°	420°	480°	560°
1	10.86	10.64	10.32	9.65
2	12.24	11.93	11.53	11.12
3	11.78	11.52	11.21	10.78
4	13.63	13.05	12.47	11.74
5	11.90	10.94	9.92	8.66
6	12.10	10.81	9.48	7.90
Mittel:	12.09	11.48	10.82	9.98

Abgesehen von den durch Versuchsfehler bedingten Schwankungen zeigt sich Konstanz der Zahlenwerte für gleiche Temperaturen, d. h. die Aufnahme von Wasserstoff durch Nickel erfolgt gemäß dem Henryschen Absorptionsgesetz.

In der Tabelle 4 sind für die einzelnen Versuchstemperaturen die Löslichkeitskoeffizienten berechnet, d. h. das Verhältnis von gebundenem Wasserstoff (mg) in 1 l Nickel (= 8900 g) zu dem in 1 l Gasraum frei vorhandenen. Die Ausdehnung des Nickels mit steigender Temperatur wird außer acht gelassen.

Tabelle 4.

Versuchsnummer	360°	420°	480°	560°
1	264.6	261.7	256.0	253.6
2	301.4	322.7	334.5	332.3
3	291.6	305.7	313.6	322.5
4	335.0	339.5	341.2	351.2
5	290.2	291.9	315.3	277.9
6	298.3	291.8	277.9	256.9
Mittel:	297.0	302.0	306.4	299.1

Die Differenzen in den Zahlenwerten für die einzelnen Versuchstemperaturen erklären sich zum Teil durch Versuchsfehler. Andererseits sind die Schwankungen der Werte auch zurückzuführen auf die Art der Versuchsanordnung. Es ist nämlich der Raum a' des Reaktionsgefäßes (Fig. 2) nur etwa doppelt so groß als der Raum b' . Letzterer befindet sich in einem Temperaturgefälle im elektrischen Ofen von z. B. 360° bis auf 26° und, da die angenommene Mitteltemperatur nur annähernd richtig aus der Temperaturkurve des Ofens ermittelt ist, ergibt sich eine Unsicherheit in der Bestimmung des frei im Gasraum vorhandenen und damit auch des gebundenen Wasserstoffs. Es wechseln ferner die im Raum b' vorhandenen Mengen Wasserstoff mit jedem Wasserstoffdruck, Schwankungen sind daher unvermeidlich. Die Ungenauigkeit hätte vermindert werden können, wenn man den Raum a' im Verhältnis zu b' sehr groß gewählt hätte. Dies war jedoch wegen des geringen Ofendurchmessers nicht möglich.

Das Henrysche Gesetz läßt sich durch die Gleichung ausdrücken $C = c \cdot L$, wo C die Konzentration des Wasserstoffs im Nickel, c diejenige im Gasraum und L den Löslichkeitskoeffizienten bedeutet. Mit Hilfe des letzteren können wir für eine bestimmte Temperatur die

aufgenommene Menge Wasserstoffs pro Volumeneinheit Nickel (1 l = 8900 g) berechnen. Wir benötigen hierzu die Kenntnis von c , der Konzentration des Wasserstoffs im Gasraum. Stellt sich der Wasserstoffdruck nach Erreichen des Gleichgewichtes auf p' ein und beträgt die Versuchstemperatur T' , so ist das Gewicht der Volumeneinheit (1 l) Wasserstoff bei

$$T' \text{ und } p' \text{ in mg } = \frac{89.5 \cdot p' \cdot 273}{760 \cdot T'}$$

(= c)

Durch Einsetzen von c in die obige Gleichung berechnet sich sodann die Konzentration C (mg) des von der Volumeneinheit Nickel (1 l = 8900 g) aufgenommenen Wasserstoffs.

511. M Mayer und V. Altmayer: Methan-Synthesen mit Calciumhydrür.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Die von Mayer und Henseling durchgeführte Synthese des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff unter dem katalytischen Einfluß von Nickel gab Veranlassung, die Wirkung des Katalysators näher zu betrachten. Sabatier nimmt die Bildung einer Zwischenverbindung — Nickelhydrür — an; die von Mayer und Altmayer gemachten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff haben ergeben, daß die Absorption von Wasserstoff durch Nickel entsprechend dem Henryschen Gesetz erfolgt, das besagt, daß zwar der Annahme der Bildung von Nickelhydrür nichts im Wege steht, daß aber Letzteres nicht als selbständige Phase auftritt.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich nun mit der Einwirkung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenstoff auf Calciumhydrür, um festzustellen, ob Hydrüre überhaupt befähigt sind, Wasserstoffübertragung herbeizuführen.

Darstellung von Calciumhydrür.

Von Methoden zur Darstellung des Calciumhydrürs seien erwähnt die von Lengyel¹⁾ und von Moissan²⁾. Ersterer stellt Calcium-

¹⁾ Lengyel, Math.-naturw. Ber. Ungarn **14**, 180 [1898].

²⁾ Moissan, Compt. rend. **127**, 29 [1898]; Ann. chim. phys. [7] **18**, 259; Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 876.