

verdünntem Alkohol umkrystallisieren und wird daraus in Platten vom Schmp. 94—95° erhalten.

Für die Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpenoxyd bis zur Konstanz getrocknet.

0.1604 g Sbst.: 0.4713 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 9.4 cem N (18°, 767 mm).

C₁₆H₁₇ON (239.18) Ber. C 80.28, H 7.18, N 5.86.
Gef. » 80.14, » 7.18, » 5.93.

Pikrat des *ω*-Phenyläthylamins.

Es wird durch Vermischen der benzolischen Lösungen von Amin und Pikrinsäure dargestellt und krystallisiert in schönen Tafeln.

In Alkohol und Essigester ist es leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform und Äther. In Wasser löst es sich besonders in der Wärme. Beim Erkalten krystallisiert es daraus aus.

Für die Analyse wurde in nicht zu viel Essigester gelöst und mit Äther gefällt.

0.1579 g Sbst.: 21.8 cem N (17°, 760 mm).

C₈H₁₁N.C₆H₃N₃O₇ (350.18). Ber. N 16.01. Gef. N 16.06.

Die Substanz schmilzt bei 171° (korr.)¹⁾.

306. Wl. Ipatiew und W. Werchowsky: Über das Verdrängen der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Sehr wenig experimentell bearbeitet, aber zugleich auch von großer theoretischer Bedeutung ist die Frage über den Gleichgewichtszustand zwischen Wasserstoff und Metallen in der Reaktion nach dem folgenden Typus:



Gemäß dem Charakter des Metalls kann man diese Reaktion experimentell nach zwei verschiedenen Methoden untersuchen. Wenn das Metall mit Säuren keinen Wasserstoff entwickelt, kann die Reaktion nur derart untersucht werden, daß man die Lösung des Metallsalzes mit Wasserstoff in Berührung bringt, wobei letzterer über der Lösung unter einem gewissen Druck sein wird. Wenn das Metall dagegen aus der Säure Wasserstoff entwickelt, kann die Reaktion auch auf eine andere Weise untersucht werden, indem wir nämlich das Metall auf die Säure in einem geschlossenen Gefäß einwirken

¹⁾ Vergl. auch Michaelis, diese Berichte 26, 2167 [1893].

lassen und die Bedingungen ermitteln, unter denen die Reaktion zum Stillstand kommt, oder aber bis zu Ende geht. Die erste Methode erlaubt uns die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Metalle aus ihren Salzlösungen durch Wasserstoff verdrängt werden; nach der zweiten Methode können wir den Gleichgewichtszustand bei der Lösung der Metalle in Säuren untersuchen.

Beide Methoden wurden schon öfters zu derartigen Untersuchungen angewandt, aber infolge bedeutender technischer Schwierigkeiten ist dabei sehr vieles noch unaufgeklärt geblieben. In Besitz eines Apparates, welcher bei hohen Drucken und Temperaturen zu arbeiten gestattet¹⁾, und in der Voraussetzung, daß eine erneute Untersuchung der gegenseitigen Verdrängung von Metallen und Wasserstoff einiges Interesse haben könnte, schlug ich W. Werchowsky vor, diese Untersuchung gemeinsam mit mir auszuführen.

Die erste Untersuchung über das Verdrängen der Metalle durch Wasserstoff stellte N. N. Beketoff²⁾ an, der die höchst interessante Tatsache konstatierte, daß die Konzentration der Salzlösung, ebenso wie auch der Druck des Wasserstoffs, einen sehr bedeutenden Einfluß auf den Gang dieses Prozesses haben. Es gelang ihm aus schwachen Lösungen verschiedener Salze nur die Metalle Quecksilber und Silber auszuschcheiden; Kupfer und Blei konnte er aus ihren Salzlösungen nicht ausscheiden, obgleich der Druck des Wasserstoffs in seinen Versuchen einige zehn Atmosphären erreichte. Nur in Gegenwart von Platin als Katalysator gelang es ihm, auch Kupfer abzuscheiden, wobei jedoch die Reaktion, wie es scheint, nicht bis zu Ende ging.

Außer dieser Arbeit wäre noch die Untersuchung von Nernst und Tammann³⁾ zu erwähnen, die letzte in diesem Gebiet. Von der Theorie der elektrolytischen Lösungstension ausgehend, beabsichtigten sie den maximalen Druck des Wasserstoffs zu bestimmen, bei welchem die Ausscheidung von Wasserstoff aus einer Säure unter Einwirkung eines Metalls aufhört. Dieser maximale Druck mußte nach ihrer Ansicht der elektrolytischen Lösungstension des Metalls entgegenwirken, und schließlich mußte in dem System ein Gleichgewichtszustand eintreten. Ebenso wie N. N. Beketow arbeiteten sie in Glasapparaten und konnten nur einen Druck von nicht über 50—60 Atmosphären erreichen; hauptsächlich untersuchten sie die Einwirkung von Metallen auf Schwefelsäure, welche sie nicht

¹⁾ Diese Berichte **41**, 996 [1908]. ²⁾ Compt. rend. **48**, 442 [1859].

³⁾ Ztschr. für phys. Chem. **9**, 1 [1892].

konzentrierter als H_2 -n. benutzen. Das Ergebnis dieser Arbeit war nur die Bestätigung der Reihenfolge der Metalle, entsprechend den Ansichten von Nernst, daß Metalle mit geringerer Lösungstension von Metallen mit größerer Lösungstension verdrängt werden.

Nernst und Tammann versuchten auch, Kupfer aus Kupfersulfat durch Wasserstoff unter einem Druck von einigen zehn Atmosphären zu verdrängen, erhielten aber dabei negative Resultate; sie fanden diese Methode noch ungünstiger als die anderen, zur Entscheidung der Frage über das Verdrängen der Metalle, da die elektrolytische Lösungstension des Kupfers, ebenso wie auch die maximale Tension des Wasserstoffs¹⁾, nur Bruchteilen einer Atmosphäre entsprechen, während der Wasserstoffdruck über der Kupfersulfatlösung in ihren Versuchen mehrere zehn Atmosphären betrug, und dessenungeachtet keine Kupferausscheidung beobachtet werden konnte. Bei der Besprechung des Gleichgewichts zwischen Metallen und Wasserstoff, stimmt Ostwald in seinem Lehrbuch der Allgemeinen Chemie allen theoretischen Ansichten von Nernst und Tammann in dieser Frage vollkommen bei und identifiziert die elektrolytische Lösungstension mit dem maximalen Wasserstoffdruck, bei welchem entweder das Metall aus seiner Salzlösung ausgeschieden wird, oder die Ausscheidung des Wasserstoffs aufhören muß. Dabei bemerkt aber Ostwald, daß Nernst und Tammann in ihren Versuchen kein wahres Gleichgewicht haben konnten, da sie platiniierte Metalle benutzten, das Platin aber bekanntlich auf den Gang derartiger Reaktionen eine katalytische Wirkung ausübt.

Die Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff.

Bei den Versuchen über das Verdrängen der Metalle durch Wasserstoff aus ihren Salzlösungen wurde in den Hochdruckapparat ein Glas- oder Quarzrohr eingeführt, welches gegen 75 cm einer Salzlösung bestimmter Konzentration enthielt; das obere Ende des Rohres wurde ziemlich dicht mit einem Asbestpfropfen geschlossen; darauf wurde in den Apparat Wasserstoff²⁾ bis zu einem gewissen Druck eingepumpt und der Apparat bei Zimmertemperatur oder im Thermostaten längere Zeit stehen gelassen. Wenn ein Wasserstoffdruck von mehr als 200 Atm. erforderlich war (direkt mit der Pumpe konnte ein Druck von über 200 Atm. nicht erhalten werden), führten wir in den Apparat mit Hilfe einer hydraulischen Presse Öl ein und

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. 9, 10 [1892].

²⁾ Wir benutzten elektrolytischen Wasserstoff aus Stahlflaschen.

erhielten auf diese Weise die gewünschten hohen Drucke. Wie die Versuche uns gezeigt haben, kann ein Apparat mit einem genügend starken Stahlrohr einen Druck von über 600 Atm. längere Zeit aushalten.

Zunächst wurden $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen (in einzelnen Fällen auch schwächere Lösungen) von Salzen der Metalle Silber, Quecksilber, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei bei einem Wasserstoffdruck bis 200 Atm. längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dabei wurden nur die Metalle Quecksilber und Silber ausgeschieden. Darauf wurde eine $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Kupfersulfat unter einem Wasserstoffdruck von 500 Atm. 72 Stunden stehen gelassen; das Resultat des Versuches war ein negatives, denn es schied sich keine Spur Kupfer aus.

Nach diesen Versuchen untersuchten wir den Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion und erhielten dabei sehr interessante Resultate. Diese sind in den Tabellen I und II auf S. 2082 und 2083 zusammengestellt, in der Tabelle I die Versuchsergebnisse mit Kupferacetat und in der Tabelle II mit andern Kupfersalzen.

Die Tabelle I zeigt uns, daß, wenn die Temperatur 60—70° erreicht, aus der Salzlösung sich Kupferoxydul auszuschcheiden beginnt — und zwar in Form von carminroten, gut ausgebildeten Krystallen. Bei einer Temperatur von 80—90° ist die Reaktion schon beendet, die Lösung farblos geworden und alles Kupfer in Form von Kupferoxydul ausgeschieden. Wenn die Temperatur 90° nicht übersteigt, erhalten wir als Reaktionsprodukt, wie lange auch der Apparat erhitzt wurde, ausschließlich Kupferoxydul (Versuch Nr. 24). Bei einer Temperatur über 90° besteht das Reaktionsprodukt aus einem Gemenge von Kupferoxydul und metallischem Kupfer, und bei 120° scheidet sich aus der Lösung nur reines Kupfer in schönen verzweigten Krystallen aus.

Aus diesen Versuchen können wir den entscheidenden Einfluß der Temperatur auf den Reduktionsvorgang bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kupferacetatlösung konstatieren. Die Wirkung der Temperatur ist in diesem Falle bedeutend größer, als diejenige des Druckes, obgleich auch der letztere nicht ohne Wirkung ist, denn unter gewöhnlichem Druck konnten wir keine Reaktion wahrnehmen, trotzdem wir diese sehr lange Zeit bei 100° unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff vor sich gehen ließen.

Die Flüssigkeit wurde nach der Ausscheidung des Kupferoxyduls oder des metallischen Kupfers mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge neutralisiert, zur Trockne verdampft, das erhaltene Natriumsalz in das entsprechende Silbersalz übergeführt und letzteres analysiert.

Tabelle I.
Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Nr. der Versuche	Konzentration	Volumen d. Lösung in ccm	Anfangsdruck P in Atm.	P_{max} in Atm.	Enddruck P in Atm.	Temperatur des Thermostaten	Zeit in Tagen	Erhaltene Produkte
19	$\frac{1}{5}\text{-n}$	75	120	135	129	70°	7	{ Niederschlag Cu_2O , Lösung farblos
20	—	75	110	120	113	72°	5	{ Niederschlag Cu_2O , Lösung bläulich
21	»	75	109	125	123	75°	7	{ Niederschlag Cu_2O , Lösung farblos
23	»	75	112	127	124	80°	1	{ Niederschlag Cu_2O , gef. 88.43 % Cu, ber. 88.73 % Cu
24	»	75	117	137	130	90°	6	{ Niederschlag Cu_2O , gef. 88.55 % Cu, ber. 88.73 % Cu
26	»	15	350	429	348	92°	4	{ Kupfer, mit Beimengung von Cu_2O (?)
28	»	75	120	—	—	97°	1	{ Gemisch von Cu und Cu_2O , gef. 91.04 % Cu.
29	»	75	120	150	—	120°	2	{ Kupfer, gef. 99.58 % und 99.59 % Cu
30	»	75	100	104	—	40°	3	Eine geringe Menge Cu_2O
50	$\frac{1}{10}\text{-n}$	80	118	124	—	40°	12	Eine geringe Menge Cu_2O
65	»	80	50	60	58	90°	1	{ Niederschlag Cu_2O , Lösung beinahe farblos
69	$\frac{1}{5}\text{-n}$	50	100	108	105	60°	7	{ Niederschlag Cu_2O , Lösung blau

Das für die Versuche angewandte Kupferacetat hatte bei der Analyse ergeben:

$(\text{CH}_3\text{.COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$: Ber. 31.82 % Cu, 9.02 % H_2O . Gef. 31.79 % Cu, 9.47 % H_2O .

0.1803 g Sbst.: 0.1161 g Ag.

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Ber. Ag 64.00. Gef. Ag 64.38.

In der Lösung haben wir folglich reine Essigsäure; die Analyse des im Apparat gebliebenen Gases zeigte, daß es aus reinem Wasserstoff bestand.

Tabelle II.
Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid.

Nr. der Versuche	Konzentration und Salz	Volumen d. Lösung in cem	Anfangsdruck P in Atm.	P _{max} in Atm.	Enddruck P in Atm.	Temperatur des Thermostaten	Zeit in Stunden	Erhaltene Produkte
18	$\frac{1}{10}$ -n. CuSO ₄	15	500	—	—	20°	48	{Keine Kupferausscheidung
37	»	80	118	—	—	160°	48	{Vollständ. Ausscheidung des Kupfers, Analyse 100.04 % Cu
38	»	80	123	—	—	160°	24	{Vollständ. Ausscheidung des Kupfers, Analyse 99.85 % Cu
43	»	80	120	168	162	200°	36	{Vollständ. Ausscheidung des Kupfers, Analyse 99.84 % Cu
57	CuSO ₄ mit $\frac{1}{10}$ -n. H ₂ SO ₄	75	120	179	170	210°	24	{Vollständ. Ausscheidung des Kupfers, Analyse 99.93 % Cu
60	$\frac{1}{10}$ -n. CuSO ₄	50	120	175	161	200°	36	{Vollständ. Ausscheidung des Kupfers, Analyse 98.11 % und 98.00 % Cu
64	»	80	150	163	160	90°	24	{Ausscheid. v. Kupfer? Die Reaktion geht nicht bis zu Ende
68	»	80	100	109	102	60°	168	Keine Ausscheidung.
74	»	15	520	580	—	60°	72	Keine Ausscheidung.
75	»	15	120	126	—	60°	72	Keine Ausscheidung.
—	»	20	50	60	—	90°	—	—
49	$\frac{1}{10}$ -n. Cu(NO ₃) ₂	15	150	—	138	220°	24	{Vollständ. Ausscheidung des Kupfers
63	$\frac{1}{10}$ -n. CuCl ₂	80	130	199	181	200°	24	{Gemisch von Cu und CuCl

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, findet eine Kupferausscheidung aus Kupfersulfat nur bei Erreichung einer bestimmten Temperatur statt. Unterhalb dieser Temperatur, welche wir für diesen Fall berechtigt sind eine kritische Temperatur zu nennen, kann das Kupfer aus der Lösung nicht ausgeschieden werden, ungeachtet dessen, daß wir

den Druck sehr hoch — beinahe bis 600 Atm. (Versuch Nr. 74) — steigerten. Wenn die Lösung eine Temperatur über der kritischen hat, ist zur Metallausscheidung kein besonders großer Druck erforderlich. Aber auch hinsichtlich des Druckes verlangt die Reaktion einen gewissen minimalen kritischen Druck, ohne den ebenfalls keine Metallausscheidung stattfindet. Die Konzentration der Lösung hat hier keine große Bedeutung, wenn wir nur den Druck und die Temperatur über die kritischen steigen lassen (Versuch Nr. 66); doch kann dabei bemerkt werden, daß aus einer $\frac{1}{10}$ -n. Kupfersulfatlösung das Kupfer nicht genügend rein ausfällt. In einer Kupfernitratlösung findet eine vollständige Kupferausfällung statt, und die Reaktion geht folglich bis zu Ende. Aus einer Kupferchloridlösung fiel ein Gemenge von Kupferchlorür und metallischem Kupfer aus; ob die Reaktion in diesem Falle bis zu Ende geht oder eine Grenze hat, bleibt noch unaufgeklärt.

Nachdem wir nun konstatiert hatten, daß die Temperatur einen enormen Einfluß auf die Ausscheidung des Kupfers aus seinen Salzen hat, nahmen wir Versuche über die Ausscheidung anderer Metalle — Nickel, Kobalt, Wismut, Blei u. a. — vor. Die Resultate dieser Versuche mußten um so mehr Bedeutung haben, da, nach ihrer elektrolitischen Lösungstension zu urteilen, eine Verdrängung dieser Metalle aus ihren wäßrigen Salzlösungen durch Wasserstoff nicht stattfinden konnte. So z. B. hat das dem Wasserstoff am nächsten stehende Blei nach der Theorie von Nernst eine Lösungstension von einigen zehn Atmosphären, während den anderen erwähnten Metallen noch höhere Lösungstensionen zugeschrieben werden.

Die entsprechenden Versuche mit Salzen von Nickel, Kobalt, Blei und Wismut zeigten jedoch, daß bei Anwendung von entsprechenden Temperaturen und Drucken auch diese Metalle sich aus ihren Salzlösungen durch Wasserstoff ausscheiden lassen. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle III auf S. 2085 zusammengestellt.

Wie ersichtlich, erfolgt die vollständige Ausscheidung von Nickel aus dem Acetat und Sulfat bei einer Temperatur von gegen 200° . Die nach der Ausscheidung des Nickels aus seinem Acetat erhaltene Flüssigkeit wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge genau neutralisiert, zur Trockne verdampft, das Natriumsalz in das entsprechende Silbersalz übergeführt und letzteres analysiert, wobei es dem Silberacetat entsprechende Zahlen gab.

I. 0.1854 g Sbst.: 0.1197 g Ag. — II. 1.0453 g Sbst.: 0.6731 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.00. Gef. Ag I. 64.56, II. 64.40.

Tabelle III.

Nr. der Versuche	Salz	Konzentration	Volumen d. Lösung in ccm	Anfangsdruck P in Atm.	P _{max} in Atm.	Enddruck P in Atm.	Temperatur des Thermostaten	Zeit in Stunden	Erhaltene Produkte
39	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1/10-n	80	120	180	—	200°	24	{ Vollständige Ausscheid. v. { Ni, Analyse 99.35 % Ni
58	»	»	75	120	179	174	200°	24	{ Vollständige Ausscheid. { von Ni
41	NiSO ₄	»	80	120	—	—	188°	24	{ Unvollständige Ausschei- { dung von Ni
42	»	»	80	123	179	174	207°	48	{ Vollständige Ausscheid. v. { Ni, Analyse 99.74 % Ni
45	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	»	80	125	180	175	—	—	{ Vollständige Ausscheid. { von Co
46	CoSO ₄	»	80	150	215	—	202°	18	{ Unvollständige Ausschei- { dung von Co
49	Co(NO ₃) ₂	»	15	150	—	—	230°	24	{ Vollständige Ausscheid. { von Co
70	NiCl ₂	»	50	120	182	—	240°	24	{ Unvollständige Ausschei- { dung von Ni
67	»	»	75	120	—	—	200°	48	{ Unvollständige Ausschei- { dung von Ni
52	Pb(NO ₃) ₂	»	100	150	219	214	209°	48	{ Weißer Niederschlag ein. { basischen Salzes
33	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	»	75	123	—	—	160°	48	{ Weißer Niederschlag ein. { basischen Salzes
56	»	»	64	150	242	239	240°	18	{ Vollständige Ausscheid. { von Pb in Krystallen
49	Bi(NO ₃) ₃	Gesätt.	10	150	—	—	230°	24	{ Schwarzer Niederschlag { von Bi
51	»	»	100	150	220	212	215°	24	{ Weißer Niederschlag ein. { basischen Salzes
54	»	»	52	150	252	228	283°	24	{ Regulische Ausscheid. { von Bi
55	»	»	55	150	242	222	248°	18	{ Vollständige Ausscheid. { von Bi

Aus Nickelchlorid wird unter denselben Bedingungen durch Wasserstoff metallisches Nickel (Versuche Nr. 67 und Nr. 70) nur unvollständig ausgeschieden, weshalb man auch voraussetzen muß, daß die Reaktion in diesem Falle umkehrbar ist.

Die Ausscheidung der Metalle Kobalt, Blei und Wismut aus ihren Salzen war nur bei einer genügend hohen Temperatur vollständig. Bei niedrigeren Temperaturen wurde nur eine Ausscheidung basischer Salze beobachtet, was besonders für Bleisalze und Wismutsalze charakteristisch ist. Außerdem muß bemerkt werden, daß die nach der Ausscheidung von Wismut aus seinem Nitrat erhaltene Lösung nicht sauer war, wie es in allen anderen Fällen beobachtet wurde, sondern sich alkalisch erwies und nach der qualitativen Probe Ammoniak enthielt¹⁾. Weitere Untersuchungen werden entscheiden, ob die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak nur in Gegenwart von Wismut vor sich geht oder sie auch bei anderen Metallen stattfindet.

Die von uns untersuchten wäßrigen Salzlösungen befanden sich im Hochdruckapparat in Glasröhren²⁾, und obgleich sie dabei auf hohe Temperaturen (240—260°) erhitzt wurden, war die Verdampfung des Wassers aus den Salzlösungen ziemlich unbedeutend. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Glasröhren mit Pfropfen aus zusammengegerollter Asbestwatte verstopft waren, infolgedessen nur eine langsame Diffusion der Wasserdämpfe in den stark komprimierten (über 200 Atm.) Wasserstoff stattfinden konnte. Auf diese Weise können wir, wenn wir nur einen genügend hohen Druck im Apparat haben, mit wäßrigen Lösungen bei hohen Temperaturen arbeiten. Die obere Temperaturgrenze, bis zu welcher wäßrige Salzlösungen bei hohen Drucken, unter Erhaltung einer flüssigen Lösung, erhitzt werden können, ist die kritische Temperatur des Wassers, d. h. 365°. Über dieser Temperatur, wenn alles Wasser in den Gaszustand übergeht, werden die dabei vor sich gehenden chemischen Vorgänge natürlich einen anderen Charakter haben.

Außerdem haben wir Versuche zur Ausscheidung von metallischem Eisen aus seinen Salzen angestellt, wobei wir Ferriacetat (H_{10} -n. Lösung) und Ferrosulfat in Quarzröhren auf 350° bei einem Druck von 230 Atm. während 24 Stunden erhitzten. Aus Ferriacetat fiel das Eisen vollständig als in Salzsäure lösliches rotes wasserfreies Eisenoxyd aus. Aus Ferrosulfat schied sich eine geringe Menge eines schwefelsauren Eisensalzes aus; aus dem Quarzrohre war dabei eine sehr unbedeutende Menge Wasser verdampft. Als die Ferriacetatlösung auf 400° erhitzt wurde und der Druck im Apparat bis 420 Atm. stieg,

¹⁾ Das Gas in dem Apparat bestand nach dem Versuche, wie die Analyse zeigte, aus reinem Wasserstoff.

²⁾ Beim Erhitzen wäßriger Salzlösungen über 200° ist es ratsamer, Quarzröhren anzuwenden, denn Glas wird bei diesen Temperaturen schon stark angegriffen, und Glasröhren können daher leicht platzen.

blähte sich das Stahlrohr des Apparates auf, und durch den dabei im Stahlrohr gebildeten Riß entwich das Gas mit einer enormen Geschwindigkeit (dieser Versuch wurde zweimal angestellt, und immer mit demselben Resultat). Das heil gebliebene Quarzrohr enthielt nur Eisenoxyd, in welchem eine höchst unbedeutende Menge metallisches Eisen konstatiert werden konnte. Die Zeitdauer, während welcher die Temperatur in dem Apparat sich über der kritischen Temperatur des Wassers hielt, war sehr gering: 10—15 Minuten.

Die konstatierte Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze führt zu dem Ergebnisse, daß die herrschenden Ansichten, von welchen wir bei unseren Versuchen ausgingen, auf irgend eine Weise geändert, oder vielleicht auch durch andere Vorstellungen ersetzt werden müssen. Vor allem kann man nicht zugeben, daß die maximale Tension des Wasserstoffs, bei welcher seine Ausscheidung durch Metalle aus Säuren aufhört, mit der elektrolytischen Lösungstension des Metalls das Gleichgewicht halten kann. Wenn wir bei der Ausscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch Wasserstoff die Hypothese von NERNST annehmen, muß der Begriff der »elektrolytischen Lösungstension« eine Ergänzung erhalten: diese Kraft muß als eine gewisse Funktion $P = f(p, T, c)$ von der Temperatur, dem Druck und der Ionenkonzentration aufgefaßt werden, und diese Abhängigkeit kann natürlich nur nach einer Reihe von Untersuchungen festgestellt werden.

Die Ausscheidung solcher Metalle aber, deren Oxyde und Hydroxyde durch Wasserstoff verhältnismäßig leicht reduziert werden, veranlaßt uns, die Erklärung dieser Reaktionen in den Erscheinungen der Hydrolyse zu suchen. Da aber die Salzlösungen sich in unserem Falle in einem ganz ungewöhnlichen Zustande — bei hohen Temperaturen und unter hohem Druck — befanden, müssen sich dabei auch die Erscheinungen der Hydrolyse gewissermaßen anders gestalten, als wir sie unter gewöhnlichen Umständen beobachten. Ein neutrales Salz, welches sich bei einer hohen Temperatur und einem hohen Druck in Lösung befindet, kann bei seiner Dissoziation in das Hydroxyd und die Säure, eine Reihe basischer Salze als Zwischenprodukte bilden; das Hydroxyd des Metalls kann im Entstehungszustande bei der herrschenden hohen Temperatur durch Wasserstoff zu Metall reduziert werden, welches sich auf diese Weise aus der Lösung ausscheidet; diese Reaktion kann umkehrbar oder nicht umkehrbar sein, je nachdem das Metall aus der in Lösung sich bildenden Säure Wasserstoff entwickelt oder auf die Säure ohne Wirkung ist. Wie ersichtlich, muß dabei der Druck, und besonders die Temperatur, einen bedeutenden Einfluß ausüben; die hohe Temperatur ist zur Dissoziation

des Salzes in der Lösung, sowie auch zur Reduktion des Hydroxyds erforderlich. Die Reaktion kann entweder nicht weiter als bis zur Bildung eines basischen Salzes gehen — erste Phase, oder bis zur Bildung des Hydroxyds oder des Oxyds — zweite Phase, oder endlich bis zur Ausscheidung des Metalls — dritte Phase; alles hängt von der Temperatur, dem Druck, der Konzentration und der Zeit ab. Verschiedene Erscheinungen, die wir bei unseren Versuchen mit Salzlösungen der erwähnten Metalle beobachten konnten — die Ausscheidung basischer Salze, die Ausscheidung von Kupferoxydul, von Eisenoxyd usw. —, bestätigen in vielem die Voraussetzung, daß wir bei diesen Reaktionen eine Hydrolyse annehmen müssen. Dabei bleibt freilich noch vieles unerklärt und erfordert weitere¹⁾ experimentelle Untersuchungen und sorgfältige Analysen. So z. B. wird die Kupferausscheidung durch einen bedeutenden Zusatz von Schwefelsäure zu der Kupfersulfatlösung nicht geschwächt, obgleich die Hydrolyse dabei bedeutend geringer wird; eine Reihe von Versuchen über die Reduktion zu denselben Bedingungen von Metalloxyden oder ihren Hydroxyden (NiO , CuO , Bi_2O_3 , PbO), welche sich in Glasröhren unter einer Schicht Wasser befanden, zeigte uns, daß die Bildung der Metalle dabei sehr schwierig, in sehr geringen Mengen und nur bei höheren Temperaturen vor sich geht¹⁾.

Obgleich die beschriebenen Versuche nur als ein Anfang einer Untersuchung in diesem Gebiet chemischer Umwandlungen betrachtet werden können, erlauben wir uns doch, diese Arbeit schon jetzt zu veröffentlichen, da sie einerseits auch in diesem Zustande die Bedeutung der Temperatur und des Druckes feststellt, andererseits aber Untersuchungen in diesem Gebiet mit großen technischen Schwierigkeiten verbunden sind und viel Zeit erfordern werden.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium¹⁾ der Artillerie-Akademie. 23. März/10. April 1909.

¹⁾ Diese Beobachtungen werden später, nach Beendigung der entsprechenden systematischen Versuche, mitgeteilt werden.