

beim Eindampfen teilweise hydrolysiert<sup>1)</sup> wird. Beim Glühen verflüchtigt sich der als Tetrafluorid vorhandene Anteil; der Rest ist in Oxyd übergegangen und kann durch mehrfache Wiederholung der Operation als Tetrafluorid ebenfalls verflüchtigt werden. In Anwesenheit einer genügenden Menge Schwefelsäure wird das Tetrafluorid in Sulfat bzw. Zirkonschwefelsäure übergeführt, welches beim Glühen wieder das Oxyd liefert.

Die Abtrennung der Kieselsäure vom Zirkonoxyd beruht demnach auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Fluoride gegen Schwefelsäure.

Meiner Privatassistentin, Fräulein Dr. M. v. Wrangell, danke ich auch an dieser Stelle für die wertvolle Hilfe, welche sie mir bei den oben beschriebenen Versuchen geleistet hat.

Straßburg i. E. Anorganische Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums, im Juni 1911.

### 235. Wl. Ipatiew und W. Werkhowsky: Über das Verdrängen der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. II.

(Eingegangen am 6. Juni 1911.)

Wie durch uns schon gezeigt wurde<sup>2)</sup>, ist zum Verlauf der Reaktion vom Typus  $MX + H = HX + M$  eine gewisse Minimaltemperatur notwendig, die für die verschiedenen Salze verschieden ist. Bei genügend hoher Temperatur und genügendem Drucke des Wasserstoffes können die Metalle Cu, Pb, Ni, Co, Bi aus den Lösungen ihrer Salze verdrängt werden.

Da die Ausscheidung der Metalle von der Bildung von Oxyden, Hydraten und basischen Salzen begleitet wird, so machten wir die Voraussetzung, daß die Erscheinungen der Hydrolyse während des Verlaufes der oben genannten Reaktion eine große Bedeutung haben können.

Nach einer großen Anzahl von Versuchen mit einer Lösung von Kupfersulfat ist es uns zurzeit gelungen, festzustellen, daß die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Wasserstoff nach folgender Gleichung verläuft:  $CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$ . Die

<sup>1)</sup> Nach Wolter (l. c.) scheidet eine wäßrige Lösung von Zirkontetrafluorid bereits bei 50° flockiges Zirkonhydrat ab.

<sup>2)</sup> B. 42, 2079 [1909].

Bildung des basischen Salzes und von Kupferoxydul, die dabei stattfindet, ist keine einzelne Phase der Reaktion, sondern nur eine Nebenreaktion.

Zu den Versuchen nahmen wir 75 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Kupfersulfat, die in eine Glasröhre gebracht wurde. Das Rohr wurde in den Bombenapparat von Ipatiew gesetzt und dann Wasserstoff in denselben gepreßt. Der Apparat wurde im Thermostaten erwärmt. Nach Beendigung des Versuches wurde die Flüssigkeit abfiltriert und im Filtrate durch Elektrolyse die Menge des in Lösung gebliebenen Kupfers bestimmt. Der Niederschlag wurde gewaschen und unter dem Mikroskop untersucht.

Die Versuche bei 25 Atm. und  $90^\circ$  geben folgendes Bild: im Verlauf der ersten 10—15 Stunden sind im Niederschlage nur Drusen von kleinen, grünen Krystallen eines basischen Salzes vorhanden, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{CuSO}_4, 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  nahekommt:

Ber. Cu 53.04,  $\text{SO}_4$  27.58.

Gef. » 53.50, » 27.30.

Die Zahl der Krystalle nimmt allmählich zu, und die Krystalle selbst werden größer. Nach 10—15 Stunden fangen zwischen den Krystallen des basischen Salzes kleine, rubinrote, gut ausgebildete, oktaedrische Krystalle von Kupferoxydul an zu erscheinen. Mit der Zeit wächst die Zahl und die Größe der Krystalle von Kupferoxydul, die Menge der Krystalle des basischen Salzes aber vermindert sich allmählich. Endlich bleiben nur noch Krystalle von Kupferoxydul zurück. Nach 40—50 Stunden fangen neben den Krystallen von Kupferoxydul kleine, glänzende Krystalle von Kupfer an zu erscheinen, welche sich allmählich in ihrem Umfange vergrößern. Je nach der Ausscheidung des Kupfers vermindert sich allmählich die Menge des Kupferoxyduls. Die Krystalle des Kupferoxyduls verlieren ihre regelrechte Form und werden wie zerfressen. Nach 4—7 Tagen befindet sich im Niederschlage nur Kupfer.

Bei Drucken von über 25 Atm. und bei  $90^\circ$  bleibt das Bild dasselbe, nur geht der Prozeß schneller vonstatten. Bei einem Drucke von 100 Atm. und  $90^\circ$  erscheint Kupfer im Niederschlage schon nach 15—20 Stunden, und im Laufe von 7 Tagen scheiden sich aus der Lösung mehr als 90% des Kupfers aus. Bei 200 Atm. und  $90^\circ$  findet völlige Ausscheidung des Kupfers statt, und die Reaktion geht bis zu Ende.

Bei Drucken von unter 25 Atm. wird der Prozeß im Gegenteil verzögert. Bei 15 Atm. und  $90^\circ$  erschien Kupfer im Niederschlage

erst nach 15 Tagen. Dieselbe Verzögerung wurde bei Temperaturen über  $90^{\circ}$  beobachtet. So waren bei 50 Atm. und  $100^{\circ}$  nach 4 Tagen neben den Krystallen von Kupfer noch Krystalle von Kupferoxydul und basischem Salze vorhanden.

Bei Untersuchung der Krystalle des basischen Salzes, des Kupferoxyduls und des Kupfers unter dem Mikroskop erwiesen sie sich stets völlig isoliert. Die Bildung des einen Produktes auf der Oberfläche des anderen, Zusammenwachsen von Krystallen oder Erscheinungen von Pseudomorphismus wurden nie beobachtet.

Zur Ausscheidung von metallischem Kupfer ist die Bildung des basischen Salzes und des Kupferoxyduls nicht notwendig. Wenn man zur Kupfersulfatlösung genügende Mengen Schwefelsäure vorher hinzufügt, so entsteht gar kein basisches Salz und Kupferoxydul, und die Ausscheidung von Kupfer fängt sogleich an.

Demnach wären die Reaktionen der Bildung von basischem Salz und Kupferoxydul — Nebenreaktionen und nicht einzelne Phäsen der Ausscheidungsreaktion des Kupfers.

Die Bildung von  $\text{CuSO}_4, 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  ist eine Reaktion der Hydrolyse. Dasselbe Salz entsteht beim Erwärmen der Kupfersulfatlösung an der Luft bei gewöhnlichem Drucke. Aus  $\frac{1}{10}$ -h. Kupfersulfatlösung scheiden sich bei  $100^{\circ}$  ungefähr 4 % des in Lösung befindlichen Kupfers aus. Diese Grenze wird in weniger als 7 Tagen beim Erwärmen erreicht. Die Versuche während 1, 2, 3, 4 Wochen gaben gleiche Mengen Niederschlag. Bei niedrigeren Temperaturen geht die Reaktion viel langsamer vonstatten.

Die Reaktion der Bildung von Kupferoxydul geht nur in Gegenwart von Wasserstoff und bei genügend hoher Temperatur rasch vor sich. Bei  $50^{\circ}$  und 700 Atm. während 7 Tagen Erwärmens bildet sich kein Kupferoxydul. Bei  $60^{\circ}$  und 600 Atm. erscheint schon nach 2 Tagen ein Niederschlag von Kupferoxydul.

Kupferoxydul und  $\text{CuSO}_4, 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  können sich nur solange im Niederschlage befinden, bis die Konzentration der Schwefelsäure eine gewisse Grenze erreicht hat, wonach die umgekehrte Reaktion eintritt. Daraus folgt, daß je nach der Ausscheidung des Kupfers sich das basische Salz und Kupferoxydul allmählich in der sich bildenden Säure auflösen. Höchstwahrscheinlich befinden sich dabei im Gleichgewichte die Mengen des Kupfers, welches sich als Metall ausscheidet, und des Kupfers, welches in Lösung übergeht. Die von uns erhaltenen Daten, welche wir als vorläufige ansehen, geben daraufhin einen ziemlich deutlichen Hinweis. Bei  $90^{\circ}$  und 25 Atm. haben wir:

Zeitraum in Tagen	1/2	1	2	3	4
Zusammensetzung des Niederschlages	$\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuSO}_4, 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{Cu}$	$\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{Cu}$	$\text{Cu}$
Menge des Kupfers im Niederschlage <sup>1)</sup>	1.1	22.5	22.7	19.1	48.7

3 Tage lang bleibt trotz der steten Veränderung der Zusammensetzung des Niederschlages die Menge des Kupfers im letzteren beinahe konstant.

Die Versuche, deren Resultate wir zu dieser Schrift benutzten, bezweckten zweierlei: 1. den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, und 2. die quantitative Beziehung zwischen Schnelligkeit der Reaktion und zwischen Druck und Temperatur ausfindig zu machen. Die zweite Aufgabe ist bisher ungelöst geblieben, da die erhaltenen Daten sich nicht als ganz genau erwiesen. Die sich bildenden Niederschläge sammeln sich nämlich am Boden des Rohres, wogegen der Prozeß der Reduktion und die Bildung von Schwefelsäure hauptsächlich an der Oberfläche vor sich gehen. Selbstverständlich ist, daß alle zufälligen Ursachen, die den Diffusionsprozeß verzögern oder beschleunigen, wie größere oder kleinere Dichtigkeit des Niederschlages von basischem Salze und Kupferoxydul, stark auf die Schnelligkeit dieses Prozesses einwirken müssen. Genaue und konstante Daten können nur unter beständigem Rühren der Lösung erhalten werden. Der betreffende Apparat ist schon ausgearbeitet, und die Versuche mit demselben wurden schon angefangen.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, 6/19. Mai 1911.

<sup>1)</sup> In Prozent im Verhältnis zum Kupfergehalte der anfänglichen Lösung.