

458. Wl. Ipatiew: Über die Verdrängung der Metalle aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. III.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

In den früheren Arbeiten¹⁾ zeigten wir, daß bei gewissen Temperaturen und Drucken, von uns die kritischen genannt, der Wasserstoff fähig ist, aus einer Salzlösung das Metall zu verdrängen, das sich dabei in krystallinischem Zustande ausscheidet. Die Untersuchung zeigte ferner, daß man durch Hydrolyse, die hier stets stattfindet, die Ausscheidung des Metalles nicht erklären kann, und daß man diese Reaktion als einen selbständig verlaufenden Prozeß ansehen muß, der nach der Gleichung $MX + H = M + HX$ vonstatten geht.

Vor Ausscheidung des Metalles aus den Lösungen seiner Salze bei verschiedenen Temperaturen, unterhalb der kritischen, ereignen sich interessante Hydrolyse-Erscheinungen des Salzes und Ausscheidung von Metalloxyden, wobei diese häufig in gut gebildeten Krystallen aus den Lösungen ausfallen. Für Kupfersulfat ist schon die Reihe, in welcher die Ausscheidung der verschiedenen Produkte, bis zum metallischen Kupfer mit einbegriffen, vor sich geht, angegeben worden. Nachstehend werden nur Versuche angeführt, die vorläufig qualitativ zur Untersuchung der Reihenfolge, in welcher sich die Produkte aus Kupfernitrat und -chlorid und aus einigen Nickelsalzen ausscheiden, unternommen wurden.

Kupfernitrat. Wie schon früher gezeigt²⁾, scheidet der Wasserstoff bei einer Temperatur von etwa 200° aus $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Kupfernitrat das Kupfer vollständig aus; schon damals war bemerkt worden, daß in der Lösung sich keine Salpetersäure mehr befindet, diese vielmehr eine alkalische Reaktion zeigt. Bevor wir uns an die Versuche der Einwirkung des Wasserstoffes auf eine Kupfernitrat-Lösung machten, wurde die Einwirkung des Wasserstoffs auf $\frac{1}{1}$ -n. Salpetersäure-Lösung in Gegenwart von Kupfer, das durch Wasserstoff reduziert war, untersucht. Zu den Versuchen wurden 75 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HNO_3 , 1 und 2 g Cu und 100 Atm. H_2 genommen. Das Erwärmen geschah bis 150—160° während 40 Stunden. Nach dem Versuche befand sich das Kupfer in krystallinischem Zustande, und die Salpetersäure war gänzlich zu Ammoniak reduziert. Salpetersäure ohne Zufügung von Kupfer kann durch Wasserstoff selbst bei hohen

¹⁾ B. 44, 1755 [1911].

²⁾ B. 42, 2079 [1909].

Drucken und hohen Temperaturen nicht reduziert werden; darum erscheint das Kupfer in diesem Falle als reduzierender Katalysator. Wenn wir es also mit Kupfernitrat zu tun haben, so müssen wir bei Einwirkung des Wasserstoffes auf dieses auch mit der Reduktion der Salpetersäure rechnen, was natürlich einen Einfluß auf den Gang der Reaktion ausüben muß.

Da der Charakter der bei dieser Reaktion zu erhaltenden Produkte, außer vom Druck, von der Temperatur, der Lösungs-Konzentration und von der Versuchsdauer abhängig ist, so beschreiben wir die Versuche nach ihrer Abhängigkeit von diesen Faktoren und ziehen dann allgemeine Schlüsse.

Kupfernitrat-Lösungen in einer Menge von 50 ccm wurden in Glas- oder Quarzröhren gebracht und diese mit Asbestpropfen geschlossen. Die Röhren wurden in den Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke eingeführt und Wasserstoff bis 100 Atm. hineingepreßt. Wenn Stickstoff statt Wasserstoff genommen wurde, so waren keine Hydrolyse-Erscheinungen zu bemerken. Die Konzentration des Salzes war wechselnd: $\frac{2}{1}$ -n. oder $\frac{1}{1}$ -n. In der ersten Tabelle sind einige Versuche, die bei der Konzentration $\frac{2}{1}$ -n. ausgeführt worden sind, angeführt; die zweite Tabelle enthält Versuche bei der Konzentration $\frac{1}{1}$ -n.

Tabelle 1.

Ver- suchs- Nr.	T ^o	T Std.	p Anfang	P Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	100	48	100	80	Cu(NO ₃) ₂ , 3 Cu(OH) ₂ kleine Mengen	53.02 Cu	sauer 0.85HNO ₂	Glas
2.	118	24	100	100	Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂ geringe Mengen	»	sauer	»
3.	168	18	100	72	Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂ 7.5 g	53.0 Cu	1.7 HNO ₂	»
4.	158	38	102	82	CuO 4.2 g	78.26 Cu	0.68HNO ₂	»
5.	180	48	103	73	Cu(NO ₃) ₂ , 3 Cu(OH) ₂ 5.9 g	52.94 Cu	1.8 HNO ₂	»
6.	160	22	50	42	Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂ und CuO	—	sauer HNO ₂	Quarz
7.	140	44	100	92	Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂ und CuO	—	—	»
8.	140	180	100	64	CuO und Cu	—	alkalische Reaktion	»

Tabelle 2.

Ver- suchs- Nr.	T ^o	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	100	48	100	100	Cu ₂ O und Spuren Cu	88.97 Cu	0.04HNO ₂	Glas
2.	116	24	100	89	Cu ₂ O und Spuren Cu	88.77 Cu	0.03HNO ₂	»
3.	140	24	100	89	CuO und Spuren Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂	77.70 Cu	0.06HNO ₂	»
4.	136	24	100	84	CuO	78.04 Cu	alkalisch	»
5.	152	24	110	83	CuO	—	schwach sauer	»
6.	140	24	100	85	CuO und ·Cu	87.66 Cu	alkalisch	»
7.	155	48	100	70	Cu metall.	—	»	»
8.	155	24	100	72	CuO und Cu	—	»	»
9.	166	24	100	75	CuO und Spuren Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂	—	0.17HNO ₂	»

Cu(NO₃)₂, 3 Cu(OH)₂. Ber. Cu 53 00.

Cu O. » » 79.9.

Cu₂ O. » » 88.82.

Bei Betrachtung der Tabelle Nr. 1 ist zu ersehen, daß bei der Konzentration $\frac{2}{1}$ -n., schon von 100° an (Versuch Nr. 1), sich die Komplexverbindung Cu(NO₃)₂, 3 Cu(OH)₂ bildet, welche sich in herrlichen, smaragdfarbenen Krystallen abscheidet, deren Menge sich je nach Temperaturerhöhung vergrößert. Die Entstehung dieser Verbindung wird von der Bildung von salpetriger Säure begleitet, deren Menge von den Versuchsbedingungen abhängt. Man muß voraussetzen, daß in der ersten Phase der Reaktion der Wasserstoff die Salpetersäure zu salpetriger reduziert, und daß das frei werdende Kupferoxyd eine komplexe Verbindung mit Kupfernitrat ergibt. Diese Verbindung zeichnet sich durch große Beständigkeit aus, und scheidet beim Erwärmen über 200° kein Wasser ab. Sie ist in Wasser vollständig unlöslich und identisch mit einem natürlichen Mineral, dem Gerhardtit. Werner¹⁾ gibt ihr als komplexe Verbindung eine besondere Struktur: $\left[\text{Cu} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cu} \right]_3 (\text{NO}_3)_2$.

Die Einwirkung des Wasserstoffs bleibt nicht bei der Bildung dieser Verbindung allein stehen, sondern geht weiter und gibt im Resultat

¹⁾ B. 40, 4444 [1907].

krystallinisches Kupferoxyd in Form schön ausgebildeter, schwarzer, sehr harter Krystalle (Versuch Nr. 4).

Dabei geht die Reaktion bis zu Ende, denn die Lösung wird farblos; der Mangel an Kupfer kann durch Bildung des komplexen Salzes erklärt werden. Wenn man die Reaktionsdauer verlängert (Versuch Nr. 8), so verschwindet das komplexe Salz vollständig, und man erhält ein Gemisch von Kupferoxyd und Kupfer. Sobald das Kupfer erscheint, wird die Lösung alkalisch, sie enthält jetzt Ammoniak.

Beim Übergang zur schwächeren Konzentration $\frac{1}{10}$ -n. (Tabelle Nr. 2) bemerken wir folgenden Unterschied: das komplexe Salz bildet sich nur in geringen Mengen, selbst bei $140-160^\circ$ (Versuche Nr. 3 und 9); bei $100-120^\circ$ scheidet sich aus der Lösung krystallinisches Kupferoxydul aus, welches Spuren von metallischem Kupfer, die nur unter dem Mikroskop entdeckt werden können, enthält. Bei Temperaturen über 120° vollzieht sich Ähnliches, wie bei der Konzentration $\frac{2}{10}$ -n., nur tritt bei schwächerer Konzentration Ausscheidung von metallischem Kupfer hinzu, dessen Menge um so größer ist, je länger die Dauer der Reaktion war (Versuche Nr. 5, 7, 8); im 7. Versuch erhält man bei 48-stündigem Erwärmen reines Kupfer, was bei der Konzentration $\frac{2}{10}$ -n. nicht der Fall ist.

Somit beobachten wir bei der Untersuchung der Einwirkung des Wasserstoffes auf Kupfernitrat dasselbe Bild der Ausscheidung von Verbindungen, wie beim Kupfersulfat. Auch hier bemerken wir, daß die sich ausscheidenden Verbindungen in schönen Krystallen direkt aus den Lösungen ausfallen, und ihre Bildung völlig selbständige Reaktionen darstellt, während die Bildung des Komplexsalzes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und des Kupferoxyds als Reaktionen der Hydrolyse erscheinen, welche noch von der Reduktion der Salpetersäure entweder zu salpetriger Säure oder Ammoniak begleitet wird. Diese Versuche werden noch nach der quantitativen Seite hin von W. Werhowsky untersucht werden, nach Einstellung einer besonderen Rührvorrichtung in den Apparat, welche zur Herstellung einheitlicher Reaktionsbedingungen für die in einem langen Rohre befindliche Lösung nötig ist.

Kupferchlorid. Beim Erwärmen einer $\frac{2}{10}$ -n. Lösung mit Wasserstoff, dessen Anfangsdruck 100 Atm. betrug, bis 155° während 20 Stunden, erhält man farblose, schön ausgebildete Krystalle von Kupferchlorür, welche 64.28 % Cu enthalten.

Ber. CuCl 64.25.

Wenn man die Konzentration $\frac{1}{10}$ -n. nimmt, so bekommt man unter denselben Versuchsbedingungen, wie oben angegeben, schon ein Gemisch von Kupferchlorür und metallischem Kupfer.

Der Versuch zeigt, daß, wenn man eine Kupferchlorür-Lösung von der Konzentration $\frac{1}{5}$ -n. bei der Temperatur 180° der Einwirkung von Wasserstoff während 40 Stunden unterwirft, die Ausscheidung des Kupfers nicht bis zu Ende geht, der Wasserstoff-Druck im Apparat längere Zeit unverändert bleibt, und wir im Resultat ein Gemisch von Kupferchlorür und metallischem Kupfer erhalten.

Somit zerfällt die Reaktion der Wasserstoff-Einwirkung auf Kupferchlorid in zwei Phasen:

1. $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CuCl} + 2\text{HCl}$. 2. $2\text{CuCl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$, von denen die zweite umkehrbar ist und Interesse zur weiteren Untersuchung vom dynamischen Standpunkt erweckt.

Nickelsalze.

Nickelsulfat. Zur Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelsulfat wurden zwei Konzentrationen $\frac{1}{5}$ -n. und $\frac{2}{1}$ -n. benutzt. In Tabelle Nr. 3 sind einige Versuche mit der Konzentration $\frac{1}{5}$ -n., in Tabelle Nr. 4 solche mit $\frac{2}{1}$ -n. angeführt.

Tabelle 3.

Ver- suchs- Nr.	T ^o	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	240	30	100	—	kryst. Nickel	—	farbl.saur. Reaktion	Glas
2.	240	30	100	—	kryst. Nickel	—	grün, sauer	Quarz
3.	186	20	100	98	kryst. Nickel kleine Mengen	100.03	grün	»
4.	178	20	100	98	grünl Niederschlag	—	»	»

Tabelle 4.

Ver- suchs- Nr.	T ^o	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	186	20	100	100	4.5 g $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ + Spuren Ni	—	grün	Quarz H_2
2.	226	18	100	98	$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ + Spuren Ni	—	»	Quarz H_2
3.	198	28	100	98	$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ + Spuren Ni	Ni 34.40 SO_4 56.80	»	Glas H_2
4.	197	20	92	92	7.4 g $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni 34.08 SO_4 56.25	»	Quarz N_2
5.	195	28	100	—	$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni 34.32 SO_4 56.31	»	Glas Luft

Wie die Versuche der Tabelle 3 zeigen, fängt die Ausscheidung des metallischen Nickels im Quarzrohr etwa bei 186° an (Versuch 3); aber eine völlige Abscheidung des Nickels findet nicht statt, auch bei 240° nicht, trotz langen Erwärms während 30 Stunden (Versuch 2). Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn ein Glasrohr genommen wird (Versuch 1): die Nickelabsonderung geht bis zu Ende, und die Lösung wird vollständig farblos; dieses muß man der katalytischen Einwirkung des Glases, welches die Reaktion beschleunigt, zuschreiben.

Wenn man die andere Konzentration ($\frac{1}{10}$ -n.) (Tabelle 4) nimmt, so scheidet sich aus der Nickelsulfatlösung, gleichgültig, ob sie sich unter dem Drucke von Wasserstoff oder Stickstoff oder Luft befindet, ein Salz aus, das der einfachsten Formel $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Ni 34.11 % und SO_4 55.5 %) entspricht. Diese krystallinische grüne Verbindung ist in Wasser völlig unlöslich; beim Erwärmen auf 270° scheidet sie kein Wasser aus; sie kann nur nach einer langdauernden Behandlung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 in Lösung übergehen.

Wenn die Ausscheidung dieser Verbindung in Gegenwart von Wasserstoff stattfindet (Versuche 1, 2 und 3), so enthält das Salz, wie unter dem Mikroskop zu sehen ist, kleine Mengen Krystalle metallischen Nickels (das Salz wurde nach Entfernung des metallischen Nickels mit Hilfe eines Magnets analysiert). In allen ausgeführten Versuchen verlief die Reaktion nicht bis zu Ende.

Nickelnitrat. Bevor die Versuche mit Nickelnitrat vorgenommen wurden, wurde die Einwirkung von Wasserstoff auf Salpetersäure in einer $\frac{1}{10}$ -n. und $\frac{1}{100}$ -n. Lösung in Gegenwart von reduziertem Nickel untersucht; es ergab sich, daß die ganze Salpetersäure zu Ammoniak reduziert war, während am Boden des Rohres im Niederschlag Krystalle von Nickel und Nickeloxydul enthalten waren. Folglich wirkt Nickel bei der Reduktion der Salpetersäure ebenso wie Kupfer.

Bei Einwirkung von Wasserstoff bei 200° auf Nickelnitrat von der Konzentration $\frac{1}{10}$ -n. und $\frac{1}{100}$ -n. im Quarz- und Glasrohre während 20 Stunden vollzieht sich die Ausscheidung einer sehr kleinen Menge eines grünlichen Niederschlages, der wahrscheinlich aus Nickeloxydulhydrat besteht. Darum wurden die weiteren Versuche bei der Konzentration $\frac{1}{100}$ -n. ausgeführt, ihre Daten sind in Tabelle 5 (S. 3458) angeführt.

Die ersten vier, in Glasröhren unternommenen Versuche zeigen, daß es trotz der hohen Temperatur nicht gelingt, aus der Salzlösung metallisches Nickel auszusondern, sondern daß jedesmal ein hellgrüner Niederschlag erhalten wird, welcher auf Grund seiner Eigenschaften und

der Analyse als Nickeloxydul-hydrat angesehen werden muß. Wenn die Zahlen nicht ganz der Theorie entsprechen (für die Formel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ber. 63.4 % Ni), so kann das dadurch erklärt werden, daß

Tabelle 5.

Ver- suchs- Nr.	T ^o	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	$\frac{1}{5}$ -n. Lösung	Rohr
1.	195	20	100	100	grünl. Niederschlag	Ni 61.95	grün	Glas
2.	215	20	100	100	grünl. Niederschlag	—	grün, saur. HNO_2	»
3.	230	22	100	98	grünl. Niederschlag	Ni 61.04	—	»
4.	250	22	100	98	grünl. Niederschlag	Ni 61.15	farblos	»
5.	197	24	100	98	grünl. Niederschlag kleine Mengen	—	grün	Quarz
6.	210	20	100	92	grünl. Niederschlag Spuren Ni	Ni 65.06	farblos, alkalisch	»
7.	234	24	100	88	schwarz-grauer Niederschlag	Ni 89.80	farblos, alkalisch	»
8.	250	18	100	92	schwärzlich-grauer Niederschlag	Ni 89.77	farblos, sauer	»

in diesem grünen Niederschlag stets Kieselerde, welche von den Glaswänden des Rohres hinein gerät und aus Nickelhydrat vollständig nicht zu entfernen ist, enthalten ist. Wenn man statt der Glasröhre eine Quarzröhre nimmt, so beginnt schon bei 210° (Versuch 6) sich metallisches Nickel auszuscheiden, und bei 230—250° wird die Lösung farblos, das Nickel aber befindet sich vollständig im Niederschlage von schwarzgrauer Farbe, welcher wahrscheinlich ein Gemisch metallischen Nickels und Nickeloxyduls darstellt.

Nickelacetat. Bei Einwirkung von Wasserstoff auf eine $\frac{1}{5}$ -n. Nickelacetat-Lösung in einer Quarzröhre findet bei 120° noch keine Ausscheidung von metallischem Nickel statt, sondern es entsteht Nickeloxydul-hydrat. Eine völlige Ausscheidung des Nickels aus der Lösung (Versuch 5) findet bei 168° statt (s. Tabelle 6, S. 3459).

Nickelchlorid. Bei Einwirkung von Wasserstoff auf eine $\frac{1}{5}$ -n. Nickelchlorid-Lösung findet, wie die Versuche der Tabelle 6 zeigen, die Ausscheidung des Nickels in schön ausgebildeten Krystallen, aber in sehr kleiner Menge statt. Trotz der hohen Temperatur und der langen Dauer vergrößert sich die Menge des Nickels nicht, und darum können wir mit vollem Rechte diese Reaktion für eine umkehrbare halten:

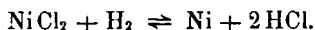


Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Substanz	T ^o	T	p	p	Reaktionsprodukte	Analyse %	Lösung	Rohr
			Std.	Anfang	Ende				
1.	NiCl ₂ 1/5-n.	230	24	100	100	krystall. Nickel	—	grün	Glas
2.	NiCl ₂ 1/5 n.	235	19	100	98	krystall. Nickel	—	»	Quarz
3.	NiCl ₂ 1/5-n.	240	62	100	98	krystall. Nickel	—	»	»
4.	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1/5-n.	120	22	100	100	Nickeloxydulhydrat	—	»	»
5.	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1/5-n.	168	44	100	92	metall. Nickel	99.92	farblos	»

Die angeführten Versuche weisen auf einen bedeutenden Unterschied der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kupfer- und Nickel-salze ein und derselben Säuren hin; eine Ähnlichkeit in der untersuchten Reaktion beobachtet man nur für die Chloride; für beide Metalle stellt die Einwirkung des Wasserstoffs hier eine umkehrbare Reaktion dar.

459. Wl. Ipatiew und G. Balatschinsky: Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. XXIII. Hydrogenisation von Aceton in Gegenwart von Kupferoxyd und Zinkstaub.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Wie die Versuche¹⁾ gezeigt haben, rufen Eisen wie auch Nickel-oxyd umkehrbare katalytische Reaktionen bei Alkoholen hervor, indem sie aus ihnen Aldehyde und Ketone entstehen lassen und diese wieder zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Von Interesse war es, aufzuklären, ob auch andere Katalysatoren, die zur Reduktion dienen, eine umkehrbare katalytische Reaktion hervorrufen können. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Kupferoxyd und Zinkstaub auf Aceton im Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke mit Eisenrohr untersucht. Obgleich zur Aufklärung der katalytischen Wirkung des Kupferoxyds und des Zinkstaubs es besser wäre, ein Rohr aus Phosphorbronze zu nehmen, so wurde, da die

¹⁾ W. Ipatiew, B. 40, 1270 [1907].