

Der erhaltene Alkohol besitzt den Charakter eines tertiären: er gibt die Reaktion Denigès, wobei ein gelber Niederschlag erhalten wird; mit Hexahydro-*o*-kresol gibt das Reaktiv Denigès ganz andere Resultate: nach einiger Zeit nach Einwirkung des Reaktivs bildet sich ein krystallinischer weißer Niederschlag.

Um uns noch mehr von der Struktur des Bromids und des Alkohols zu überzeugen, haben wir aus Hexahydro-*o*-kresol durch Einwirkung von Phosphortribromid bei starker Kühlung das Bromid dargestellt. Trotz sorgfältiger Kühlung schied sich aber während der Reaktion Bromwasserstoff aus, und am Ende wurde außer dem Bromid der Kohlenwasserstoff Methyl-cyclohexen erhalten. Bei solch einem Verlaufe der Reaktion war es unmöglich, die Eigenschaften der Bromide und Alkohole zu vergleichen, weil hier stets die Erscheinungen isomerer Verwandlungen stattfinden können.

Chem. Laboratorium der Artillerie-Akademie, $\frac{4.}{17.}$ Juni 1912.

420. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXV.

(Eingegangen am 30. September 1912.)

Reduktionskatalyse der ungesättigten Aldehyde, Ketone, Alkohole, Diketone und Kohlenhydrate.

Dank dem Interesse für die Erscheinungen der Katalyse werden zurzeit in der organischen Chemie Hydrogenisationsmethoden ausgearbeitet für die verschiedensten Verbindungen unter Teilnahme verschiedener Katalysatoren, besonders des reduzierten Platins und Palladiums, deren stark katalytische Wirksamkeit schon längst bekannt ist. Die interessanten Untersuchungen Paals haben uns die Möglichkeit gegeben, die genannten Katalysatoren in suspendiertem Zustande in kleinen Mengen zur Hydrogenisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in großem Maßstabe anzuwenden. Die Untersuchungen von Fokin, Willstätter, Tschugaeff, Skita, Vavon, N. Zelinsky u. a. haben gezeigt, daß Platinschwarz und reduziertes Palladium sehr gelinde wirkende Katalysatoren darstellen, die erlauben, ungesättigte organische Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur zu reduzieren, ohne Isomerisation und Spaltung des Ringes, wenn ein solcher im Molekül der zu untersuchenden Verbindung vorhanden ist, hervorzurufen. Da zur Untersuchung optischer Eigenschaften γ -Methyl- γ -äthyl-*n*-propylalkohol

erforderlich war (auf Bitte von Prof. Chardin), so wandte ich mich Skitas¹⁾ Methode zu und unterzog das β -Methyl- β -äthyl-acrolein einer Hydrogenisation in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumchlorid und Gummi arabikum in meinem Apparate für hohe Drucke, in welchen Wasserstoff im Überschuß hineingepreßt wurde. Aber weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur (bis 100 °) ging die Reaktion vonstatten, und nach Beendigung des Versuchs wurden das Methyl-äthyl-acrolein und seine Kondensationsprodukte abdestilliert.

Diese wie auch die Versuche der oben erwähnten Gelehrten führten mich zu dem Schlusse, daß es kaum möglich sein wird, irgend eine universelle Methode für die Hydrogenisation organischer Verbindungen vorzuschlagen, da deren Eigenschaften zu verschieden sind. So z. B. zeigen die letzten Arbeiten Willstätters²⁾, daß die Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in essigsaurer Lösung, die für Benzol-Kohlenwasserstoffe, wenn auch sehr langsam, bis zu Ende geht, für Phenole zwei Arten von Produkten ergibt, wobei bis 40 % hydrierte cyclische Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Die von mir ausgeführten Versuche zur Hydrierung mittels durch Ameisensäure reduzierten Palladiums in meinem Apparate für hohe Drucke unter den von mir ausgearbeiteten Bedingungen geben die Möglichkeit, die genannten Klassen organischer Verbindungen zu hydrieren, wobei von mir eine sehr große Schnelligkeit erreicht worden ist, und die Reaktion in den meisten Fällen bei verhältnismäßig nicht hoher Temperatur zu Ende geht. Der Hauptunterschied der von mir vorzuschlagenden Hydrogenisations-Methode von der früheren bei hohem Drucke besteht darin, daß in meinem Apparate für hohe Drucke eine Rührvorrichtung eingeführt ist, die nach dem von meinem werten Mitarbeiter W. Werchowsky³⁾ entworfenen Schema konstruiert wurde; durch diese Rührvorrichtung ist es möglich geworden, während der ganzen Reaktionszeit den Katalysator und die Flüssigkeit zu vermischen, wodurch eine große Reaktionsschnelligkeit erzielt und die Bildung von Kondensationsprodukten vermieden wird. Aus den angeführten Versuchen ist der große Unterschied zu ersehen zwischen dem Hydrieren unter Schütteln des Apparates nach gewissen Zeiträumen mit der Hand und dem Hydrieren unter Verwendung einer Rührvorrichtung, die während der Reaktion beständig funktioniert.

¹⁾ B. 42, 1627 [1909].

²⁾ B. 45, 1471 [1912].

³⁾ Die Rührvorrichtung beruht auf dem Prinzip des Solenoids; zurzeit werden Versuche gemacht, die Vorrichtung zu vereinfachen.

Hydrierung von β -Methyl- β -äthyl-acrolein, $C_2H_5.C:CH.C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$.
 CH_3

Das Methyläthylacrolein wurde aus Propionaldehyd durch Einwirkung von Natronlauge (nach Liebens Methode) erhalten. Bei dessen Hydrierung mit reduziertem Nickel muß die Temperatur auf 130° gehalten werden, wobei viel Kondensationsprodukte entstehen und die Ausbeute an Alkohol dementsprechend gering ausfällt. Deswegen wurde als Katalysator reduziertes Palladium genommen. Auf 30 g frisch destillierten Aldehyd wurde 1 g Palladium genommen und in den Apparat für hohe Drucke Wasserstoff bis 110 Atm. hineingepreßt. Die Reaktion wurde bei 110° durchgeführt, und der Apparat nach gewissen Zeiträumen geschüttelt. Die Reaktion dauert $1\frac{1}{2}$ —2 Tage; das Reaktionsprodukt enthält geringe Mengen nicht angegriffenen Aldehyds und kleine Mengen Kondensationsprodukte. Wenn man die Hydrierung des destillierten Produkts vom Sdp. 142 — 155° nochmals wiederholt, so erhält man ganz reinen γ -Methyl- γ -äthyl- n -propylalkohol mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 145 — 146° (758 mm), $d_{18} = 0.8227$,

0.2260 g Sbst.: 0.5868 g CO_2 , 0.2684 g H_2O .

$C_6H_{14}O$. Ber. C 70.59, H 13.72.

Gef. » 70.81, » 13.20.

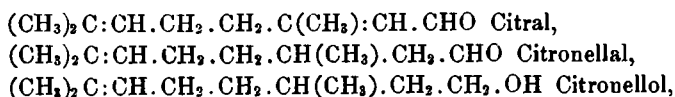
Der erhaltene Alkohol gibt weder mit Brom noch mit Silberoxyd, noch mit Kaliumpermanganat eine Reaktion. Die Ausbeute an Alkohol ist eine recht gute, aber die Reaktion verläuft langsam; erst wenn, wie aus weiteren Versuchen zu ersehen sein wird, eine Rührvorrichtung angewandt wird, vollzieht sich die Reaktion innerhalb von 2—3 Stunden.

Die Hydrierung des Mesityloxyds, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C:CH.CO.CH_3$.

In Gegenwart von reduziertem Palladium und unter hohem Druck geht sie bei 100° recht langsam, in $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen, vorstatten, und als Resultat erhält man nur Methyl-isobutyl-eton, Sdp. 114 — 116° , und kein Harz. In Gegenwart von reduziertem Nickel unter hohem Druck geht die Hydrierung des Methyl-isobutyl-ketons bei 145° sehr langsam vorstatten, und erst nach 4 Tagen stellt sich ein Gleichgewicht ein. Das Reaktionsprodukt geht ohne Rest bei 114 — 134° über und stellt ein Gemisch von Methyl-isobutyl-eton und Methyl-isobutyl-carbinol dar. Um nur den Alkohol allein zu erhalten, muß man die Temperatur erhöhen.

Hydrierung des Citrals. Ungeachtet dessen, daß zur Hydrogenisation der Doppelbindung aliphatischer Verbindungen mehrere Me-

thoden vorgeschlagen worden sind, finden wir nur einen Versuch zur Hydrierung des Citrals von Skita¹⁾, wobei es ihm nicht gelang, den Grenzalkohol Decanol zu erhalten, sondern das Reaktionsprodukt bestand aus 33% eines Gemisches von Citronellal und Citronellol:

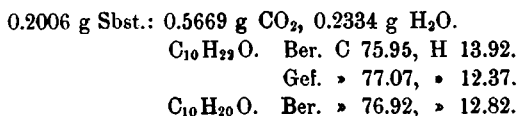


und die übrige Fraktion stellte schon das Kondensationsprodukt des Citrals, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ vom Sdp. 139—140° (15 mm) dar.

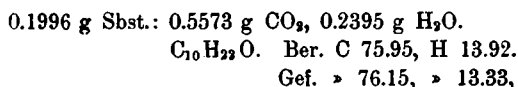
Die Hydrierung des Citrals mittels reduzierten Palladiums bei 110° oder mittels eines Gemischs von reduziertem Nickel und Nickeloxyd bei 140° im Apparat für hohe Drucke unter beständigem Rühren vollzieht sich sehr langsam während 6—7 Tagen, wobei ganz gleiche Produkte erhalten werden. Durch Destillation bei 15 mm wurden die Fraktionen erhalten: I. 50—60° (25%), II. 105—106° (50%) und III. 180—185° (25%).

Die erste Fraktion bildet der Grenzkohlenwasserstoff, ein Decan, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, das 2.6-Dimethyl-octan, der mit Kaliumpermanganat nicht reagiert.

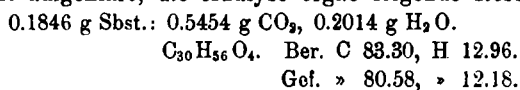
Die zweite Fraktion stellt auf Grund der Analyse und der Eigenschaften kein gleichartiges Produkt dar, sondern ein Gemisch von einem Decanol, dem 2.6-Dimethyl-octanol-8, und ungesättigten Produkten, deren Natur noch nicht festgestellt ist.



Um aus dieser Fraktion das Decanol zu isolieren, haben wir sie mit Phthalanhydrid nach der Methode Stephans bearbeitet. Der gewonnene Alkohol destillierte bei 104—105° (12 mm),



und auf Grund seiner Eigenschaften muß er als Decanol angesprochen werden, aber die Ausbeute ist sehr klein, nicht über 10%. Was die dritte Fraktion, Sdp.₁₅ 180—185°, anbelangt, so ist ihr Charakter noch nicht aufgeklärt; die Analyse ergab folgende Resultate:



¹⁾ B. **42**, 1634 [1909].

Völlig anders verläuft die Hydrierung des Citrals, wenn man die Rührvorrichtung anwendet. 30 g Citral wurden in ein Glasrohr, in dem sich 1 g reduziertes Palladium befand, gegossen. Das Glasrohr wurde in den Apparat für hohe Drucke gebracht, und in diesen Wasserstoff bis 110 Atm. hineingepreßt; der Apparat wurde im Thermostaten bei 110° erwärmt, wobei die Rührvorrichtung die ganze Zeit arbeitete. Die Reaktion war nach 4 Stdn. zu Ende. Wie schnell die Reaktion verläuft, kann man daraus ersehen, daß der Druck im Apparat trotz des Erwärmens während der ersten 15 Minuten nur auf 5—6 Atm. steigt und während der folgenden Minuten $\left(\frac{dp}{dt}\right) = 2 \text{ K. M.}$ Das Reaktionsprodukt destillierte beinahe vollständig bei 107—108° (12 mm), entfärbte kein Kaliumpermanganat, reagierte nicht mit Brom und erwies sich nach seinen Eigenschaften als Decanol: $d_{18} = 0.8296$.

0.1836 g Sbst.: 0.5148 g CO₂, 0.2298 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.95, H 13.92.

Gef. » 76.47, » 13.91.

Die Hydrierung des Geraniols war von Willstätter¹⁾ nach Fokins Methode unter mehrtägigem Durchleiten von Alkohol durch ein mit Platinschwarz beschicktes Rohr ausgeführt worden. Das oben erwähnte Decanol wird hierbei aber nur zu 40% erhalten, und die übrigen 60% sind Decan. Enklaar²⁾ leitete unter besonderen Vorichtsmaßnahmen und sehr langsam Geraniol durch ein Rohr mit reduziertem Nickel bei 103° und erhielt in nicht großer Ausbeute Decanol und ungesättigte Produkte, aus denen er einen cyclischen Alkohol gewann, dem er die Struktur des Menthols zuschreibt.

Ich untersuchte die Wirkung des reduzierten Palladiums bei 110° und eines Gemisches reduzierten Nickels mit Nickeloxyd bei 135—140° im Apparat für hohe Drucke unter beständigem Rühren und fand, daß beide Katalysatoren ein und denselben Effekt hervorrufen und ziemlich langsam wirken; zum Hydrieren von 30 g Substanz sind 4—5 Tage nötig. Aber als Hauptprodukt der Hydrierung des Geraniols erscheint das Decanol; das Decan und Kondensationsprodukte werden in geringen Mengen erhalten. Der Alkohol siedete bei 105—106° (15 mm). $d_{18} = 0.8328$.

0.1873 g Sbst.: 0.5260 g CO₂, 0.2336 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.95, H 13.92.

Gef. » 76.58, » 13.88.

¹⁾ B. 41, 1478 [1908].

²⁾ B. 41, 2084 [1908].

Nach Reinigung des Decanols nach Stephans Methode durch Phthalanhydrid wurde ein Alkohol erhalten, welcher mit Kaliumpermanganat und Brom nicht reagierte und bei 101—102° (10 mm) siedete.

0.1900 g Subst.: 0.5326 g CO₂, 0.2384 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.95, H 13.92.

Gef. » 76.43, » 13.89.

Aber wenn man in den Apparat die Rührvorrichtung einsetzt, so verläuft die Reaktion mit viel größerer Schnelligkeit, und es bildet sich hauptsächlich das Decanol¹⁾ mit geringen Mengen des Decans. Auf 30 g Geraniol wurden 1 g Palladium und 107 Atm. Wasserstoff angewandt, und die Reaktion verlief bei 110° während 6 Stdn. Bei der ersten Destillation wurde erhalten: I. 80—105° (15 mm) 4 g, II. 105—106° (15 mm) 24 g.

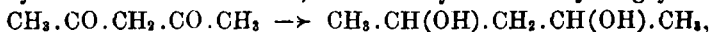
Die Eigenschaften des erhaltenen Decanols waren $d_{18} = 0.8280$.

0.1634 g Subst.: 0.4588 g CO₂, 0.2033 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.95, H 13.92.

Gef. » 76.57, » 13.82.

Hydrierung des Acetyl-acetons. Mittels der Rührvorrichtung und reduzierten Palladiums gelingt es sogar das Diketon zu hydrieren, wobei als einziges Reaktionsprodukt ein Glykol erscheint. 30 g Acetyl-aceton, Sdp. 135—136°, und 1 g Palladium wurden der Hydrogenisation bei 116 Atm. Wasserstoff und 109° in einer Glasröhre unterworfen, welche in den Apparat für hohe Drucke eingesetzt war. Nach 6 Stdn. war die Reaktion beendet, und die erhaltene dicke, schwachgelbe Flüssigkeit destillierte beinahe ohne Rest bei 194—200°, wobei die Hauptmenge den Sdp. 197—198° besaß. Nach seinen Eigenschaften und seiner Analyse erwies sie sich als α, α' -Dimethyl-trimethylenglykol:



$d_{18} = 0.9602$.

0.1968 g Subst.: 0.4190 g CO₂, 0.2038 g H₂O.

C₅H₁₂O₂. Ber. C 57.69, H 11.54.

Gef. » 58.06, » 11.51.

Ob die übrigen Diketone bei der Hydrogenisation sich in Glykole verwandeln, werden die weiteren Versuche zeigen.

Wenn man als Katalysator reduziertes Nickel nimmt und die Hydrierungsreaktion des Acetylacetons bei 135° unter Rühren ausführt, so erhält man ein ganz anderes Resultat. Die Druckverminderung

¹⁾ Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt in den Analysen des Decanols erklärt sich wahrscheinlich durch die Gegenwart von etwas Linalool, welche durch die Umkehrbarkeit des Prozesses zu erklären ist; bei wiederholter Hydrogenisation muß das Linalool sich wieder in das Decanol verwandeln.

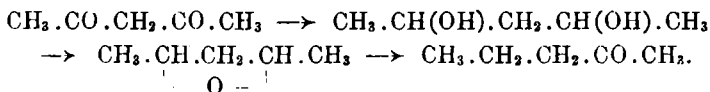
hört erst nach 40 Stdn. auf, und das Reaktionsprodukt \approx teilt ein Gemisch dar, welches aus Acetylaceton und Methyl-*n*-propyl-keton als Hauptprodukt der Reaktion besteht. Es destillierte bei 102–104° und gab mit Sulfidlauge eine krystallinische Verbindung.

0.2081 g Sbst.: 0.5297 g CO₂, 0.2131 g H₂O.

C₅H₁₀O. Ber. C 6 9.76, H 11.62

Gef. » 69.41, » 11.38.

Die Bildung des Methyl-propyl-ketons aus Acetylaceton ist durch Reduktion nur der einen Ketongruppe des Acetylacetons zu CH₂ schwer zu erklären; wahrscheinlicher ist es, anzunehmen, daß die Hydrogenisation auch hier bis zum Glykol geht, welches sich aber weiter in das Oxyd des Dimethyl-trimethylen-glykols verwandelt, worauf sich letzteres dann zu Methyl-propyl-keton isomerisiert:



Reduktionskatalyse der Kohlenhydrate.

Die erfolgreiche Anwendung der Rührvorrichtung und reduzierten Palladiums zur Reduktion der Keton- und Aldehyd-Gruppe veranlaßte mich, Versuche zur Hydrierung einiger Kohlenhydrate anzustellen, um sie in mehrwertige Alkohole überzuführen. Die bekannten Versuche E. Fischers über die Reduktion der Monosen zu den entsprechenden Alkoholen mittels Natriumamalgam zeigten, daß diese Reaktion sehr langsam vonstatten geht und viel Arbeit bis zur Abscheidung des Alkohols erfordert. Die von mir angestellten, nur vorläufigen Versuche zur Reduktion einiger Monosen und Biosen zeigen, daß auch hier die Katalyse uns die Möglichkeit einer bequemen Herstellungsmethode vielwertiger Alkohole aus den entsprechenden Kohlenhydraten gibt. Dabei zeigte es sich, daß nicht nur reduziertes Palladium, sondern auch reduziertes Nickel mit Nickeloxyd vermischt bei 130–135° als gute Katalysatoren für die Reduktion der Kohlenhydrate zu Alkoholen erscheinen. Indem ich die erhaltenen Daten anführe, berühre ich jetzt einige Fragen nicht, die bei dieser Untersuchung entstanden, da ich in Aussicht habe, sie durch weitere Versuche auf diesem Gebiete aufzuklären.

Die Reduktion wurde in wäßrig-alkoholischen Lösungen eingeleitet, deren Konzentration von 20–30 % schwankte; die Lösung mit dem Katalysator wurde in ein Glasrohr gebracht, welches in den Apparat für hohe Drucke gesetzt wurde, in den man dann Wasserstoff bis 100 Atm. einpreßte. Beim Einsenken des Apparates in den Thermo-

steten wurde die Rührvorrichtung in Gang gebracht; für Palladium wurde die Temperatur 110°, für Nickel aber 130—135° eingestellt. Die Versuche zeigten, daß die Reduktion nur während des Ganges der Rührvorrichtung vonstatten geht, im anderen Falle bleibt die Reaktion stehen.

Reduktion der Fructose. 10 g Fructose, in 25 g Wasser und 5 g Alkohol gelöst, wurden mit 1 g Palladium und 84 Atm. Wasserstoff der Hydrierung während 3 Stunden bei 108—109° unterworfen. Die auf dem Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit erstarrte zu einer krystallinischen Masse, die auf einer porösen Tonplatte abgepreßt und der Krystallisation unterworfen wurde. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 166.5—167° und wären, nach ihren Eigenschaften zu urteilen, *d*-Mannit. $[\alpha]_D = +0.71^\circ$.

0.1700 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.56, H 7.69.

Gef. » 39.82, » 7.74.

Die Reduktion der Fructose ging in diesem Versuche nicht bis zu Ende, denn die Fehlingsche Lösung gab eine Reaktion. Um die Frage, ob hier eine völlige Reduktion der Fructose vor sich geht, zu lösen, wurde ein Versuch zur Hydrierung derselben bei 114° und während 11 Stunden angestellt. Aber trotz eines so langen Erwärmens war die Reaktion nicht zu Ende gegangen, denn das Reaktionsprodukt reduzierte, wenn auch schwach, die Fehlingsche Lösung.

Wenn man statt Palladium reduziertes Nickel nimmt und eine ebenfalls wäßrig-alkoholische Fructose-Lösung, so reduziert sich letztere ebensogut wie mit Palladium zu Mannit, nur daß man die Temperatur auf 130—135° halten muß. Aber auch hier geht die Reaktion nicht bis zu Ende, denn selbst nach 24-stündigem Erwärmen reduzierte das erhaltene Produkt, wenn auch schwach, die Fehlingsche Lösung. Die Aufklärung dieser, wie auch der weiteren Frage, ob Sorbit im Reaktionsprodukt vorhanden ist, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Wenn man zur Lösung der Fructose 95-proz. Alkohol nimmt, so verläuft die Reduktionsreaktion sehr schnell, und beim Abkühlen des Apparates scheidet sich Mannit in Krystallen aus.

Die Reduktion der Glucose unter denselben Bedingungen wie bei der Fructose verläuft sehr gut, wobei hier die Reaktion bis zu Ende geht und das Reaktionsprodukt die Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Wenn man reduziertes Nickel nimmt, so verläuft die Reaktion bei 130—135° innerhalb 6—7 Stunden; nach Abdampfen auf dem Wasserbade bis zu konstantem Gewicht erhält man eine dicke, farblose Flüssigkeit, die beim Stehen im Exsiccator am folgenden

Tage zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nach ihren Eigenschaften erwies sie sich als *d*-Sorbit. $[\alpha]_D = + 0.25^\circ$.

0.1997 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.1450 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.56, H 7.69.

Gef. » 40.26, » 8.07.

Der so erhaltene Sorbit gab die charakteristische Verbindung mit Benzaldehyd¹⁾; die Ausbeute an Sorbit aus Glucose ist nach dieser Methode eine sehr gute.

Die Reduktion der Lactobiose. Von Disacchariden ist vorläufig nur die Reduktion des Milchzuckers untersucht worden. Die Bedingungen der Hydrierung sind dieselben wie für Monosen. Es wurden 10 g Milchzucker in alkoholisch-wäßriger Lösung, 1.5 g Nickel-oxyd und Nickel und 74 Atm. Wasserstoff genommen; bei der Temperatur 130—135° ging die Reaktion innerhalb 8 Stunden zu Ende. Die aus dem Glasrohr des Apparates ausgegossene Flüssigkeit schied sofort eine große Menge von Krystallen aus, welche den Schmp. 189—189.5 und das $[\alpha]_D = 0$ besaßen und nach ihren Eigenschaften sich als Dulcitol erwiesen.

0.1816 g Sbst.: 0.2760 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.56, H 7.69.

Gef. » 40.09, » 7.90.

Die nach der Ausscheidung des Dulcitals hinterbliebene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade abgedampft und verwandelte sich in einen dicken Sirup, der auch bei langem Stehen nicht ganz krystallisierte.

Chem. Labor. der Artill.-Akad. zu St. Petersburg, ^{80.}/_{12.} Juni 1912.

421. Wl. Ipatiew und B. Zrjagin: Über die Verdrängung der Metalle aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. IV.

(Eingegangen am 30. September 1912.)

Die Untersuchung der Reaktion der Verdrängung von Kobalt aus seinen Salzlösungen durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken zeigt, daß sogar solche verwandte Metalle, wie Nickel und Kobalt, aus den Lösungen ihrer Salze in ihren Eigenschaften verschiedene Substanzen ausscheiden, obgleich der Charakter der Erscheinungen auch hier genau derselbe bleibt, wie wir es bei den

¹⁾ Meunier, C. r. 110, 579.