

229. W. Ipatiew: Die Verdrängung von Metallen, Metalloiden und ihren Oxyden aus Lösungen durch Wasserstoff unter Druck¹⁾.

(Eingegangen am 23. Dezember 1925.)

In den früheren Arbeiten^{2) 3)} wurde gezeigt, daß die Verdrängung eines Metalls aus Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff wahrscheinlich als eine selbständige Reaktion nach der Gleichung $MX + H = M + HX$ verläuft. Jedoch gehen der Abscheidung eines Metalls aus den Lösungen seiner Salze bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der kritischen zweifellos Hydrolysen-Erscheinungen voraus, da bald basische Salze, bald direkt Metalloxyde, beide in Form von gut ausgebildeten Krystallen, abgeschieden werden.

Die Verdrängung des Metalls durch Wasserstoff könnte man mit Hilfe der Nernstschen Hypothese über die „Lösungs-Tension der Metalle“ nach der Formel $\lg P = \frac{\pi \times n_0}{0.058} + \lg p$ erklären, in welcher P die Lösungstension, π die Differenz der Potenziale, n_0 die Wertigkeit des Kations und p den osmotischen Druck des Kations in der Lösung bedeutet. Diese Formel, in welcher $t^0 = 18^0$, also $T^0 = 291^0$ ist, bedarf aber noch einer Korrektur, da die Verdrängung des Metalls schon bei einer gewissen kritischen Temperatur erfolgt. Die Versuche über die Verdrängung von Cadmium und Zink³⁾ haben nämlich gezeigt, daß schon bei ungefähr 330 Atm. und 350⁰ eine Ausscheidung dieser Metalle aus den Lösungen stattfindet, während nach der erwähnten Theorie für Cadmium ein Wasserstoff-Druck von 10^4 erforderlich wäre.

Um einer Aufklärung der Vorgänge, die sich bei diesen Reaktionen abspielen, näherzukommen, habe ich nunmehr mit meinen Mitarbeitern N. A. Kljukwin, A. I. Kisselew, N. W. Kondyrew und W. I. Nikolajew eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die zu der vorliegenden Mitteilung zusammengefaßt sind und im einzelnen folgende Themata behandeln:

1. Einfluß verschiedener Faktoren, wie auch der Gegenwart von Salzen anderer Metalle auf die Abscheidung von Kupfer;
2. Verdrängung von Metalloxyden aus Salzen der Metalle der Eisen-Gruppe (Chrom, Mangan, Eisen, Nickel);
3. Verdrängung von Phosphor, Arsen und Antimon aus Lösungen ihrer Salze.

Trotz einer großen Anzahl von Versuchen (ca. 700) ist die gestellte Frage zwar noch bei weitem nicht erschöpfend geklärt, aber die Veröffentlichung der bisher erhaltenen Resultate erscheint uns durch einige interessante Ergebnisse, die hierbei erzielt wurden, gerechtfertigt.

I. W. Ipatiew und N. Kljukwin: Der Einfluß verschiedener Faktoren, wie auch der Gegenwart von Salzen anderer Metalle auf die Abscheidung von Kupfer durch Wasserstoff.

Unsere Versuche über die Ausfällung von Kupfer durch Wasserstoff zeigen, daß sich durch Steigern der Konzentration unter im übrigen gleichen

¹⁾ Vortrag von Ipatiew in der vereinigten Sitzung des IV. Mendelejewschen Kongresses am 21. September 1925.

²⁾ Ipatiew und Werchowski, *Ж.* **41**, 769 [1909], **43**, 946 [1911].

³⁾ Ipatiew und Starynkewitsch, *B.* **56**, 1663 [1923].

Reaktionsbedingungen eine quantitative Abscheidung des Metalls nicht erreichen läßt, daß der Niederschlag vielmehr stets Kupferoxydul und ein basisches Salz enthält, und folglich neben der Hauptreaktion der Metallverdrängung auch hydrolytische Prozesse stattfinden. Wenn man dagegen die Reaktionsdauer vergrößert, so erhält man zwar reines Kupfer, die Reaktion bleibt aber unvollständig, wie dies Figur 1 illustriert.

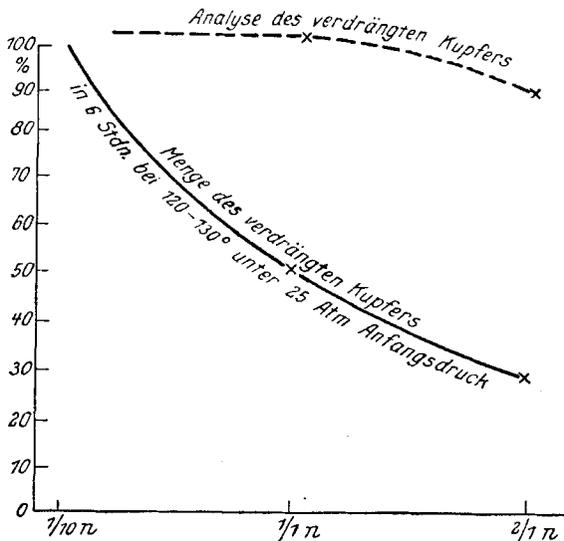


Fig. 1. Abhängigkeit von der Konzentration

Die Versuche wurden ursprünglich unternommen, um die Bedingungen der Kupferabscheidung aufzuklären, wenn in der Lösung außerdem Salze anderer Metalle (Eisen, Nickel, Zink u. a.) enthalten sind. Es hat sich hierbei aber herausgestellt, daß, um das gesamte Eisen in Lösung zu halten, die Zugabe einer gewissen Menge Säure notwendig ist; es mußte also auch der Einfluß der Menge der zugefügten Säure auf die Vollständigkeit der Kupferfällung studiert werden.

Außerdem wurden spezielle Versuche angestellt, um den Einfluß der Temperatur, des Druckes, der Konzentration und der Reaktionsdauer auf die Verdrängung des Metalls zu untersuchen.

Bei der Ausführung der Versuche wurden durch Glaskäppchen nicht hermetisch verschlossene Glasröhren verwendet, die in einen Hochdruck-Apparat eingeführt wurden. Nur einige Versuche bei Temperaturen oberhalb 200° wurden in Quarzröhrchen ausgeführt. Es wurden jedesmal 25 ccm Kupfervitriol-Lösung genommen; auch wenn Lösungen anderer Salze oder einer Säure zugefügt wurden, betrug die Gesamtmenge der Lösung nicht mehr als 25 ccm.

Einfluß der Reaktionsdauer.

Die Versuche (s. Figur 2) haben ergeben, daß die Menge des verdrängten Kupfers in direkter Abhängigkeit von der Reaktionsdauer steht. Außerdem

wurde beobachtet, daß je konzentrierter die Lösung, um so verhältnismäßig länger die Periode der Bildung von basischem Salz und von Kupferoxydul ist.

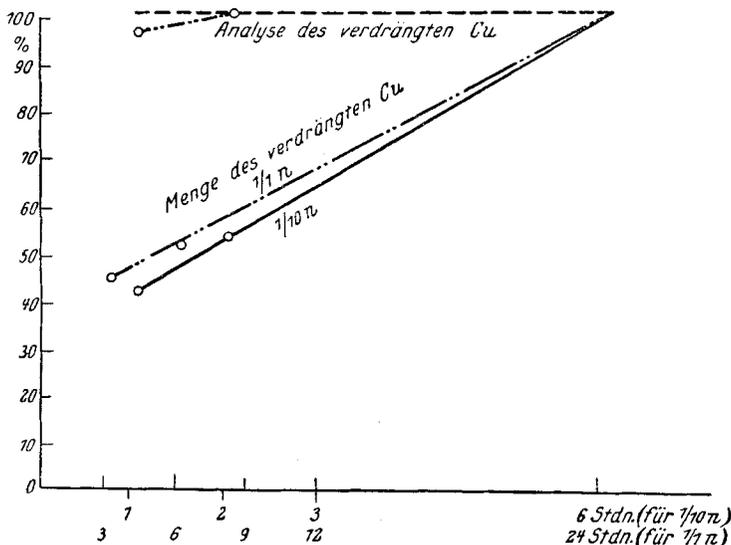


Fig. 2. Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
(Temperatur: 120° — 130° ; Anfangsdruck: 25 Atm.)

Des weiteren wurde nachgewiesen (s. Figur 3), daß die Steigerung der Temperatur bis 150° die Verdrängung des Kupfers als solches beschleunigt, die weitere Steigerung der Temperatur jedoch eine negative Wirkung ausübt. Dies war deutlich aus den Versuchen mit normaler Kupfersulfat-Lösung zu ersehen, während bei den Versuchen mit $1/10$ -n. Lösung bei einem Anfangsdruck von 25 Atm. die negative Wirkung der zu hoch gesteigerten Temperatur durch die positive Wirkung der Drucksteigerung ausgeglichen wurde; denn es genügt, den Anfangsdruck auf 10 Atm. herabzusetzen, damit sofort die negative Wirkung der Temperatur-Steigerung zur Geltung kommt.

Diese interessanten Resultate, die wir noch weiter zu bestätigen hoffen, können wohl ihre Erklärung in dem Einfluß der Temperatur finden, und zwar nicht nur auf die Größe der Lösungs-Tension des Kupfers und des molekularen Wasserstoffs, sondern auch auf den Grad der Hydrolyse, so daß schließlich bei einer bestimmten Temperatur sich ein Verhältnis zwischen den osmotischen Drücken der Kupfer- und der Wasserstoff-Ionen einstellt, bei welchem eine Ausscheidung von metallischem Kupfer nicht mehr möglich ist. Damit die Ausscheidung des Kupfers stattfinden kann, muß man die Lösungs-Tension des Wasserstoffs, d. h. seinen Gasdruck, steigern.

Diese Versuche zeigen auch die Aufeinanderfolge einzelner Prozesse, nämlich: Es bildet sich zuerst das basische Salz $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, dann das Kupferoxydul, endlich das Kupfer, dessen Menge im gleichen Maße ansteigt, wie die Schwefelsäure frei wird, da diese ja die Bildung von Produkten der Hydrolyse verhindert.

Oberhalb 150° setzt dann die Reduktion der Schwefelsäure ein, und infolge der Abnahme ihrer Menge treten basisches Salz und Kupfer-

oxydul auf. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Reduktion der Schwefelsäure ein beschleunigtes Tempo an, und es kann dann die Bildung von Kupfersulfid beobachtet werden; hierzu ist aber ein hoher Druck nötig, wie es aus dem Weiteren zu ersehen ist.

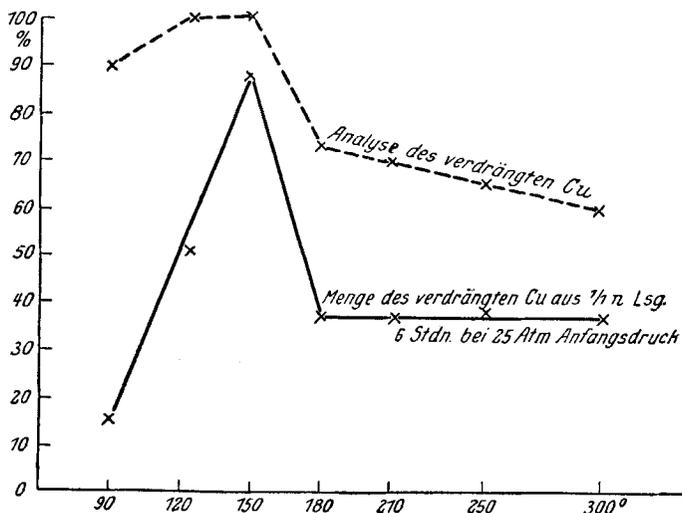


Fig. 3. Abhängigkeit von der Temperatur

Es sei hier noch bemerkt, daß bei bestimmten Temperaturen und Drucken, und zwar bei einem Anfangsdruck von 50 Atm. nach 6-stdg. Erhitzen auf 300° und einem Maximaldruck von 125 Atm., aus normaler CuSO_4 -Lösung fast reines CuS in sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

Die Reduktion der Schwefelsäure bei 150° kann man zweifellos der katalytischen Wirkung des ausgeschiedenen Kupfers zuschreiben, da diese Reduktion durch Wasserstoff unter Druck bei Abwesenheit von Kupfer erst um 300° stattfindet, wie ältere Versuche gezeigt haben⁴⁾.

Die Figur 4 bringt zum Ausdruck, daß der Druck als einer der günstigsten Faktoren für die Verdrängung des Kupfers aus seinen Lösungen erscheint. Die Steigerung des Druckes beschleunigt stets den Prozeß der Kupferverdrängung und erhöht die Reinheit des verdrängten Metalls. Dergleichen übt der Druck einen sehr starken Einfluß auf die Bildung des Kupfersulfids aus, das sich bei keiner Temperatur bildet, solange der Druck während der Reaktion 90 Atm. nicht übersteigt; es genügt diese Grenze zu überschreiten, um dann schon von 180° ab die Ausscheidung von Kupfersulfid-Krystallen zu beobachten.

Einfluß freier Schwefelsäure: Da der Ausscheidung des metallischen Kupfers aus der Lösung die Bildung eines basischen Salzes und auch des Kupferoxyduls vorangeht, was als selbständige, unter dem Einfluß der Hydrolyse verlaufende Reaktion aufgefaßt werden kann, so war es interessant zu untersuchen, welche Wirkung ein Zusatz von freier Schwefelsäure zur Lösung des Kupfersulfats haben würde. Es wurden demgemäß

⁴⁾ Ipatiew und Starynkewitsch, B. 56, 1663 [1923].

Versuche mit normaler und $\frac{1}{10}$ -n. Kupfersulfat-Lösung unternommen; die hinzugefügte Schwefelsäure war ebenfalls normal und $\frac{1}{10}$ -n.

Die Versuche haben ergeben, daß in einer $\frac{1}{10}$ -n. Kupfersulfat-Lösung die Gegenwart von Schwefelsäure die Ausscheidung des Kupfers völlig verhindert, wenn 2 ccm Schwefelsäure zugefügt wurden. Bei höherer Konzentration der Kupfersulfat-Lösung verhindern nicht einmal 5 ccm Schwefel-

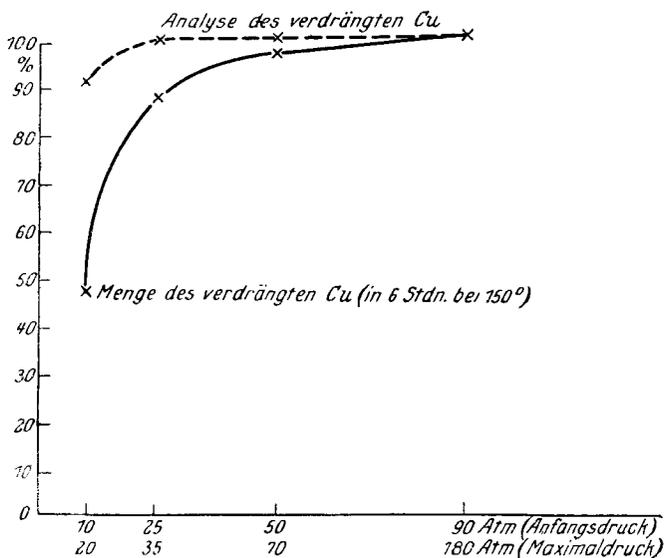


Fig. 4. Einfluß des Druckes

säure die Ausscheidung des Kupfers. Im allgemeinen erscheint die in geringer Menge (Figur 5) vorhandene Schwefelsäure als ein Faktor, der die Ausscheidung des metallischen Kupfers beschleunigt; zweifellos bedingt die Gegenwart von freier Schwefelsäure von Anfang an die Unmöglichkeit der ersten Phasen des Prozesses: die Ausscheidung des basischen Salzes und des Kupferoxyduls, welche auch tatsächlich nach Zugabe von Schwefelsäure bei unseren Versuchen vollständig ausblieb.

Die weitere Zugabe von Schwefelsäure verlangsamt die Ausscheidung des Kupfers, was in verd. Lösungen besonders augenfällig ist, da hier die Ausscheidung des Kupfers ganz aufhört.

Es ist denkbar, daß weitere Untersuchungen es uns ermöglichen werden, die gegenseitige Abhängigkeit der hier verlaufenden Prozesse der Hydrolyse und der Ausscheidung von metallischem Kupfer näher zu klären, oder aber die Grundlage zum Beweise der völligen Selbständigkeit dieser beiden Prozesse zu beschaffen.

Einfluß von Salzen auf die Ausscheidung des Kupfers: Da für die Ausfällung eines jeden Metalls besondere Temperatur- und Druckverhältnisse gegeben sind, konnte angenommen werden, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen verschiedener Metalle in der Lösung bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck nur ein einzelnes Metall

sich ausscheiden würde. Nun fallen aber infolge von Hydrolyse aus der Lösung basische Salze aus, und um dies zu verhindern, ist ein Zusatz von Schwefelsäure, wie die obigen Versuche gezeigt haben, nötig.

Bei Gegenwart von Nickel sehen wir eine völlige Ausfällung des Kupfers; es muß zwar vermerkt werden, daß die Analysen keinen so hohen Reinheitsgrad des ausgeschiedenen Kupfers (fast 100%) ergeben haben, wie es sehr häufig bei den Versuchen der Fall war, zu welchen Kupfersulfat allein verwendet wurde; jedoch ließ sich durch mikroskopische Untersuchung wiederum feststellen, daß wir es auch hier nur mit reinem Kupfer zu tun hatten.

Die weiteren Versuche wurden mit normalen Lösungen von Kupfervitriol in Gegenwart von Mohrschem Salz ausgeführt. Ohne Zusatz von Schwefelsäure geht die Ausscheidung des Kupfers sehr schlecht vor sich,

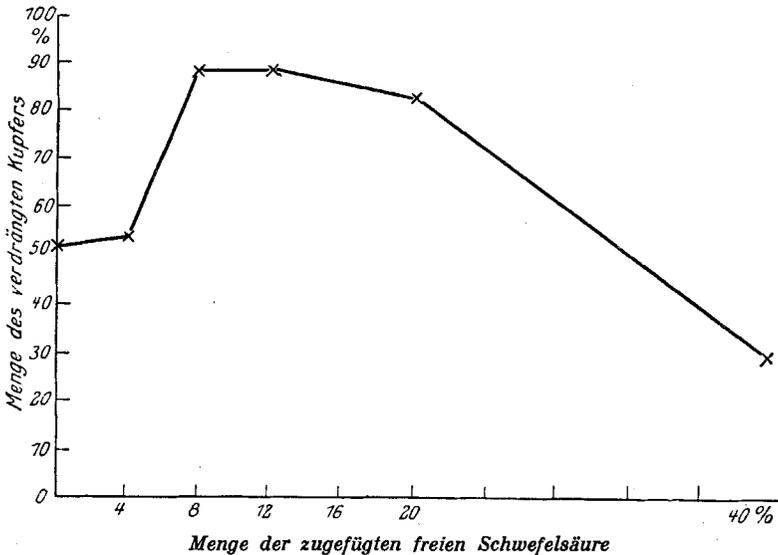


Fig. 5. Einfluß der freien H_2SO_4 (Temp.: 120—130°; Anfangsdruck 25 Atm.)

der Niederschlag enthält wahrscheinlich basisches Salz, in Wasser unlösliche gelbe Krystalle und Eisenhydroxyd. Ein Zusatz von Schwefelsäure bei entsprechender Versuchsdauer ändert das Endresultat. Unter gewissen Bedingungen scheidet sich nämlich das Kupfer in reinem Zustand aus, während das Eisen in Lösung bleibt. Die Versuche lehren, daß durch genügende Zugabe von Schwefelsäure eine vollständige Fällung des Kupfers erreicht werden kann, und daß hierzu die Menge der zugefügten Schwefelsäure der Menge des zum Kupfersalz zugegebenen Eisensalzes direkt proportional sein muß.

Die Versuche zeigen weiter, daß das Kupfer in reinem Zustande auch bei Gegenwart von Nickel- und Zink-Salzen ausgeschieden wird, wenn man nur eine geringe Menge Schwefelsäure zusetzt, um das Ausfällen basischer Eisensalze zu verhindern.

II. W. Ipatiew und A. Kisselew: Die Bildung von krystallinischen Oxyden aus den Verbindungen der Elemente der Eisengruppe (Chrom, Mangan, Eisen) durch Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen.

Es wurde die Einwirkung von Wasserstoff auf Chrom-, Mangan- und Eisen-Verbindungen untersucht und festgestellt, daß es bis 360° nicht gelingt, die Metalle als solche aus Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff zu verdrängen. Jedoch finden auch hier Reduktionsprozesse statt, und je nach den Versuchsbedingungen werden die entsprechenden niederen Metalloxyde in gut ausgebildeten Krystallformen gefällt. Auf diesem Wege gelang die Darstellung einiger in der Natur vorkommender Mineralien, deren künstliche Gewinnbarkeit bis jetzt nicht bekannt war. Neben den Metalloxyden fallen aus den Lösungen basische und komplexe Salze aus, was jedoch durch Zusatz der nötigen Menge Säure verhindert werden kann.

Die ersten Verdrängungsversuche wurden in Quarzröhren unternommen; letztere werden jedoch oberhalb 300° stark angegriffen, wobei im Niederschlag Silicate und einzelne Quarzkrystalle (in Form von Bergkrystall) auftreten. Aus diesem Grunde wurden fast alle späteren Versuche in goldenen, silbernen oder auch Platin-Röhrchen ausgeführt; diese Röhrchen wurden mit Kappen nicht hermetisch verschlossen und in einen Hochdruck-Apparat eingesetzt; in diesen wurde dann Wasserstoff eingepumpt und das Ganze im Thermostaten erhitzt.

Chrom-Verbindungen: Chromsäure und ihre Salze.

Die ersten Versuche bezogen sich auf die Einwirkung von Wasserstoff auf Chromsäure und deren Salze. Die Reduktion einer $2-n$. Lösung von Chromsäure (25 ccm einer $\frac{2}{1-n}$. Lösung von CrO_3) setzt bei ungefähr 240° ein und geht bei 12-stdg. Erhitzen unter einem Druck von 150—180 Atm. bei 300° zu Ende. Beim Abschluß des Versuches ist die Lösung farblos, am Boden des Rohres befindet sich ein schwerer, grau-violetter Niederschlag von schwach ausgebildeter, krystallinischer Struktur.

$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 61.2, H_2O 10.6. Gef. Cr 61.0, H_2O 10.5.

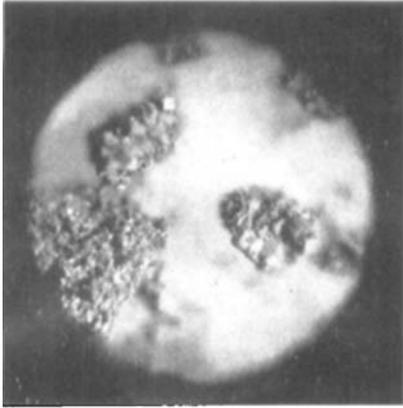
Gibt man zu einer $2-n$. Lösung von Chromsäure (25 ccm) eine sehr geringe Menge Schwefelsäure (4 ccm $\frac{1}{10-n}$. Lösung) hinzu und erhitzt 12 Stdn. in einem goldenen Röhrchen auf $300-325^{\circ}$, so erhält man gleichfalls das violettgraue, kompakte Pulver des Chromoxyd-Hydrats $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Wird dieselbe Reaktion unter den gleichen Bedingungen in einem Quarzröhrchen ausgeführt, so geht sie ebenfalls bis zu Ende, und man erhält einen krystallinischen Niederschlag von intensiv grüner Farbe, dessen Analyse wiederum zur Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ führt⁵⁾. Bei einigen Versuchen wurde dieses Chromoxyd-Monohydrat in prachtvoll ausgebildeten kubischen Krystallen (Figur I der Tafel) erhalten.

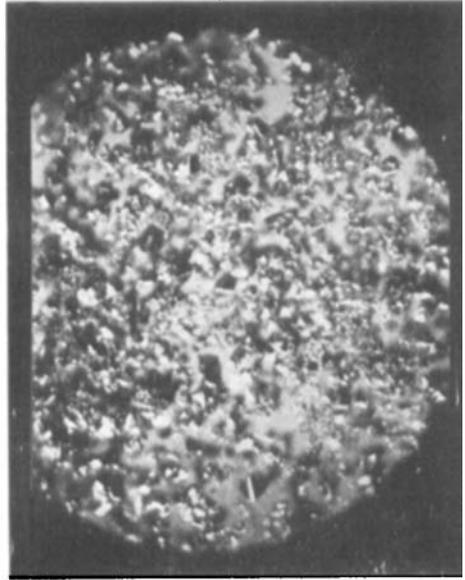
Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier ein Einfluß der Oberfläche auf den Gang der Krystallisation vor — eine physikalische Katalyse; anderenfalls müßte man die Ursache der besseren Krystallbildung in besonderen Prozessen suchen, die im Quarzrohr stattfinden.

⁵⁾ Die grünen Krystalle enthalten etwas Schwefelsäure, nämlich ungefähr 3%, was wahrscheinlich durch die Beimengung geringer Mengen eines Komplexsalzes, wie weiter unten ersichtlich ist, bedingt wird.

Tafel.



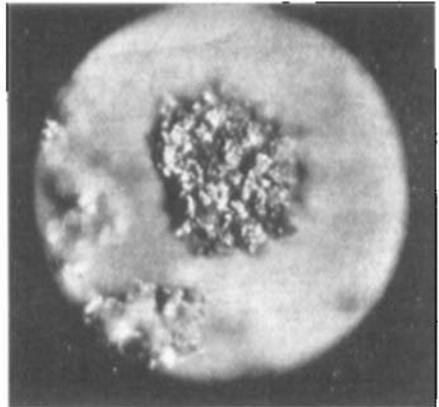
Figur I.



Figur II.



Figur III.



Figur IV.

Wenn man zur 2-n. Lösung von Chromsäure eine große Menge Schwefelsäure zugibt, nämlich auf 25 ccm Chromsäure 4 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$), und 12 Stdn. unter einem Druck von 180–200 Atm. auf 300° erhitzt, so erhält man zweierlei Krystalle: die einen von intensiv grüner Farbe — vermutlich Chromoxyd —, die anderen in Form von Pyramiden und Würfeln, die wahrscheinlich komplexe Verbindungen darstellen, wie man auf Grund ihrer Eigenschaften annehmen kann.

Nimmt man endlich eine 2-n. Lösung von Kaliumchromat, gibt dieselbe Menge Schwefelsäure hinzu und erhitzt ebenso lange unter demselben Wasserstoff-Druck auf die gleiche Temperatur, so erhält man kein grünes Chromoxyd, sondern es scheidet sich eine in Säuren unlösliche, krystallinische Verbindung ab; sie kann nur durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Lösung gebracht werden. Die Lösung im Rohr ist am Schluß der Reaktion farblos, ein Teil der Schwefelsäure wird manchmal zu Schwefelwasserstoff und Schwefel, der in Form eines Regulus erhalten wird, reduziert.

Die Analyse der erwähnten Verbindung führt zur Formel einer Komplexverbindung $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cr 31.69, SO_4 43.90, K 11.91. Gef. Cr 30.02, SO_4 42.19, K 10.7.

Weitere Versuche werden es ermöglichen, die Struktur dieser interessanten Substanz, sowie einer anderen, aus reiner, freier Chromsäure erhaltenen und der obigen sehr ähnlichen Verbindung aufzuklären.

Das erhaltene Produkt wurde Hrn. Prof. J. W. Wulf übergeben, der so freundlich war, es einer Röntgen-Untersuchung zu unterwerfen. Hierbei wurde von K. W. Wassiliew im röntgenotechnischen Laboratorium des Instituts für angewandte Mineralogie nach Debye-Scherrer ein Röntgenogramm aufgenommen, das mit absoluter Bestimmtheit auf die Krystallinität des Pulvers und auf seine krystallinische Homogenität hinwies.

Mangan-Verbindungen.

Die Einwirkung von Wasserstoff auf Mangan-Verbindungen wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei den Chrom-Verbindungen untersucht.

Kaliumpermanganat wird bei $250-300^{\circ}$ und 120–170 Atm. Druck durch Wasserstoff vollständig reduziert; man erhält eine farblose Lösung, und das ganze Mangan scheidet sich in Form von Hausmannit-Krystallen, $\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$, aus.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Produktes ergab:

$\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$. Ber. Mn 66.8. Gef. Mn 66.3, 66.1.

Mangannitrat scheidet bei 300° und 150 Atm. prachtvoll ausgebildete, würfelförmige Krystalle von schwarzer Farbe, gleichfalls Hausmannit-Hydrat, aus.

Die Analyse eines bei 180° getrockneten Produktes ergab:

Mn_3O_4 . Ber. Mn 72.1. Gef. Mn 72.0, 72.5.

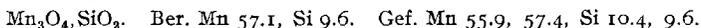
Die Analyse eines bei 120° getrockneten Produktes ergab:

$\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$. Ber. Mn 66.8. Gef. Mn 66.3, 65.5.

Die von uns festgestellte Bildung von Hausmannit, welcher das dreiwertige Mangan enthält, aus einem Salze des zweiwertigen Mangans weist auf die oxydierende Wirkung des Wassers auf Manganoxydul hin: 2MnO

+ H₂O \rightleftharpoons Mn₂O₃ + H₂ trotz der entgegengesetzten Wirkung des unter Druck befindlichen Wasserstoffes. Diese oxydierende Wirkung des Wassers werden wir auch in anderen Fällen bei den hier untersuchten Reaktionen antreffen.

Wird die Ausscheidung von Manganoxynen in einem Quarzrohr ausgeführt und zum Mangannitrat Salpetersäure zugefügt, so erhält man bei 325° und 200 Atm. Druck an Stelle von Hausmannit ein braunes, nadel-förmiges Mangansilicat:



Manganchlorid scheidet bei 380° und 350 Atm. Druck graue, an der Luft sich rasch oxydierende Krystalle von Manganoxydul-Hydrat, MnO, H₂O, ab.

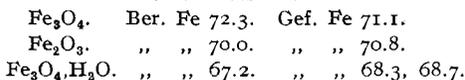
Mangansulfat liefert unter den gleichen Bedingungen einen weißen, bald dunkel werdenden Niederschlag von Mangansulfid.

Eisen-Verbindungen.

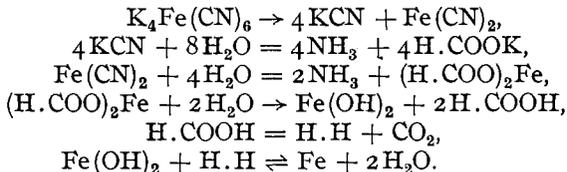
Eisennitrat: Je nach der Temperatur, dem Druck und der Dauer des Erhitzens findet eine Ausscheidung von Eisenoxyd bzw. eines Gemisches von Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd oder ausschließlich von krystallinischem magnetischem Eisenoxyduloxyd in Form gut entwickelter Oktaeder (Figur II der Tafel) statt.

Die Oxyde des Eisens scheiden sich mit Hydrat-Wasser aus. Daß sich unter ihnen Eisenoxyduloxyd befindet, wird durch die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Niederschläge, sowie dadurch bewiesen, daß sie Eisenoxydul enthalten.

Die Analysen der bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Oxyde ergaben:



Der Umstand, daß bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Eisensalze unter Druck kein metallisches Eisen erhalten wird, ist einigermaßen bemerkenswert, da ja die Oxyde des Eisens durch Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck bereits bei ungefähr 450° reduziert werden. In der Annahme, daß möglicherweise der Grund hierzu im Anion der Salpetersäure zu suchen sei, beschlossen wir, einen Versuch mit Kaliumferrocyanid auszuführen, dessen Zersetzung unter den gegebenen Bedingungen voraussichtlich nach folgenden Gleichungen verlaufen müßte:



Im Endergebnis mußten wir die Bildung von Eisenoxydul und bei der Zersetzung der Ameisensäure die Entwicklung von hochaktivem Wasserstoff, der das Eisenoxydul zu metallischem Eisen reduzieren könnte, erwarten. In der Tat verlief die Zersetzung nach den obigen Gleichungen: Wir erhielten (bei 350° und 200 Atm. Druck) in der Lösung Ammoniumcarbonat, Ameisensäure und eine geringe Menge von nicht zersetztem

Kaliumcyanid, während im Niederschlag das gesamte Eisen in Form von ausgezeichnet ausgebildeten, oktaedrischen Krystallen des Eisenoxyduloxyds vorhanden war; der Wasserstoff erwies sich als ammoniak-haltig.

Fe_2O_4 . Ber. Fe 72.3. Gef. Fe 72.3, 72.1, 72.2, 72.1.

Dieses Resultat zeugt von der oxydierenden Wirkung des Wassers auf das Eisenoxydul, welches es in Eisenoxyd verwandelt, wobei sich der Prozeß jedoch auf die Bildung von Oxyduloxyd beschränkt.

Kaliumferricyanid, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, gibt genau das gleiche Resultat; folglich haben wir es hier mit einem Reduktions-Vorgang und einem Übergang des dreiwertigen Eisens in das zweiwertige zu tun.

Eisenchlorid, FeCl_3 , wird durch Wasserstoff bei 350° zu Eisenchlorür, FeCl_2 , reduziert; im Niederschlag erhält man eine weiße, sich rasch oxydierende, krystallinische Masse.

Eisenacetat: Eine Lösung von Eisenacetat wird durch Wasserstoff bei 350° nicht verändert; bei einem anderen Versuch, zu welchem Wassergas benutzt wurde, schied sich das Eisen bei $350\text{--}360^\circ$ und 330 Atm. Druck in Form von Fe_3O_4 aus, während Essigsäure in Lösung verblieb.

Ferrosulfat, FeSO_4 , scheidet bei der Einwirkung von Wasserstoff bei 330° und 200 Atm. Druck einen aus Ferrosulfid und mikrokrystallinischem Eisenoxyduloxyd bestehenden Niederschlag ab. Bei 350° und 260 Atm. Druck wird nur krystallinisches Ferrosulfid abgeschieden.

III. W. Ipatiew und N. Kondyrew: Die Verdrängung von Metallen der Eisengruppe aus Lösungen ihrer organischen Salze und ihrer Cyan-Verbindungen durch Wasserstoff unter Druck.

Die in der voranstehend beschriebenen Versuchsreihe bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumferrocyanid beobachtete oxydierende Wirkung des Wassers veranlaßte uns, die Einwirkung von Wasserstoff auf die Formiate der Metalle der Eisengruppe, sowie auf deren Cyanide zu erforschen.

Im Jahre 1882 hat der französische Chemiker Riban⁶⁾ Versuche über die Zersetzung verschiedener Salze in zugeschmolzenen Glasröhren bei längerem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100° und 171° veröffentlicht, bei welchen die Röhren vor Beginn des Erhitzens sorgfältig evakuiert wurden. Bei diesen Versuchen zersetzten sich die Eisenformiate unter Bildung von Eisenoxyduloxyd; Nickelsalze lieferten wasserfreies Nickeloxyd und zum Teil metallisches Nickel, das durch einen Magneten ausgezogen werden konnte. Die Bildung von metallischem Nickel bei der Zersetzung von Nickelformiat bei den Versuchen von Riban kann nunmehr auf Grund unserer Versuche leicht durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Salz unter Druck erklärt werden; die Bildung des Wasserstoffs ist hier einer Zersetzung der durch Hydrolyse des Formiates in Freiheit gesetzten Ameisensäure zuzuschreiben, nach der Gleichung: $\text{H.COOH} = \text{CO}_2 + \text{H.H}$; die Analyse des im Rohr verbleibenden Gases bestätigte diese Erklärung vollauf.

Die Reduktion des Nickelformiates unter Bildung von metallischem Nickel geht nach unseren Versuchen ziemlich leicht vor sich; schon bei 200° und annähernd 90 Atm. Wasserstoff-Druck findet völlige Abscheidung des Nickels aus einer normalen Lösung in krystallinischem Zustande am

⁶⁾ Riban, Bl. [2] 38, 108, 156 [1882].

Boden des Rohres statt. Es ist interessant, daß die Reduktions-Versuche mit Nickelformiat, die bei höheren Temperaturen und stärkerem Druck als oben angegeben ausgeführt wurden, nämlich bei 300° und 180 Atm., wobei man ebenfalls die Ausscheidung von metallischem Nickel erwarten könnte, zur Bildung von Nickeloxydul führten; wahrscheinlich setzt bei dieser Temperatur gleichzeitig schon die oxydierende Wirkung des Wassers ein.

Bei den Versuchen mit Nickelcyaniden fiel bei 150–160° und 80 Atm. Druck ein krystallinisches, schwarzgraues, metallglänzendes Pulver aus, das aus reinem Nickeloxydul, NiO, bestand.

Dies ist der erste Fall, daß Nickeloxydul in wasserfreiem und krystallinischem Zustande isoliert wurde. Sehr interessant ist auch der Umstand, daß die Ausscheidung des metallischen Nickels aus Cyaniden und Formiaten bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet, als bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelnitrate, -chloride und -acetate⁷⁾.

Ferrocyanide liefern bei 250° und 135 Atm. Druck das schwarze krystallinische Eisenoxyduloxyd; bei allen unseren Versuchen entsprach der Gehalt dieser Verbindung an Eisenoxyd und Eisenoxydul genau dem Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 2,2$, d. h. der Formel Fe_3O_4 .

Bei den Versuchen mit Eisenformiaten und -acetaten war die Menge des Eisenoxys stets größer als für das Oxyduloxyd erforderlich wäre. Eisenrhodanide lieferten meist Gemische von Eisensulfid und Eisenoxyd; die Untersuchung dieser Reaktion ist noch nicht abgeschlossen.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Doppelsalz $\text{KMn}(\text{CN})_3$ bei 250° und 120 Atm. Druck erhält man kein Manganoxyd, sondern Mangan-carbonat, und zwar in Form von ausgezeichnet entwickelten, rhomboedrischen, dunkelrosafarbenen Krystallen.

MnCO_3 . Ber. Mn 47.78. Gef. Mn 47.48.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoff bei hoher Temperatur auf Mangannitrate im Quarzrohr wurde bereits die Bildung eines krystallinischen Mangansilicates erwähnt. Die gleiche Beobachtung wurde bei einem Versuch mit Zinknitrat gemacht, das in ein unpoliertes Quarzrohr eingetragen wurde. In diesem Falle tritt das aus der Lösung ausgeschiedene Zinkoxyd in Verbindung mit der Kieselsäure und bildet eine der Zusammensetzung $\text{ZnSiO}_3, 3\text{ZnO}$ genau entsprechende Verbindung; sie setzt sich an den Wänden des Rohres in prachtvoll ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen ab (Figur III der Tafel). Diese Versuche zeigen, daß das beschriebene Arbeitsverfahren die Möglichkeit gibt, eine sehr große Anzahl von krystallinischen Silicaten darzustellen.

Unsere vorläufigen Versuche bestätigen diese Annahme vollauf. In der Tat, wenn man Wasserstoff⁸⁾ unter hohem Druck und bei hoher Temperatur in einem silbernen Röhrchen auf den amorphen Niederschlag einwirken läßt, der bei der Einwirkung von löslichem Wasserglas auf Zinkacetat entsteht, so erhält man unter den genannten Bedingungen prachtvoll ausgebildete, nadelförmige Krystalle von derselben Zusammensetzung $\text{ZnSiO}_3, 3\text{ZnO}$. Diese Untersuchungen werden mit verschiedenen Salzen fortgesetzt.

⁷⁾ W. Ipatiew, *Ж.* 43, 1746 [1911].

⁸⁾ Wahrscheinlich kann der Wasserstoff hier auch durch ein neutrales Gas ersetzt werden.

IV. W. Ipatiew und W. Nikolajew: Die Verdrängung von Phosphor, Arsen und Antimon aus den Lösungen ihrer Verbindungen durch Wasserstoff bei hoher Temperatur und unter Druck.

Frühere Versuche⁹⁾ über die Einwirkung von Wasserstoff unter Druck auf freie Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure) haben gezeigt, daß der Wasserstoff auf diese Säuren je nach den Versuchs-Bedingungen reduzierend wirkt. So wird die Salpetersäure bis zu Ammoniak reduziert, die Schwefelsäure bis zu Schwefelwasserstoff, manchmal jedoch unter Ausscheidung von Schwefel. Es war nun interessant, diese Reaktion auch bei einem Element der V. Gruppe des Periodischen Systems zu untersuchen.

Phosphorsäure: Bei der Einwirkung von Wasserstoff bei 350—360° unter Druck auf eine Normallösung freier Phosphorsäure wird Phosphor auch bei langem Erhitzen nicht ausgeschieden; ebenso verhält sich der Wasserstoff gegenüber dem Natriumphosphat. Es wurde dann von uns untersucht, wie sich die Phosphate der Schwermetalle gegen Wasserstoff verhalten und hierzu in erster Reihe das Ferriphosphat gewählt.

Obgleich die bisherigen Versuche noch nicht ausreichen, um alle hier verlaufenden Prozesse aufzuklären, sind ihre Ergebnisse doch von bedeutendem und nicht nur von chemischem Interesse, denn sie werfen einiges Licht auf die Genesis gewisser Mineralien, die im Erdinnern entstehen.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Ferriphosphat unter Druck entsteht eine ganze Reihe von Salzen des Typus $\text{Fe}_n^{\text{III}} \text{Fe}_m^{\text{II}} \text{PO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, in denen man den Gehalt an zwei- und dreiwertigem Eisen nach Belieben dadurch variieren kann, daß man die für ihre Bildung günstigen Bedingungen, d. h. Temperatur und Druck, verschieden wählt. Es findet also im Salz-molekül die Reduktion des Ferri-Eisens zum Ferro-Eisen statt, und die entstehenden Salze scheiden sich aus der Lösung in prachtvollen Krystallen aus, wobei sie, je nach dem Gehalt an Eisenoxydul, verschiedenartig (grün, blau, schwarz) gefärbt sind. Diese verschiedenen Eisensalze der Phosphorsäure stellen nichts anderes als künstlich hergestellte Mineralien, sog. Vivianite, dar. Sie verändern sich nicht beim Aufbewahren an der Luft und behalten ihre Farbe.

Trägt man auf der Abszissen-Achse die Werte von dem Produkt aus Temperatur und Druck ein, bei denen die gegebene Reaktion der Vivianit-Bildung verlief, und auf der Ordinaten-Achse den Prozentgehalt der jeweils

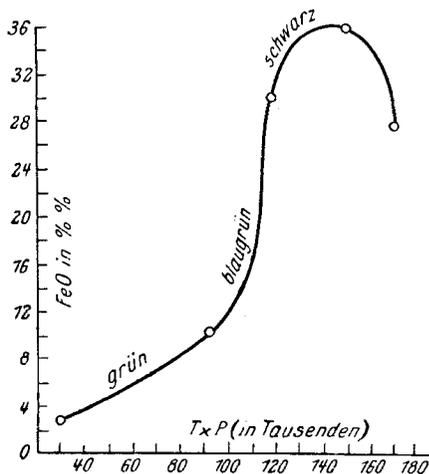


Fig. 6.

⁹⁾ Ipatiew und Starynkewitsch, *Ж.* **46**, 172 [1914].

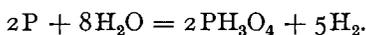
erhaltenen Verbindung an Eisenoxydul, so kann man die dabei resultierende Kurve in Abschnitte teilen, denen die verschiedenen Vivianite von bestimmten Eigenschaften und Zusammensetzungen entsprechen.

Bei den Versuchen mit Bleiphosphat, PbHPO_4 , bei Temperaturen zwischen 360° und 399° und unter Drucken zwischen 220 und 298 Atm. beobachteten wir die Reduktion zu Bleiphosphit, PbHPO_3 , wobei unter den Drucken von 250–298 Atm. in der Lösung freie unterphosphorige Säure, H_3PO_2 , und kolloidales orangefarbenes Bleioxyd auftreten.

Beim Ersatz von Wasserstoff durch Wassergas bildet sich bei 400° unter 416 Atm. eine bedeutende Menge Phosphorwasserstoff, PH_3 , und unterphosphorige Säure (ungefähr 0.3 g auf 1.5 g Ausgangsmaterial). Bei längerer Einwirkung von Wasserstoff auf Bleiphosphit, PbHPO_3 (3 Tage bei 280° unter 180 Atm.), findet Ausscheidung von metallischem Blei statt (in der Lösung tritt freie Phosphorsäure auf).

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Bleisalz der unterphosphorigen Säure bei 283° unter 299 Atm. wird neben der Bildung von freier phosphoriger Säure und Bleioxyd die Abscheidung von schwarzem metallischem Phosphor (Figur IV der Tafel) beobachtet. Ursprünglich nahmen wir an, es werde sich der rote Phosphor bilden, jedoch zeigten die späteren Versuche, daß die Abscheidung von rotem Phosphor unter den gegebenen Bedingungen unmöglich ist, da er eine allotropische Veränderung zu einer metallisch-krystallinischen Modifikation erleidet.

Die weiteren Versuchsergebnisse gestatten folgende Schlußfolgerungen bezüglich dieser interessanten Reaktion zu ziehen: Der schwarze krystallinische Phosphor bildet sich nämlich in bedeutenden Mengen, wenn man auf den käuflichen amorphen roten Phosphor bei ungefähr 300° unter einem Druck von 150–200 Atm. Wasser einwirken läßt. Die Ausbeute an schwarzem Phosphor ist verschieden je nach den Reaktions-Bedingungen, die gegenwärtig näher untersucht werden. Es wird dabei bei längerer Einwirkung von Wasser unter Druck der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert:



Ohne Beteiligung von Wasser wird kein schwarzer Phosphor erhalten; läßt man bei 220° unter 98 Atm. Wasserstoff auf trocknen roten Phosphor einwirken, so verwandelt sich die Hälfte des Phosphors in PH_3 , und der Rest bleibt als unveränderter roter Phosphor zurück. Jedoch erhält man schon bei 216° unter 100 Atm., d. h. unter fast denselben Bedingungen, in Gegenwart von Wasser außer Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure noch ein Gemisch von rotem mit schwarzem krystallinischem Phosphor. Bei 350° unter 89 Atm. beobachtet man nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen bis zu 2% schwarzen Phosphors, während der rote Phosphor völlig verschwunden ist.

Folglich sind zur Darstellung des schwarzen krystallinischen Phosphors eine Temperatur von nicht unter 200° und ein Druck von 90 Atm. erforderlich. Der erhaltene schwarze krystallinische Phosphor besitzt eine hohe Entflammungs-Temperatur; sein spez. Gew. ist 3.08 (der zur Reaktion verwendete rote Phosphor hatte das spez. Gew. 2.10).

Setzt man den Druck auf 50 Atm. herab, so geht der rote Phosphor nicht in die schwarze Modifikation über, sondern man erhält in diesem Falle nur PH_3 und PH_3O_4 .

Die Oxydation des roten Phosphors durch Wasser geht unter dem Druck von Wasserdampf, in Abwesenheit von Wasserstoff-Gas, schon bei 250° und 48 Atm. vor sich, wobei die Reaktion bis zu Ende verläuft und der Phosphor ganz verschwindet.

Der gelbe Phosphor wird durch Wasser ebenfalls zu Phosphorsäure oxydiert, und nebenbei entsteht eine geringe Menge schwarzen metallischen Phosphors.

Arsen-Verbindungen: Bei einer kurzdauernden Einwirkung von Wasserstoff auf amorphes Ferriarseniat bei 355° unter 200—260 Atm. bildet sich ein grünes krystallinisches Pulver des Minerals Skorodit, $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{10}$.

Es sei hier ganz allgemein bemerkt, daß der Druck als ein zur Krystallbildung günstiger Faktor zu bewerten ist.

Eine längere Dauer der Einwirkung von Wasserstoff auf Ferriarseniat führt zur Bildung des schwarzen prismatischen Ferriarsenits, bei noch längerer Dauer (48 Stdn.) werden Arsenwasserstoff, Ferroarsenit und eine bedeutende Menge metallischen Arsens gebildet; in der Lösung befindet sich arsenige Säure.

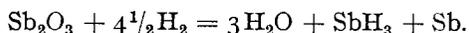
Wird dagegen Ferriarsenit der Einwirkung von Wasserstoff bei 370° unter einem Druck von 220—270 Atm. während 24 Stdn. ausgesetzt, so beobachtet man die Abscheidung von kolloidalem Eisenoxyd und Ferriarsenid, $\text{Fe}_n^{\text{III}}\text{As}_m$ und in der Lösung findet sich wieder arsenige Säure.

Kupferarseniat liefert bei 364° und 260 Atm. bei 11—12-stdg. Einwirkung von Wasserstoff Kupfer-Krystalle, grüne Krystalle von Kupferarsenit und das Mineral Domeit, Cu_3As ; außerdem bildet sich Arsenwasserstoff, und in der Lösung bleibt arsenige Säure.

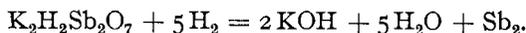
Metallisches Arsen (1 g auf 25 ccm Wasser) blieb beim Erhitzen über 340° unter einem Wasserstoff-Druck von 180 Atm. fast unverändert; es wurde nur die Bildung einer geringen Menge Arsenwasserstoff beobachtet, während die Lösung Arsensäure (1—5%) enthielt.

Antimon-Verbindungen: Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Antimonsulfat bei 350° und 250 Atm. Druck wurden schöne, große, schwarze, nadelförmige Krystalle des Antimonglanzes, Sb_2S_3 , gebildet.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff und Wasser auf Antimonoxyd findet in bedeutender Menge die Bildung von Antimonwasserstoff und eines grauschwarzen, krystallinischen Pulvers statt, das aus metallischem Antimon bestand:



Bei der 48-stdg. Einwirkung von Wasserstoff auf saures Kaliumpyroantimoniat bei 330° unter 200 Atm. findet Verdrängung des Antimons statt, das sich krystallinisch als Metall abscheidet; in der Lösung befindet sich Kaliumhydroxyd:



Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche über die Verdrängung verschiedener Elemente der V. Gruppe aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff untereinander, so findet man, daß das Antimon am leichtesten

¹⁰⁾ In verschiedenen Mineralogie-Werken findet sich die Formel $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

und der Phosphor am schwierigsten sich ausscheidet, während das Arsen die Mittelstellung einnimmt.

Das Studium der Wirkung von Wasserstoff und Wasser in Salzlösungen unter Druck bietet, wie unsere Versuche zeigen, ein hohes Interesse, da es ganz neue Wege zur Erforschung von chemischen Prozessen in wäßrigen Lösungen eröffnet; andererseits führt die Untersuchung dieser Erscheinungen zur Synthese von natürlichen Mineralien nach einer speziellen Methode, die in vielen Fällen über die Entstehung dieser Mineralien im Erdinnern Aufklärung schaffen kann.

2. Dezember 1925.

**230. László Zechmeister und Vera Vrabély:
Notiz über Ajkait (ein organisches Mineral aus Ungarn).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn¹⁾].

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

In den Braunkohlen-Schichten bei Ajka (Oberkreide, Gosau-Formation) kommen Einschlüsse eines fossilen Harzes vor, die früher für Bernstein gehalten wurden und über die lediglich eine kurze Notiz von Hlasiwetz aus dem Jahre 1871 vorliegt²⁾. Über das nur spärlich gefundene, interessante Mineral, das zweifellos pflanzlichen Ursprungs ist, aber von Trümmern von Süßwasser-Muscheln in der Kohle begleitet wird, seien folgende Angaben gemacht.

Ajkait bildet amorphe, dem Kolophonium ähnliche, durchscheinende Stücke von Mohn- bis Nußgröße und von blaßgelber bis rötlich-dunkelbrauner Farbe. Gepulvert ist es fast farblos. Beim Reiben wird das Harz negativ elektrisch. Spez. Gew.₂₀ = 1.05—1.06. Härte 2½ (Mohssche Skala). $n_D^{18} = 1.5412$. In dünnem Schliff ist schwache Doppelbrechung wahrnehmbar³⁾.

Diese Daten weichen nicht wesentlich von den Konstanten des Bernsteins ab. Hingegen gehört Ajkait zu den schwererlöslichen Harzen: heißer absol. Alkohol oder Äther nimmt nur 0.4% auf, also weit weniger, als von Bernstein. Mit Schwefelkohlenstoff lassen sich 0.8%, mit Pyridin oder Chloroform etwas über 4% extrahieren. Epichlorhydrin ist ohne Einwirkung. Cajeputöl löst sehr langsam, aber vollständig; die Löslichkeit in dem Öle erinnert an das Verhalten des Kopals, nicht des Bernsteins.

Die Chloroform-Lösung dreht schwach nach rechts: $[\alpha]_D^{18} = +2$ bis 3^0 .

Zusammensetzung: Das Harz gab im Vakuum ½% Feuchtigkeit ab und lieferte dann folgende Zahlen:

a) Hellgelbes Ajkait. 0.1994, 0.2317, 0.2152 g Sbst.: 0.5880, 0.6831, 0.6339 g CO₂, 0.1960, 0.2288, 0.2107 g H₂O. — 0.2254, 0.2432, 0.1899 g Sbst.: 0.0235, 0.0238, 0.0207 g BaSO₄ (Carius).

b) Dunkel-rotbraunes Ajkait. 0.1341, 0.1372 g Sbst.: 0.3888, 0.3971 g CO₂, 0.1198, 0.1199 g H₂O. — 0.1615, 0.1769 g Sbst.: 0.0181, 0.0184 g BaSO₄.

Gef. a) C 80.42, 80.40, 80.33, H 11.00, 11.05, 10.96, S 1.43, 1.34, 1.50.

„ b) „ 79.07, 78.94, „ 10.00, 9.78, „ 1.54, 1.43.

¹⁾ Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. der Ungar. Akademie der Wissenschaften, am 17. Mai 1926. Das Ausgangsmaterial verdanken wir Hrn. Museums-Direktor K. Zimányi, sowie der Bergwerks-Leitung in Ajka.

²⁾ Verhandl. K. K. geolog. Reichsanst. 5, 191 [1871].

³⁾ Die beiden letzteren Zahlen wurden von Frl. Dr. M. Vendl ermittelt.