

basische Säuren) an; von diesem Öl wurde die Säure durch Abpressen auf einer Tonplatte befreit. Diese Roh-Säure wog ungefähr 8 g (21% Ausbeute); sie wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert.

Titration der Säure: 0.1608 g Sbst. verbrauchten 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali-Lösung, also Mol.-Gew. 134 (theoret. 132).

0.2351 g Sbst.: 0.3948 g CO_2 , 0.1264 g H_2O . — 0.1836 g Sbst.: 0.3083 g CO_2 , 0.0995 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.45, H 6.07. Gef. C 45.80, 45.80, H 6.02, 5.99.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Ipatiew für seine wertvollen Ratschläge und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

353. W. Ipatiew: Verdrängung der Metalle bzw. ihrer Oxyde aus Lösungen durch Wasserstoff unter Druck.

W. Ipatiew und B. Muromzew: Ausscheidung krystallinischer Hydroxyde des Aluminiums und Chroms aus Lösungen ihrer Salze bei hoher Temperatur unter hohem Druck.

(Eingegangen am 15. Juni 1927; vorgetragen im Rahmen der Russischen Naturforscher-Week in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. Juni 1927.)

In einer Reihe früherer Arbeiten über die Verdrängung der Metalle und ihrer Oxyde aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter hohem Druck war es gelungen, die Oxyde einiger Metalle in Krystallen zu erhalten, die meist mit den natürlichen Mineralien identisch waren. Ließ man dagegen Wasserstoff bei hoher Temperatur und unter hohem Druck auf Aluminiumsalze einwirken, so gelang es nicht, das Oxyd bzw. Hydroxyd krystallinisch zu erhalten, sondern es schied sich fast immer amorphes Hydroxyd ab.

Die letzten, von W. Ipatiew gemeinsam mit W. Ipatiew jun.¹⁾ ausgeführten Untersuchungen über die Reduktion des Kupferacetats und -formiats durch Wasserstoff unter Druck haben indessen gezeigt, daß die Krystallisation vielfach durch die Gegenwart von Wasserstoff-Ionen begünstigt wird, und diese Tatsache brachte uns auf den Gedanken, die Verdrängung von Oxyden unter Druck in stark sauren Lösungen statt in neutralen, wie es bisher geschah, vorzunehmen. Unsere Vermutungen bestätigten sich, und wir sind nunmehr in der Lage, unabhängig von den Versuchsbedingungen, mit Sicherheit krystallinische Aluminium- und Chromhydroxyde, und zwar stets von der gleichen Zusammensetzung, $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$, darzustellen. Bekanntlich können Hydrate der Tonerde und des Chromoxyds verschiedene Zusammensetzung haben, insbesondere zeichnen sich die letzteren durch Mannigfaltigkeit aus, und es besteht die Annahme, daß zwischen 15° und 280° keine bestimmten Chromhydroxyde existieren, sondern daß ihr Wasser-Gehalt durch Temperatur, Druck und andere Bedingungen bestimmt wird.

Zur Darstellung der Metalloxyde gingen wir von den Nitraten aus, da in diesem Falle am wenigsten die Bildung von Nebenprodukten, welche die

¹⁾ vergl. die auf S. 1982 folgende Abhandlung.

Reaktion unübersichtlich machen würden, zu befürchten war. Eine Lösung des betr. Salzes von bestimmter Konzentration mit bestimmter Menge freier Salpetersäure wurde in ein goldenes Röhrchen (bei einigen Versuchen, bei denen die Temperatur 330° nicht überstieg, in ein Quarzröhrchen) eingefüllt, dieses in den Patiewschen Hochdruck-Apparat eingesetzt und dann Wasserstoff, manchmal auch Luft, eingepumpt. Die Temperatur schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 320° und 360° , der Druck zwischen 200 und 370 Atm., die Reaktionsdauer zwischen 12 und 24 Stdn., wobei jedoch die völlige Ausscheidung bereits nach 12 Stdn. beendet war. Anwendung niedrigeren Druckes führte zu negativen Resultaten, da wir dann amorphe Hydroxyde erhielten.

Beschreibung der Versuche.

Aluminiumhydroxyd.

Für die Versuche wurden je 50 ccm einer wäßrigen Lösung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 4–20 Gew.-Proz. Salz und 10–20 Proz. freier Salpetersäure verwendet; die Variierung der Konzentration in den angegebenen Grenzen blieb ohne Einfluß auf das Resultat. Wird zur Druck-Erzeugung Wasserstoff verwendet, so wird die gesamte Salpetersäure fast ausschließlich zu Stickstoff reduziert und nur ein sehr geringes Quantum Ammoniak gefunden. Das in diesem Falle erhaltene Aluminiumhydroxyd stellt einen krystallinischen Niederschlag dar, wobei die Größe der einzelnen Krystalle bei den verschiedenen Versuchen verschieden ist. In einigen Fällen wurden große, durchsichtige, prismatische, rhomboedrische, zu Drusen verwachsene oder einzeln auftretende Krystalle erhalten, die doppelte Lichtbrechung zeigten. Die Krystalle sind so hart, daß sie beim Zerreiben den Achat-Mörser leicht anritzen. Sie sind auch bei langem Kochen in Säuren nicht löslich. Beim Glühen geben sie Wasser ab, ohne ihre Form zu ändern.

Um zu prüfen, ob die Ausscheidung des krystallinischen Aluminiumhydroxyds als Resultat einer Reduktion der Salpetersäure zu bewerten ist, ersetzten wir den Wasserstoff durch Luft; das Resultat blieb aber das gleiche, nur waren die Krystalle kleiner. Mit gleichem Erfolg wurde ein Aluminiumhydroxyd aus einer Aluminiumacetat-Lösung in Gegenwart freier Essigsäure in ebensolchen Krystallen erhalten. Dagegen erzielten wir ein schlechteres Resultat, als wir eine neutrale Lösung des Aluminiumnitrates verwendeten und die Reaktion in Gegenwart von Luft durchführten. Da in diesem Fall die Reduktion der Salpetersäure ausblieb, hätte die dauernd in der Lösung enthaltene Säure die Krystallisation des sich ausscheidenden Aluminiumoxyds wiederum begünstigen können; in Wirklichkeit erhielten wir aber einen Niederschlag mit kaum sichtbaren Anfängen einer Krystallbildung.

In zwei Proben des ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyds wurde der Wasser-Gehalt bestimmt: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 15. Gef. H_2O 14.73, 15.13.

Wir finden also im ausgeschiedenen krystallinischen Aluminiumhydroxyd alle Eigenschaften des natürlichen Minerals Diaspor.

Chromhydroxyd.

Die Versuche wurden mit wäßrigen Lösungen von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ in Gegenwart freier Salpetersäure von gleicher Konzentration wie bei den Versuchen mit Aluminium durchgeführt. Wenn wir unter den obenerwähnten Bedingungen

Wasserstoff verwendeten, erhielten wir das Chromhydroxyd in Krystallen, die den beschriebenen Aluminiumhydroxyd-Krystallen sehr ähnlich waren: ebensolche Prismen, einzeln oder zu Rosetten verwachsen, die auf das polarisierte Licht wirkten; unlöslich in Säuren, sogar in Königswasser. Die Größe der Krystalle hängt auch hier von einigen, noch nicht definierbaren Bedingungen ab. Bei unseren ersten Versuchen erhielten wir größere Krystalle als bei den späteren Versuchen; dabei waren sie von bläulicher Farbe, während sie bei anderen Versuchen kleiner und von schmutzig-violetter Farbe erschienen. Die Zusammensetzung aller Krystalle war aber die gleiche, wie die Analysen gezeigt haben. Diese Krystalle verlieren beim Glühen Wasser, behalten hierbei die frühere Form, nehmen aber eine grüne Farbe an.

Analyse zweier, aus verschiedenen Versuchen stammender Proben:

$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 10,5. Gef. H_2O 11,40, 10,56.

In der Natur kommt ein Mineral dieser Zusammensetzung als Chromocker (*ocre chromé*) vor, mit dem unser Präparat große Ähnlichkeit besitzt.

Wenn an Stelle des Wasserstoffs Luft verwendet wird, so erhält man auch hier kleinere Krystalle des Chromhydroxyds, jedoch ist die Fällung nicht quantitativ, und ein Teil des Chromoxyds wird in diesem Falle zu Chromsäure oxydiert: die Lösung ist gelb und gibt alle Reaktionen der Chromsäure.

Bei einem Versuche erhielten wir neben den Krystallen des Chromhydroxyds in sehr geringer Menge ausgezeichnet ausgebildete, schon mit unbewaffnetem Auge sichtbare Krystalle: Lange Nadeln mit Metallschimmer, manchmal dunkelrot in durchscheinendem Licht. Diese sind in Wasser nicht löslich, lösen sich aber in Säuren mit gelber Farbe, wobei die Lösung alle charakteristischen Reaktionen der Chromsäure aufweist. Leider war die Menge dieser Krystalle so gering, daß es bis jetzt nicht möglich war, ihre Natur und ihre Entstehungs-Bedingungen aufzuklären.

354. W. Ipatiew und W. Ipatiew jun.: Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen auf die Verdrängung des Kupfers aus Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Juli 1927.)

Schon bei früheren Arbeiten wurde bemerkt, daß, wenn man zu neutralen Salzlösungen gewisse Mengen Säure hinzugibt, dadurch die Verdrängung des Metalls aus der Lösung durch Einwirkung des Wasserstoffes unter Druck begünstigt wird. In der vorliegenden Arbeit wurde nun der Einfluß der Konzentration der Wasserstoff-Ionen unter verschiedenen Bedingungen der Reaktion, nämlich wenn das Metalloxyd oder das reduzierte Oxyd oder endlich das Metall selbst ausgeschieden wird, quantitativ untersucht.

Zuerst wurden Kupferformiat und -acetat verwendet, weil die Ameisensäure und die Essigsäure schwach dissoziiert sind und es dadurch ermöglichen, in den Lösungen ihrer Salze leicht beliebige Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen zu schaffen. Es sei hier vermerkt, daß, wie die Versuche gelehrt haben, bei gewissen Temperaturen und unter bestimmten Drucken bei den beiden genannten Säuren ein Zerfall ihrer Anionen unter Bildung von Wasserstoff stattfindet und dieser auf die Salzlösung einwirkt, indem er Kupferoxydul oder metallisches Kupfer zur Abscheidung bringt.