

98. W. Ipatiew: Verdrängung der Metalle bzw. ihrer Oxyde aus Lösungen durch Wasserstoff unter Druck. — W. Ipatiew jun.: Verdrängung von Blei bzw. seinen Oxyden. Krystallinische Modifikationen des Bleioxyds.

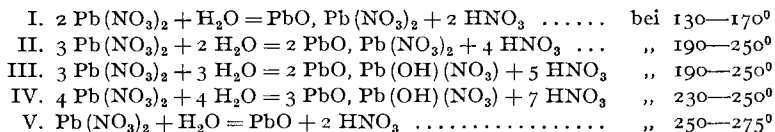
[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 12. Januar 1928.)

In früheren Arbeiten habe ich gezeigt, daß aus Lösungen der Salze von Metallen, wie Zink, Cadmium, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Zinn, Kupfer, Silber, Antimon, durch Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen basische Salze, Oxyde und Metalle ausgefällt werden, und zwar scheiden sich alle diese in gut ausgebildeten Krystallen ab. Aus denselben Arbeiten geht hervor, daß Wasserstoff unter Druck aus Lösungen von Kupfersalzen metallisches Kupfer in krystallinischer Form ausfällt¹⁾. Unter gewissen Bedingungen jedoch bilden sich nebenbei Kupferoxydul und basische Salze. In späteren Arbeiten konnte aufgeklärt werden, weshalb bisweilen Kupferoxyd, bisweilen aber basische Salze ausfallen. Es erwies sich, daß nur bei einer bestimmten Konzentration der Wasserstoff-Ionen aus einer Lösung von Kupfersalzen unter bestimmtem Wasserstoffdruck das Kupfer metallisch-krystallinisch ausfällt, bei geringeren Konzentrationen entstehen Oxyd, Oxydul und basische Salze. Zur Herstellung einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration mußte Säure zugefügt werden, die den Grad der Hydrolyse verringerte.

Bekanntlich bildet das Blei viele basische Salze, da seine Neigung zur Hydrolyse groß ist. Deshalb war es interessant, die Hydrolyse des Bleinitrats unter Wasserstoff-Druck zu verfolgen, und ferner, aufzuklären, wie die Reaktion bei Vergrößerung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration verläuft.

Diese Reaktion beginnt bei 130—150°, und bei etwa 250—300° entsteht eine ganze Reihe von basischen Salzen. Je höher die Temperatur und je größer der Druck, desto basischer sind die erhaltenen Niederschläge, d. h. desto mehr PbO enthalten sie; bei 270—300° und einem bestimmten Druck gewinnt man lediglich ein krystallinisches Bleioxyd. Bei noch höherer Temperatur wird metallisches Blei erhalten. Der Verlauf dieser Reaktion, die sich im Goldrohr vollzieht, ist annähernd folgender:



Wie man aus diesem Schema ersieht, erscheinen als Reaktionsprodukte basische Bleinitrate und Salpetersäure. In der Literatur sind zahlreiche basische Bleinitrate und ihre Bildungsweisen beschrieben. Die Darstellung der basischen Salze gründet sich auf folgende zwei Prinzipien: Entweder Hinzufügen von Hydroxyl-Ionen zu Bleinitrat-Lösungen oder Hinzufügen von Nitrat-Ionen zu Bleioxyd in der Wärme.

Im vorliegenden Falle vollzieht sich die Bildung der basischen Salze wesentlich durch Hydrolyse: Das Hydroxyl-Ion des Wassers tritt an die Stelle

¹⁾ vergl. B. 60, 1982 [1927].

des Anions, und die Säure wird frei. In der Lösung reichert sich die Säure an, und nach dem Massenwirkungsgesetz müßte sich die Reaktion verlangsamten und schließlich stille stehen.

Eine Anreicherung der Säure läßt jedoch der Wasserstoff nicht zu, er reduziert diese, so daß die Hydrolyse zu Ende gehen kann. Im Hinblick darauf ist verständlich, warum bei einer und derselben Temperatur bald basische Salze, bald Bleioxyd entstehen: wenn nämlich die Geschwindigkeit der Reduktion durch den Wasserstoff kleiner ist als die Geschwindigkeit der Hydrolyse, so entsteht ein basisches Salz; ist aber die Reduktionsgeschwindigkeit größer, so wird Oxyd gebildet.

Der Druck des Wasserstoffs erweist sich als sehr einflußreich auf die Zusammensetzung des ausfallenden Produktes: so wird z. B. bei 335⁰ und 80 Atm. Druck im Quarzrohr aus der Lösung Bleioxyd neben metallischem Blei ausgeschieden, während bei der gleichen Temperatur und 10 Atm. Anfangsdruck nach Gleichung I das basische Salz $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ausgeschieden wird. Derartige Fälle beobachten wir auch bei Veränderungen des Drucks im Goldrohr.

Die Bildung von unlöslichem Salz vollzieht sich gleichzeitig mit der Hydrolyse. Bezüglich des Einflusses von Wasserstoff auf die schon ausgefallenen Niederschläge sei erwähnt, daß ein solcher hier tatsächlich stattfindet; dieser ist besonders bei höheren Temperaturen und länger ausgedehnten Versuchen auffällig. Das wird bewiesen durch die Metamorphose der von der Oberfläche stammenden Krystalle, welche in ihrem Habitus den Krystallen der basischen Salze ähneln, ihrer Zusammensetzung nach aber dem Bleioxyd näher stehen.

Wasser, insbesondere ohne Wasserstoff, hat keine merkliche Wirkung auf die schon ausgefallenen Niederschläge. Wenn man nämlich den Wasserstoff-Druck durch Luft-Druck ersetzt, so fällt sogar bei 360⁰ basisches Salz nach Gleichung I aus, und eine weitere Hydrolyse findet nicht statt.

Die während der Hydrolyse in Freiheit gesetzte Salpetersäure wird gänzlich zu Stickstoff reduziert. Wenn die Reaktion bis zu Ende gegangen ist, sich also alles Blei im Niederschlag befindet, besteht das Filtrat aus reinem Wasser. Die Annahme, daß die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert sei und das erhaltene Ammoniak sich als Ammoniumnitrat in der Lösung befinde, konnte nicht bestätigt werden. In keinem Falle gelang es, im Filtrat Ammoniumsalze aufzufinden.

In der Einleitung zu dieser Arbeit ist gezeigt worden, einen wie großen Einfluß die Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf die Form, in der das Kupfer aus seiner Lösung ausgefällt wird, ausübt: Durch Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration kann man erreichen, daß reines metallisches Kupfer ausfällt. Es erschien deshalb sehr interessant, diese Verhältnisse bei den Bleisalzen zu untersuchen. Für die Nitrate wurde folgendes Resultat erhalten: Salpetersäure, die zum Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde, verzögerte die Hydrolyse; diese Verzögerung war aber nur zeitlich: Nachdem nämlich die hinzugefügte Säure reduziert war, fielen aus der Lösung dieselben Niederschläge von basischen Salzen aus, deren Ausfallen unter den gegebenen Bedingungen aus neutraler Lösung zu erwarten war.

Wir sehen also, daß wir durch Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration beim Bleinitrat nicht zu demselben Endprodukt gelangen, wie beim Kupfer, nämlich zu reinem Metall. Doch darf man hierbei nicht

die oxydierende Wirkung der Salpetersäure außer acht lassen, welche die ganze Zeit über in der Lösung bleibt und den Vorgang kompliziert. Weiterhin wurde essigsäures Blei untersucht. Es zeigte sich, daß der Zusatz von Essigsäure zur Bleiacetat-Lösung fast den gleichen Einfluß hat und zu den gleichen Ergebnissen führt, wie der Zusatz von Salpetersäure zu Bleinitrat. Während aus neutraler Lösung Bleioxyd ausfällt, bleibt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung in derselben Zeitspanne fast unverändert.

Man muß erwähnen, daß hierbei eine recht interessante Tatsache zu beobachten ist: Es gelang nämlich, nach Beendigung des Versuches, aus dem Reaktionsgemisch Essigsäure-äthylester abzuscheiden; wir sehen also, daß hierbei ebenso eine Nebenreaktion stattfindet, wie beim Bleinitrat. Nur wird dort das Anion zu Stickstoff reduziert, während hier die Essigsäure zu Äthylalkohol reduziert wird, der sich mit dem Rest der Säure zum Ester vereinigt. Infolge dieser Nebenreaktionen gelang es beim Bleiacetat nicht, einen Einfluß des Wasserstoff-Ions auf die Reinheit des ausfallenden Metalles festzustellen. Vielleicht ist unter den Versuchsbedingungen (ungefähr 300°) die Essigsäure gar nicht imstande, eine genügende Wasserstoff-Ionen-Konzentration zu geben; denn nach A. A. Noyes wird der Dissoziationsgrad der Essigsäure durch Erhöhung der Temperatur stark verringert.

Die Röhren, in welchen die Reaktion vor sich ging, bestanden aus verschiedenem Material: Gold, Quarz und Glas. Die Reaktion verlief verschieden, je nach dem Material der Röhre. Anscheinend findet hier eine katalytische Einwirkung der Wandung der Röhre statt. Dies ist besonders bei goldenen Röhren auffällig, deren Metall bei der Reduktion der Salpetersäure katalytisch zu wirken scheint. Nach Berthelot ist bei 100° noch keine Reduktion der Salpetersäure durch Wasserstoff nachweisbar, im Goldrohr findet sie aber schon bei 130° statt, das Gold wirkt also als Katalysator; während die in Freiheit gesetzte Salpetersäure lediglich zu Stickstoff reduziert wird, entsteht $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Unter den beschriebenen Bedingungen bildet sich nur ein kaum sichtbarer Niederschlag. Bei 260–270° im Goldrohr wird fast reines Bleioxyd erhalten, im Quarzrohr bei derselben Temperatur werden basische Salze gebildet, die reich an Nitrat sind. Der Einfluß von Glas als Gefäßmaterial konnte überhaupt nicht studiert werden, weil oberhalb von 200° das Glas nicht standhielt und zertrümmert wurde.

Zum Zweck der Untersuchung der Geschwindigkeit der Reduktion der reinen Salpetersäure in verschiedenen Röhren wurden Vergleichsversuche angestellt, welche zeigten, daß im Goldrohr die Salpetersäure bedeutend schneller zersetzt wird, als im Quarz- oder Glasrohr. Bei Benutzung verschiedener Röhren ist es uns gelungen, verschiedene krystallisierte Formen des Bleioxyds abzuscheiden. Im Goldrohr erhält man bei 250° und 80 Atm. Anfangsdruck des Wasserstoffs einen grobkrystallinischen Niederschlag von blutroter Farbe. Dieser Niederschlag stellt die rote Form des Bleioxyds in krystallisiertem Zustande dar. Das spez. Gew. verschiedener Proben betrug 8.59–8.79; Geuther gibt 8.74–9.126 an.

Die Analysen ergaben: 97.95, 99.67, 98.77% PbO .

Man kann diese rote Form des Bleioxydes auch im Quarzrohr erhalten, aber nur unter 80 Atm. Wasserstoff-Anfangsdruck bei 300° und darüber.

Unter gewissen Bedingungen erhält man bei 260—270° im Quarzrohr ein gelbes Bleioxyd in Form großer, dünner, krystallinischer Blättchen.

Analysen: (Nr. 74) 98.38, (Nr. 89) 98.75 % PbO.

Bei 300°, aber erheblich größerem Wasserstoff-Druck, nämlich 200 Atm. Anfangsdruck, wurde ein weißes Bleioxyd in Form sehr schön entwickelter, durchsichtiger Krystalle erhalten.

Analyse: (Nr. 113) 99.10 % PbO.

Eine Abscheidung reinen Metalles findet bei Temperaturen von 250—275° und darüber statt, je nach dem Druck. Aus Bleiacetat beginnt die Ausscheidung des Metalles bei 250° und 80 Atm., bei 325° wird ein Regulus von Blei gewonnen.

Die Reduktion des Bleinitrates verläuft weit komplizierter: Im Quarzgefäß bei 300° und darüber beobachtet man einen Reaktionsverlauf in zwei Richtungen: Im ersten Falle haben wir Abscheidungen des roten und gelben Bleioxyds, wogegen wir metallisches Blei, abgesehen von unbedeutenden Spuren, nicht beobachten. Im zweiten Falle bildet sich das gelbe krystallinische Bleioxyd, und dann fallen schon 50—75 % metallisches Blei aus. In diesen beiden Richtungen verläuft die Reaktion unter den gleichen äußeren Bedingungen; die Ursache dieser Erscheinung haben wir bis jetzt nicht auffinden können.

Im Glasrohr bei 325° und 80 Atm. entsteht (unter völliger Zerstörung des Gefäßes) ein Regulus von Blei. Im Goldrohr bei 325° wird gleichfalls ein Blei-Regulus erhalten, der sich aber mit dem Gold legiert und dabei die Wandung der Röhre zerstört.

Zusammenfassung.

Wir beobachten also bei der Einwirkung von Wasserstoff unter Druck auf Bleinitrat und Bleiacetat Nebenprodukte, welche den normalen Verlauf der Reaktion komplizieren. Durch Veränderung von Temperatur und Druck können wir aus Bleinitrat eine ganze Reihe basischer Salze gewinnen; unter gewissen Bedingungen erhalten wir drei krystallinische Modifikationen des Bleioxydes: eine blutrote, eine gelbe und eine weiße. Die Abscheidung von metallischem Blei beginnt unter 80 Atm. Anfangsdruck bei 275° und wird vollständig bei 325—330°.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden ausgeführt in einem Apparat für hohen Druck nach W. Ipatiew, in den die Röhren aus verschiedenem Material hineingestellt wurden; die nicht dicht, sondern nur durch ein Kämpchen verschlossenen Röhren wurden mit den verschiedenen Salzlösungen beschickt.

Die mit Wasserstoff und den Bleisalz-Lösungen gefüllten Apparate wurden in einen geheizten Luft-Thermostaten²⁾ gebracht, in welchem die Temperatur auf 3—5° konstant gehalten wurde. Nach der Abkühlung des

²⁾ Ein Luft-Thermostat, der die Temperatur konstant hält, wurde im Hochdruck-Laboratorium des Chemischen Instituts der Akademie konstruiert.

Apparates wurde ihm eine Probe des Gases zur Analyse entnommen. Die Ergebnisse der Versuche nebst den Analysen sämtlicher erhaltenen Produkte sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Bleinitrat. Goldrohr.

Einfluß der Temperatur.

Analysen-Nr.	Dauer in Stdn.	Temp. (°)	Anfangsdruck	Zusammensetzung der Niederschläge		Bemerkungen
				PbO %	NO ₃ % ³⁾	
71	6	150	80	77.67	21.03	Weißer Krystalle, PbO, Pb(NO ₃) ₂ (77.99% PbO, 21.66% NO ₃)
56	24	170	80	79.48	19.87	Weißer Nadeln derselben Zusammensetzung
57	48	190	80	87.70	12.42	Weißer Krystalle, gemischt mit gelben Krystallen
70	6	190	80	85.02	14.28	Gelber Krystalle, 2 PbO, Pb(NO ₃) ₂ (86.11% PbO, 15.94% NO ₃)
50	48	200	80	88.02	9.92	Weißer und gelber Krystalle
				89.90	8.76	
58	24	215	80	86.55	12.94	Gelber Krystalle, 2 PbO, Pb(NO ₃) ₂ Weißer Krystalle, 2 PbO, Pb(OH)(NO ₃)
				89.30	7.71	
66	6	230	80	86.93	13.94	Gelber Krystalle, 2 PbO, Pb(NO ₃) ₂ Weißer Krystalle, 2 PbO, Pb(OH)(NO ₃)
				90.22	8.17	
51	24	230	80	92.30	6.06	Gelber, durchsichtiger Krystalle, 3 PbO, Pb(OH)(NO ₃) (93.41% PbO, 6.48% NO ₃)
67	6	250	80	90.12	7.45	Weißer Krystalle, 2 PbO, Pb(OH)(NO ₃) Weißer Krystalle, 2 PbO, Pb(OH)(NO ₃) und rote PbO-Krystalle
				91.06	8.18	
55	24	275	80	97.95	—	Roter PbO-Krystalle
60	24	275	80	99.67	--	Roter PbO-Krystalle
69	6	295	80	98.77	--	Roter PbO-Krystalle

Ein Versuch im Quarzrohr bei 350° und 80 Atm. lieferte eine krystallisierte Verbindung mit 95.24% PbO und 4.5% NO₃, entsprechend der Formel 5 PbO, Pb(OH)(NO₃) (95.51% PbO, 4.42% NO₃).

Ein weiterer Versuch (Nr. 111) ergab bei 5-stdg. Dauer, 275° und 200 Atm. einen Niederschlag mit 85.71% PbO und 10.10% NO₃ und außerdem Abscheidung von Blei an einigen Stellen der Röhre.

³⁾ Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach einer von W. Ipatiew jun. ausgearbeiteten Methode, die sich an die Dumas-Methode anlehnt, wobei die Einwaage in ein Schiffchen gebracht wird, welches in einer Verbrennungsröhre geglüht wird. Hierbei wurden sehr gute Resultate erzielt.

Bleinitrat. Quarzrohr.
Einfluß der Temperatur. Anfangsdruck 80 Atm.

Analysen-Nr.	Dauer in Stdn.	Temp. (°)	Zusammensetzung der Niederschläge		Bemerkungen
			PbO %	NO ₃ %	
78	2	150	—	—	Klare Lösung
80	2	260	—	—	Kaum sichtbarer Niederschlag
86	2	250	78.02	21.34	} basische Salze
83	2	275	86.37	9.60	
87	2	275	87.00	11.67	
74	2	285	98.38	—	Gelbe PbO-Krystalle
88	2	300	97.51	—	Gelbe PbO-Krystalle
95	2	300	99.03	—	Gelbe PbO-Krystalle
93	2	310	99.53	—	Rote PbO-Krystalle
89	2	325	98.75	—	Rotgelbe PbO-Krystalle
90	2	350	98.21	—	Rote PbO-Krystalle
100	22	310	—	—	15—20 % Pb-Metall
99	24	320	—	—	50 % Pb-Metall
104	16	320	—	—	20 % Pb-Metall
31 } 32 }	24	325	—	—	Blei-Regulus, Pb 50 %
33	24	340	—	—	Blei-Regulus, Pb 50 %
34	24	350	—	—	} Blei-Regulus, Pb 70—75 %
35	24	360	—	—	
36	24	365	—	—	

Bleinitrat.
Einfluß des Druckes (des Wasserstoffes bzw. der Luft).

Analysen-Nr.	Dauer in Stdn.	Temp. (°)	Material der Röhre	Anfangsdruck	Gas	Zusammensetzung der Niederschläge		Bemerkungen
						PbO %	NO ₃ %	
38	24	360	Quarz	100	Luft	78.16	20.93	} basisches Salz, PbO, Pb(NO ₃) ₂
39	24	360	„	80	„	79.16	20.51	
109	5	275	„	10	H ₂	78.46	20.51	
111	5	275	„	200	„	85.71	10.10	} 40 % Pb, 0.3 % flüchtige Produkte
28	24	335	„	10	„	78.00	21.22	
32	24	335	„	100	„	PbO u. Pb	—	
82	6	250	„	80	„	78.73	19.89	} 2 PbO, Pb(NO ₃) ₂
91	6	250	„	140	„	85.03	13.04	
108	5	275	Gold	10	„	91.95	7.65	} Rote PbO-Krystalle
60	24	275	„	20	„	99.67	—	
112	5	275	„	200	„	99.70	—	Rote PbO-Krystalle

Bleiacetat.

Druck: 80 Atm.; Versuchsdauer: 24 Stdn.

Ana-lysen-Nr.	Temp. (°)	Material der Röhre	Reak-tion	Zusammensetzung der Niederschläge	Bemerkungen
43	250	Quarz	neutral	grauer Niederschlag, blei-haltig	
44	300	„	„	„	
42	310—320	„	„	Blei-Regulus	
41 b	350	„	„	„	
41 a	335	„	„	„	
45	300	„	sauer	Niederschlag neutral, klare Lösung	Essigsäure-äthylester
48	200	„	„	klare Lösung	Essigsäure-äthylester
75	345	„	„	Spuren Blei	
61	265	Gold	neutral	krystallin. Niederschlag mit 90.76 % Pb	} Masse von Blei-Reguli
62	285	„	„	krystallin. Niederschlag mit 96.05 % Pb	

Hrn. Prof. W. Ipatiew danke ich herzlich für das vorgeschlagene Thema und für die bei der Ausführung der Arbeit erteilten Ratschläge.

3. Januar 1928.

99. W. Ipatiew und W. Nikolajew: Allotrope Modifikationen des Phosphors, erhalten bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, Leningrad.]

(Eingegangen am 23. Januar 1928.)

Die Frage der allotropen Modifikationen des Phosphors scheint vorläufig noch nicht genügend geklärt zu sein. Obgleich die Tension des Phosphor-Dampfes von Schrötter, von Hittorf und von Troost mit Hautefeulle untersucht worden ist, stimmen die erhaltenen Werte nicht miteinander überein, so daß es sehr schwierig erscheint, irgend welche Rückschlüsse auf Zahl und Charakter der allotropen Phosphor-Modifikationen zu ziehen. Chapman, Stock mit Johannsen, Stock mit Gomołka, sowie Jolibois haben offenbar nicht identische Präparate von rotem Phosphor untersucht. In letzter Zeit erhielten Wolf und Ristau krystallisierten farblosen Phosphor, Marckwald und Helmholz studierten den sog. violetten Phosphor und den schwarzen, der auch von Bridgman erhalten wurde.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Darstellung des farblosen Phosphors aus benzolischer Lösung bei relativ niedrigen Temperaturen und Drucken, sowie über die Möglichkeit seiner Gewinnung aus violett-rubinrotem Phosphor, wobei wir das Vakuum nicht so weit trieben wie Wolf und Ristau.