

Beitrag zur Klärung der Wickeschen Reaktion

Von **W. Böttger** und **E. Thomä**

(Eingegangen am 28. August 1936)

Im folgenden berichten wir über Versuche, die von dem einen von uns (Th.) auf Anregung des anderen vor reichlich Jahresfrist ausgeführt worden sind. Es sollte versucht werden, die Frage zu klären, wie die Bildung eines höheren Hydroxyds des Nickels zustande kommt, wenn nach den Angaben von Wicke¹⁾ frisch gefälltes Nickel(II)-Hydroxyd in einem abgeschlossenen Raum bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft (oder Sauerstoff) der Einwirkung von Schwefeldioxyd ausgesetzt wird. Diese Erscheinung ist später ziemlich eingehend von F. Haber und F. Bran²⁾ untersucht worden, worauf wir jedoch erst jetzt aufmerksam geworden sind.

Es findet nämlich alsbald eine Schwärzung des Ni(OH)₂ statt, die auf der Bildung eines höheren Oxyds, wahrscheinlich von Ni(OH)₃ beruht, und nach einiger Zeit verschwindet die Schwärzung wieder vollständig. Es stehen sich für die Deutung dieser Erscheinung zwei Auffassungen gegenüber. Nach der einen, die u. a. von Haber vertreten wird, wird angenommen, daß die Bildung von Ni(OH)₃ nach Traube durch die Gleichung dargestellt wird:



und zwar haben diese Verfasser die Erscheinung beim Durchleiten von Luft durch eine Aufschwemmung eines aus Nickelsulfat und Natriumcarbonat hergestellten Niederschlags verfolgt, wenn in der Lösung gleichzeitig Natriumsulfit enthalten ist. Der Inhalt nimmt dann in sehr kurzer Zeit tintenartiges Aussehen an, während dies nicht der Fall ist, wenn kein Natriumsulfit

¹⁾ Ztschr. f. Chem. 8 (Neue Folge 1), 89 und 305 (1865).

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 35, 81 und 608 (1900).

zugegen ist und Luft längere Zeit durch eine gleiche Aufschwemmung geleitet ist.

Man beobachtet also, daß die Oxydation eines schwer oxydierbaren Stoffes — Ni(OH)_2 bzw. von basischem Carbonat des Nickels — durch Luftsauerstoff stattfindet, und zwar recht rasch, sobald gleichzeitig ein anderer Stoff (SO_2 bzw. Na_2SO_3) vorhanden ist, der durch Luftsauerstoff leicht oxydiert wird.

Erscheinungen dieser Art werden nach Traube so gedeutet, daß es zur Spaltung von 2 Mol. Wasser in 2H und 2OH kommt, wobei die OH -Gruppen (bzw. eine) an den oxydierbaren Stoff [SO_2 bzw. Ni(OH)_2] treten, während die Wasserstoffatome mit 1 Mol Sauerstoff 1 Mol Hydroperoxyd (H_2O_2) bilden. Dieses kann auf einen anderen oxydierbaren Stoff [Ni(OH)_2 bzw. SO_2] oxydierend einwirken unter Bildung des höheren Oxyds, welches sonst nicht (oder wesentlich langsamer) zustande kommt. Man nennt bekanntlich das auf beide Stoffe einwirkende Oxydationsmittel den Aktor und von den oxydierbaren Stoffen den, welcher durch Vermittlung des anderen oxydiert wird, den Acceptor, und den leichter oxydierbaren, den Induktor.

Ob in diesem Fall das Ni(OH)_2 bzw. das SO_2 die Rolle des Induktors spielt, kann danach beurteilt werden, wie sich der betreffende oxydierbare Stoff gegenüber Sauerstoff verhält. Da das Ni(OH)_2 selbst bei langer Einwirkung von Sauerstoff unverändert bleibt, während SO_2 und auch gelöstes Na_2SO_3 ziemlich rasch mit Sauerstoff reagieren, liegt es ohne Zweifel nahe, anzunehmen, daß das SO_2 als Induktor und Ni(OH)_2 als Acceptor wirken¹⁾. Dafür spricht auch der Umstand,

¹⁾ Die Auffassung, daß die Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von H_2O_2 durch das Ni(OH)_2 erfolge (und nicht durch SO_2) wird nach einem privaten Briefwechsel mit Herrn Prof. Deib-Berlin damit begründet, daß das Ausbleiben der Entstehung eines höheren Hydroxyds vom Nickel auf das Stattfinden der Gegenreaktion (d. h. der Reduktion von Ni(OH)_3 durch H_2O_2 unter Rückbildung von Ni(OH)_2 und Sauerstoff) zurückgeführt werden könne, daß somit die Vorbedingung für das Eintreten der Bildung von Ni(OH)_3 die Fortnahme des H_2O_2 durch SO_2 sei. Demgegenüber möchten wir darauf hinweisen, daß das schwarze Hydroxyd gar nicht so schnell mit H_2O_2 reagiert (z. B. mit 0,3% igem H_2O_2 ziemlich langsam). Es ist daher nicht recht zu verstehen, daß es bei der Einwirkung von Luft auf Ni(OH)_2 ohne SO_2 nicht einmal zur spurenweisen Bildung von Ni(OH)_3 kommt. — Es erscheint mir (B.) auch nicht zulässig, von den Vorgängen bei der Einwirkung von Sauerstoff von Kobalt(II)-cyanid auf das Verhalten

daß an die Stelle von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auch andere Stoffe treten können, nämlich z. B. Natriumarsenit, das in schwach alkalischer Lösung ebenfalls nur sehr langsam durch Luftsauerstoff oxydiert wird ¹⁾.

Diese Auffassung, die auf der primären Bildung von Hydroperoxyd beruht, ist jedoch nicht die allein mögliche Deutung. Die Erscheinung kann vielmehr auch so aufgefaßt werden, daß als primäres Produkt der Wechselwirkung zwischen z. B. SO_2 und O_2 ein Additionsprodukt von 1 Mol. Sauerstoff an SO_2 bzw. Na_2SO_3 entsteht, und daß dieses beim Übergang in das Endprodukt (H_2SO_4 bzw. Na_2SO_4) 1 Atom Sauerstoff abgibt unter Oxydation entweder eines 2. Mols von SO_2 bzw. Na_2SO_3 oder aber eines anderen Stoffes — eben des Acceptors: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bzw. Natriumarsenit.

Bei der einen wie bei der anderen Deutung müßte also ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis zwischen den beiden oxydierbaren Stoffen bestehen, wenn die Vorgänge ganz streng und ausschließlich in dieser Weise stattfinden. Abweichungen in dem Sinne, daß von dem als Induktor wirkenden Stoff eine größere Menge oxydiert wird, können durch die Einwirkung des primären Produkts (nämlich von H_2O_2 bzw. von $\text{SO}_3 \cdot \text{O}_2$ oder $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{O}_2$ auf ein anderes Mol. von SO_2 oder Na_2SO_3) bzw. auf Zersetzung von H_2O_2 (unter Bildung von Sauerstoff) zustande kommen. Eine Abweichung entgegengesetzten Sinnes kann durch direkte Oxydation des als Acceptor wirkenden Stoffes durch Sauerstoff herbeigeführt werden. Eine ganz strenge und in einem einfachen Verhältnis stattfindende Verteilung des Aktors auf den Induktor und den Acceptor wird somit nur in Ausnahmefällen beobachtet werden.

Für die Klarstellung des Reaktionsmechanismus ist es von Interesse, ob die Bildung von H_2O_2 oder eines anderen Zwischenprodukts nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht werden kann. Es ist in dieser Hinsicht auf folgendes hinzuweisen. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reagiert nicht mit H_2O_2 unter Entstehung eines höheren Oxyds vom Ni. Vielmehr wird die Zersetzung von H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff durch $\text{Ni}(\text{OH})_2$ katalytisch beschleunigt,

von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gegenüber Luft bei Gegenwart von SO_2 zu schließen, wie es bei Engler und Weißberg (S. 110) geschieht, da Kobaltsalze sich hinsichtlich der Oxydierbarkeit recht verschieden von Nickelsalzen verhalten.

¹⁾ Vgl. W. P. Jorissen, Ztschr. physikal. Chem. 23, 669 (1897).

und zwar in alkalischer Lösung stärker als in einer Suspension von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in Wasser. Auch Haber und Bran weisen darauf hin, daß (vgl. a. a. O. S. 87) die schwache Superoxydreaktion, die bei einem Präparat von $\text{Ni}(\text{OH})_2$, das mit H_2O_2 behandelt und danach ausgewaschen worden ist, beobachtet werden kann, vielmehr auf einen Einschluß, eine feste Lösung oder auf Adsorption von kleinen Mengen von H_2O_2 als auf die Entstehung eines geringen Prozentsatzes einer echten höheren Oxydationsstufe zurückzuführen ist. — Dagegen wird H_2O_2 rasch durch SO_2 reduziert. Es ist daher nicht überraschend, wenn H_2O_2 bei der Einwirkung eines Sauerstoff-Schwefeldioxyd-Gemisches auf Nickelhydroxyd nicht nachgewiesen werden kann.

Aus dem negativen Ausfall kann aber nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß der Reaktionsmechanismus nicht doch über die Bildung von H_2O_2 führt, weil es ja so liegen könnte, daß der Verbrauch von H_2O_2 mit größerer Geschwindigkeit erfolgt als die Bildung. — Es ist schließlich auch zu erwägen, ob das von K. H. Geib und P. Harteck¹⁾ aufgefundene

instabile H_2O_2 von der Konstitution $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ als intermediäres Produkt in Betracht kommt. Da diese Autoren jedoch festgestellt haben, daß das instabile Hydroperoxyd schon bei -115° sehr rasch in das normale Hydroperoxyd übergeht, braucht die Annahme der Bildung des instabilen H_2O_2 als Zwischenprodukt nicht in Betracht gezogen zu werden.

Die Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind deshalb darauf gerichtet worden, Aufschluß über die Entstehung einer intermediären Verbindung aus SO_2 und O_2 zu gewinnen. Sie sind so angestellt worden, daß die Umstände, unter denen es zur Bildung des schwarzen Reaktionsproduktes durch Einwirkung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd auf das auf einem Filter befindliche $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und zum Wiederverschwinden desselben kommt, genauer geregelt werden können. Zuvor ist noch nach der alten Arbeitsweise (mit Benutzung der Glocke) festgestellt worden, welchen Einfluß es hat, ob das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kalt oder heiß gefällt und mit kaltem oder heißem Wasser unter Verfolgung der Abnahme der alkalischen Reaktion des Waschwassers vollständig ausgewaschen oder ob vom Aus-

¹⁾ K. H. Geib u. P. Harteck, Ber. 65, 1551 (1932).

waschen abgesehen wird. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ war bereitet worden aus 20 ccm $\frac{1}{10}$ n Nickelsulfat und 10 ccm 2 n KOH. Das auf einem Filter gesammelte Hydroxyd hatte in jedem Falle ein Alter von einer Stunde.

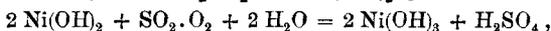
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | Auftreten der Schwarzfärbung Beg. d. Oxydat. in Sekunden | Wiederauftreten d. Grünfärbung Beg. d. Reduktion in Minuten | Verswinden d. Schwarzfärbung Vollst. Reduktion in Minuten |
|-----------------------------|--|---|---|
| kalt gefällt, nicht ausgew. | 85 | 20 | 115 |
| kalt gefällt, kalt ausgew. | 22 | 7 | 50 |
| kalt gefällt, heiß ausgew. | 30 | 5 | 72 |
| heiß gefällt, nicht ausgew. | 55 | 17 | 110 |
| heiß gefällt, kalt ausgew. | 20 | 6 $\frac{1}{2}$ | 40 |
| heiß gefällt, heiß ausgew. | 20 | 7 | 65 |

Aus den angegebenen Zahlen geht deutlich hervor, daß es ohne wesentlichen Einfluß ist, ob das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kalt oder heiß gefällt worden ist. Dagegen zeigt sich, daß KOH enthaltendes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ langsamer mit den Stoffen im Gasraum reagiert. Es ist daher, um Unregelmäßigkeiten, die auf einem Gehalt an KOH beruhen könnten, auszuschalten, zu den weiteren Versuchen immer kalt gefälltes und alkalifrei gewaschenes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ verwendet worden. Die neue Arbeitsweise bestand darin, daß über das abgesaugte $\text{Ni}(\text{OH})_2$, das sich in einem Porzellanschiffchen und dieses in einem entsprechend weiteren Glasrohr befand, ein Strom von Luft geleitet wurde, der durch eine Lösung von Schwefeldioxyd (eine Mischung von 15 ccm vorrätiger Lösung und 45 ccm Wasser) getreten war. Die Luft wurde vor dem Eintreten in die Flasche mit der SO_2 -Lösung durch ein Wattefilter von Staubteilchen befreit. Die Geschwindigkeit des Luftstroms konnte durch Zufließenlassen von Wasser in die mit Luft beschickte Flasche ziemlich genau geregelt werden, und es konnte vor allem das Eintreten und Fortschreiten der Schwärzung wie auch der Beginn des Verschwindens recht gut beobachtet werden. Bei einer

Strömungsgeschwindigkeit von 23 Blasen in der Minute beginnt die Schwarzfärbung nach 64 Sekunden. Nachdem die Reduktion des $\text{Ni}(\text{OH})_3$ eingesetzt hat, sind nebeneinander drei verschiedene Zonen gleichzeitig im Schiffchen vorhanden, nämlich eine bereits wieder reduzierte Zone (nächst der Eintrittsstelle des Stromes), eine oxydierte Zone und eine unveränderte Zone von $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Nach der Reduktion beginnt die Substanz zu zerfließen, was offenbar auf die Bildung von bas. Nickelsulfat bei der Reduktion des $\text{Ni}(\text{OH})_3$ durch SO_2 nach dem Schema:



zurückzuführen ist. Außerdem entsteht NiSO_4 aus dem SO_3 bei der Wirkung von $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2$ auf $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gemäß der Gleichung:



wobei noch zu berücksichtigen ist, daß das SO_3 mit Wasser H_2SO_4 bildet. Da die Schwefelsäure nicht gerade an der Stelle, an welcher sie entsteht, auf $\text{Ni}(\text{OH})_2$ treffen wird, ist es einleuchtend, daß in der wiederreduzierten Zone saure Reaktion auftritt. Dies gibt die Erklärung dafür, daß die Schwarzfärbung bei noch so langem Überleiten von SO_2 und O_2 nicht wieder auftritt. Es ist nämlich festgestellt worden, daß die Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_3$ sowohl durch Wasser wie auch — und zwar besonders — durch H_2SO_4 verhindert wird. Gibt man nämlich zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ einige Tropfen Wasser, so unterbleibt die typische Schwarzfärbung, während sie zustande kommt, nachdem das Wasser mit Filtrierpapier entfernt worden ist. Wird aber bei der entfärbten Zone die Feuchtigkeit mit Filtrierpapier beseitigt, so unterbleibt die Schwarzfärbung, was auf dem Vorhandensein von Säure beruht. Dies wird dadurch bestätigt, daß eine Lösung von SO_2 und O_2 , die man durch 4 Minuten langes Einleiten eines Gemisches von SO_2 und Luft in destilliertes Wasser (60 ccm) hergestellt hat (die Lösung reagiert dann noch nicht sauer) beim Aufbringen auf Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_3$ gibt, während dies nicht der Fall ist, wenn in das Wasser einige Tropfen HCl gegeben worden sind. Wird die Säure aber wieder neutralisiert, so fällt der Versuch wieder positiv aus.

Die Wirksamkeit einer Lösung von SO_2 und O_2 verschwindet nach längerem Stehen in einem nicht verschlossenen Gefäß, und zwar geht dies um so schneller vor sich, je größer die Berührungsfläche der Flüssigkeit mit Luft ist.

Der hemmende Einfluß von Wasser wird auch durch folgenden Versuch erwiesen: Wenn auf ein Filter mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ SO_2 und Luft enthaltendes Wasser (nach 15 Minuten langem Einleiten der Gase) in der Weise gegeben wird, daß nur ein Teil des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit Flüssigkeit bedeckt ist, so schwärzt sich nur das über der Flüssigkeit befindliche Hydroxyd. Doch wird durch Wasser die Entstehung von $\text{Ni}(\text{OH})_3$ nicht völlig verhindert; denn wenn in Wasser, in welchem wenig $\text{Ni}(\text{OH})_2$ verteilt ist, SO_2 -haltige Luft einige (3—5) Minuten (25 Blasen in der Minute) eingeleitet wird, so tritt die charakteristische Schwarzfärbung auf und verschwindet wieder, wenn das Einleiten des SO_2 und Luftgemisches längere Zeit fortgesetzt wird.

Die Prüfung der SO_2 - und luft-haltigen Lösung auf Hydroperoxyd mit Titanylsulfat ist negativ verlaufen. Das schwarze Hydroxyd gibt, wie nicht anders zu erwarten, mit Jodidlösung eine Abscheidung von Jod, wie auch mit Arnoldschem Reagens die für höhere Oxyde charakteristische Reaktion auftritt.

Über die Bedingungen für die Bildung des $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ist weiterhin folgendes festgestellt worden: Getrocknetes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ¹⁾ (das 24 Stunden im Trockenraum bei etwa 100° aufbewahrt worden ist) zeigt auch bei längerem Überleiten des SO_2 -Luftgemisches keine Schwarzfärbung. Dagegen ist es ohne Einfluß auf die Umsetzung zwischen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und dem Gasgemisch, wenn dieses vor dem Eintreten in das Rohr mit dem Schiffchen über entwässertes Ca Cl_2 bzw. durch ein mit Watte oder Asbestwolle beschicktes Rohr geleitet wird. Dies wird durch folgende Übersicht erwiesen:

¹⁾ Es sind außer mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auch Versuche mit einigen anderen Nickelverbindungen (unter Benutzung der Glocke) gemacht worden. Und zwar sind in jedem Falle mindestens zwei Versuche ausgeführt, und in zweifelhaften Fällen ist die Prüfung auf die Entstehung einer höheren Oxydationsstufe mit Hilfe von Arnoldschem Reagens vorgenommen worden. Positive Resultate sind mit Nickel-oxyd, -carbonat, -cyanid, -borat und -phosphat erhalten worden, während die Versuche mit Nickel-sulfat, -chlorid und -silikat negativ ausgefallen sind. (Es sind die gewöhnlichen im Handel erhältlichen Präparate verwendet worden.) — Auf die Erwähnung der Versuche mit Verbindungen (Hydroxyden und Salzen) anderer Metalle wird hier verzichtet, weil die Ergebnisse nichts zur Klarstellung der grundlegenden Frage beitragen würden.

| Gasgemisch | Blasen pro Min. | Auftr. d. Schwarzf. Oxydation | Blasen/Min. \times Zeit |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------|
| Nicht filtriert. | 22 | nach 4 Min. | 88 |
| Durch Watte filtriert . . | 23 | „ 3 „ 53 Sek. | 89,3 |
| Durch Asbestwolle filtriert | 26 | „ 3 „ 25 „ | 88,8 |
| Über CaCl_2 geleitet . . . | 26 | „ 3 „ 34 „ | 92,7 |

Wird das Gemisch durch Kalilauge geleitet, so unterbleibt die Schwärzung, und die Lauge, durch welche das Gasgemisch einige Zeit (bis zu 70 Min.) geleitet worden ist, gibt beim Auftropfen auf $\text{Ni}(\text{OH})_2$ keinen positiven Ausfall der Reaktion.

Wenn Sauerstoff an Stelle von Luft durch eine Lösung von SO_2 geleitet wird, so ist die Wirkung zwar merklich, aber nicht erheblich stärker. Dagegen hat die Konzentration der schwefligen Säure einen recht beträchtlichen Einfluß. Wird die Lösung der schwefligen Säure auf das 10-fache Volumen verdünnt, so steigt das benötigte Gasvolumen von 41,2 auf 92,4 Blasen.

Der Einfluß der Temperatur ist in 2-facher Weise geprüft worden, nämlich einmal so, daß die Temperatur der SO_2 -Lösung gesteigert und die Zeit bestimmt worden ist, nach welcher das Auftreten der Schwärzung beobachtet werden konnte. Man ersieht aus der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen, daß das Produkt aus Blasen je Min. \times Zeit regelmäßig abnimmt:

| Temp. d. SO_2 -Lösg. in $^\circ$ | Blasen/Min. | Auftr. d. Schwarzf. | Blasen/Min. \times Zeit |
|---|-------------|---------------------|---------------------------|
| 18 | 26 | nach 3 Min. 24 Sek. | 88,4 |
| 42 | 33 | „ 1 „ 57 „ | 64,3 |
| 45 | 22 | „ 2 „ 52 „ | 63,1 |
| 59 | 32 | „ 1 „ 27 „ | 46,4 |
| 63 | 22 | „ 2 „ 02 „ | 44,7 |
| 77 | 27 | „ 1 „ 35 „ | 42,8 |
| 83 | 34 | „ - „ 58 „ | 32,9 |
| 91 | 16 | „ 1 „ 40 „ | 26,7 |

Man sieht, daß die Gasmenge regelmäßig abnimmt. Der Abstand zwischen der Lösung und dem das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ enthaltenden Schiffchen betrug hierbei 70 cm. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Dies ist offenbar durch höhere

Temperatur bedingt, welcher eine größere Konzentration des SO_2 im Gasraum entspricht. Dazu kommt aber ohne Zweifel noch der Umstand, daß die Wechselwirkung zwischen den reagierenden Stoffen bei höherer Temperatur rascher erfolgt.

Es ist dann weiterhin untersucht worden, welchen Einfluß es hat, wenn das feuchte SO_2 -Luft-Gemisch auf dem Wege zum Schiffchen, und zwar kurz vor diesem, über eine Strecke von 18 cm erwärmt wird. Es wurden dazu ein Brenner, wie er bei den mikrochemischen Verbrennungen nach Pregl verwendet wird, und ein Ofen benutzt. Diese Vorrichtung ergab eine bestimmte Temperatur, die ziemlich genau über einen kürzeren Zeitraum geregelt werden konnte. Der Abstand zwischen der SO_2 -Lösung und dem Schiffchen mußte entsprechend länger gewählt werden; er betrug 220 ccm. Es sind folgende Ergebnisse erzielt worden (vgl. die folgende Tabelle).

Die Temperaturangabe bezieht sich auf die erhitzte Stelle — außen gemessen —, nicht auf die Temperatur des Gasstromes, wenn er über dem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ angekommen ist. Ohne Zweifel hat eine gewisse Abkühlung beim Vorrücken bis zum $\text{Ni}(\text{OH})_2$ stattgefunden. Es ist auch zweifelhaft, ob während der Zeit des Strömens durch das erhitzte Stück der Röhre die im Ofen herrschende Temperatur erreicht worden ist.

| I | II | III | IV | V | VI |
|------------|-------------|---------------------|--------------------|--------------------|------------|
| Temp. in ° | Blasen/Min. | Auftr. d. Schwarzf. | Korr. Zeit in Min. | Blasen/Min. × Zeit | Korr. Wert |
| 18 | 22 | nach 11,16 Min. | 4,01 | 246 | 88 |
| 225 | 22 | „ 10,01 „ | 2,85 | 220 | 62,7 |
| 236 | 20 | „ 10,96 „ | 2,81 | 219 | 61,8 |
| | | (9,97) „ | | | |
| 320 | 21 | „ 9,41 „ | 1,81 | 198 | 39,8 |
| | | (8,97) „ | | | |
| 345 | 20 | „ 9,87 „ | 1,81 | 197 | 39,8 |
| | | (8,97) „ | | | |
| 355 | 24 | „ 7,83 „ | 1,39 | 188 | 30,6 |
| | | (8,55) „ | | | |

Die in der Tabelle unter V angegebenen Werte für die bis zum Eintreten der Schwärzung erforderliche Gasmenge geben nicht Aufschluß über den Einfluß der Temperatur auf die Wechselwirkung zwischen dem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und den Bestandteilen der Gasmischung, weil in den Zeitwerten die Zeit ent-

halten ist, die verstreicht, bis die Gase bis zum Ofen gelangt sind. Bringt man an den auf die Strömungsgeschwindigkeit von 22 Blasen je Minute reduzierten Zeitwerten, die unter den beobachteten Werten in Klammern beigegefügt sind, eine Korrektur (7,16 Min.) an, die sich unter Zuhilfenahme der auf S. 18 für eine Strömungsgeschwindigkeit von 22 Blasen je Minute bei einer kleineren Entfernung zwischen der SO_2 -Lösung und dem Schiffchen geltenden Zeitwerten ergibt, so erhält man die unter VI angegebenen Werte für die bis zum Eintreten der Schwärzung erforderliche Gasmenge. In diesen kommt der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_3$ viel stärker zum Ausdruck. Die Korrektur hat aber nur die Bedeutung einer Annäherung, weil dabei der rascheren Bewegung der erwärmten Gasmoleküle kurz vor dem Ofen und in dem Teil zwischen Ofen und Schiffchen nicht Rechnung getragen ist.

Wieweit das Absinken der Werte für die erforderliche Gasmenge auf größere Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den beteiligten Stoffen oder auf Zu- bzw. Abnahme der Konzentration an dem gemutmaßten Zwischenprodukt zurückzuführen ist, muß z. Z. dahingestellt bleiben. Die vorliegenden Feststellungen müssen noch durch solche über die in dem Gasstrom vor und hinter dem Reaktionsraum enthaltene Menge SO_2 (bzw. $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2$) ergänzt werden, wie es auch notwendig ist, noch festzustellen, welchen Einfluß es hat, wenn die erhitzte Gasmischung über einen Katalysator für die SO_3 -Bildung geleitet wird, ehe sie zum $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gelangt.

Der Frage der Existenz einer Schwefeldioxyd-Sauerstoffverbindung kann noch von einem anderen Gesichtspunkt aus näher getreten werden. Da nämlich Persulfate und die Alkalisalze von Caro'scher Säure mit Nickelsalz und Lauge schwarzes Nickelhydroxyd geben, liegt es (nach einer von Dr. Schuhknecht geäußerten Ansicht) nahe, die Entstehung von $\text{Ni}(\text{OH})_3$ bei der Einwirkung einer Luft-Schwefeldioxyd-Mischung auf die Bildung von Teilchen mit peroxydartiger Sauerstoffbindung zurückzuführen, wie sie durch die Vereinigung von SO_2 , O_2 und H_2O zu $\text{O}_2\text{S} \begin{matrix} \text{O} - \text{O} - \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ zustandekommen könnte. Bei einer erneuten experimentellen Prüfung würde

demgemäß das Augenmerk darauf zu richten sein, ob durch Dichtebestimmungen oder durch refraktometrische Messungen in einer Mischung von SO_2 , O_2 und H_2O -Dampf auch Molekeln von der oben angegebenen Struktur nachweisbar sind.

Man kann aus den bisher vorliegenden Beobachtungen immerhin schließen, daß das Zwischenprodukt jedenfalls nicht so instabil ist, wie von uns vermutet wurde, so daß die Wirkung auf $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nicht nur nicht ausbleibt, sondern sogar stärker hervortritt, wenn auch nicht in dem Maße, wie es einer Temperatursteigerung über 300° bei gleichbleibender Konzentration entsprechen würde. Dieser Umstand spricht vielmehr dafür, daß die Konzentration bei höherer Temperatur beträchtlich kleiner ist.

Leipzig, Chemische Abteilung des Phys.-chem. Instituts.