

In allen anderen Eigenschaften waren beide Verbindungen identisch; zur Analyse wurde das lufttrockne Präparat benutzt.

0.1551 g Sbst. verloren, im Vakuum über P_2O_5 bei 78° erhitzt: 0.0182 g H_2O .

$C_{10}H_{12}N_4O_5 + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.83. Gef. H_2O 11.73.

0.1369 g wasserfreie Sbst.: 0.2216 g CO_2 , 0.0568 g H_2O .

$C_{10}H_{12}N_4O_5$. Ber. C 44.77, H 4.47.

Gef. » 44.14, » 4.61.

Durch diesen Befund ist die Konstitution der Inosinsäure, was die Anordnung ihrer Komponenten betrifft, vollständig aufgeklärt.

46. A. Sieverts und Joh. Hagenacker:

Über die Absorption des Wasserstoffs durch metallisches Nickel.

[Mitt. a. d. Inst. v. Prof. E. Beckmann, Labor. f. Angew. Chem. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 2. Januar 1909.)

In Heft 13 des vorigen Jahrgangs dieser Berichte (Bd. 41, S. 3062) haben Mayer und Altmayer eine Abhandlung über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff veröffentlicht. Die Verfasser finden, daß das aus Oxyd bei etwa 500° reduzierte Metall zwischen 360° und 560° erhebliche Mengen Wasserstoff absorbiert, und daß diese Absorption dem Henryschen Gesetz folgt, daß also die Menge des absorbierten Wasserstoffs dem über dem Metall herrschenden Partialdruck des Gases proportional ist. Als Beispiel sei die sechste Versuchsreihe herausgegriffen. Ein Volumen Nickel absorbiert (S. 3071):

bei 360° und 298 mm: 50.5 Vol. Wasserstoff,

» 560° » 438 » : 48.3 » » .

Nach dem Henryschen Gesetz berechnet sich daraus

für 360° und 760 mm: 129 Vol. Wasserstoff,

» 550° » 760 » : 84 » » .

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der eine von uns mit Paul Beckmann den Nachweis geführt, daß aus Oxyden reduziertes Nickel

bei 360° etwa 0.25 Vol. H_2 ,

» 560° » 0.5 » » ,

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 60, 129 [1907].

absorbiert. Die großen Abweichungen zwischen den Resultaten von Mayer und Altmayer und den unserigen gaben uns willkommene Veranlassung, die Frage nochmals eingehend experimentell zu prüfen.

Mayer und Altmayer glauben, daß bei Anwendung größerer Nickelmengen die Gleichgewichte sich langsamer einstellen, daß es daher vorteilhaft sei, kleine Mengen des Metalls anzuwenden. Sie finden ferner, daß bei höheren Drucken das Gleichgewicht viel langsamer erreicht wird als bei niederen; bei einem Enddruck von 720 mm wurden 26 Stunden gebraucht.

Wir haben deshalb ihre Versuche nachgeahmt und zwar zunächst mit demselben Nickel, das bei den früheren Versuchen von Sieverts und Beckmann benutzt worden war. Es war ein von Kahlbaum bezogenes, nach Mitteilung der Firma aus Oxyden reduziertes, grob pulverförmiges Metall. Über die Temperatur, bei der das Metall reduziert worden war, ist uns nichts bekannt.

Die Versuche wurden mit dem in der früheren Abhandlung beschriebenen und abgebildeten¹⁾ Apparate ausgeführt. Nur die Meßbürette war wesentlich länger und das zugehörige Niveauröhr war mit einer Millimeterskala zur bequemen Ablesung von Drucken versehen. Wir werden die Einrichtung noch an anderer Stelle ausführlich beschreiben. Zunächst wurde für jede Versuchstemperatur festgestellt, wieviel Stickstoff das Reaktionsgefäß bei Atmosphärendruck aufzunehmen vermochte. Für jeden anderen Druck ließ sich die Menge des in dem gleichen Raum bei gleicher Temperatur aufgenommenen Stickstoffs ohne weiteres berechnen, denn die Mengen sind den Drucken direkt proportional. Macht man die begründete Voraussetzung, daß Stickstoff von Nickel nicht absorbiert wird, so gelten die für Stickstoff gemessenen und berechneten Werte (in ccm von 0° und 760 mm) auch für jedes andere Gas (z. B. für Wasserstoff), das sich bei derselben Temperatur, unter demselben Druck in demselben Raum befindet. Werden für Wasserstoff größere Zahlen gefunden, so ergibt die Differenz zwischen den für Wasserstoff und für Stickstoff gefundenen Werten die Menge des absorbierten Gases, ausgedrückt in ccm von 0° und 760 mm.

In den folgenden Tabellen ist in den senkrechten Spalten angegeben: 1. Der Barometerstand; 2. die Zeit vom Beginn des Versuchs gerechnet in Stunden (diese Spalte fällt bei einigen Versuchen fort); 3. die Ofentemperatur (OfT); 4. das in der Meßbürette abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm reduziert (Bürettenvolumen); 5. die im Reaktionsgefäß vorhandene Gasmenge (in ccm von 0° und 760 mm),

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 131 [1907].

berechnet als Differenz: Anfangsvolumen (reduziert) minus Bürettenvolumen (reduziert).

Bei den Wasserstoffversuchen findet sich außerdem in Spalte 6: die aus dem Stickstoffversuch abgeleitete Menge des frei im Reaktionsgefäß vorhandenen Gases, und in Spalte 7: die Differenz der Werte aus Spalte 5 und 6, d. h. die Menge des von dem Metall absorbierten Gases in ccm von 0° und 760 mm.

Über den Tabellen ist das Anfangsvolumen notiert, d. h. die in dem System zu Anfang des Versuchs vorhandene Gasmenge, abgelesen in der Meßbürette, solange das Reaktionsgefäß noch evakuiert war. Am Schluß jedes Versuchs wurde die noch vorhandene Gasmenge in in derselben Weise gemessen., wie es auf S. 137 der schon mehrfach zitierten Abhandlung beschrieben ist. Auf diese »Kontrolle« wurde ganz besonderer Wert gelegt.

In den einzelnen Versuchsreihen ist der Stickstoffversuch stets vorangestellt, obwohl er meist erst am Schluß der Reihe ausgeführt wurde. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt (vgl. Ztschr. f. physikal. Chem. 60, 133).

Erste Versuchsreihe.

2.815 g Nickel (Kahlbaum) im Quarzkolben.

Stickstoffversuch:

Anfangsvolumen: 20.25 ccm (20.2°, 765 mm), reduziert: 18.99 ccm.

Barometerstand	OfT	Bürettenvolumen	Gas im Kolben
765	580°	13.42	5.57
765	377°	12.32	6.67

Der Verlauf der Wasserstoffversuche war folgender: In den evakuierten, auf 470° erhitzten Quarzkolben wurde Wasserstoff eingelassen und dann der Kolben abgeschlossen. Nach vier Stunden wurde die Verbindung zur Bürette hergestellt: es war Wasserstoff verschwunden. Nun wurde 18 Stunden weiter erhitzt, dabei nahm das Gasvolumen noch um etwa 1 ccm ab. Von da an blieb das Wasserstoffvolumen 24 Stunden konstant. In der Verbindungscapillare zwischen Kolben und Meßbürette waren deutlich Wassertröpfchen zu sehen. Bei der Kontrolle wurde ein Gesamtverlust von 4.1 ccm festgestellt, die zur Reduktion von Nickeloxyd verbraucht waren. Der Quarzkolben wurde nun über Nacht auf etwa 450° gehalten und mit der Pumpe in Verbindung gelassen, um alles Wasser aus dem Apparat zu vertreiben. Dann wurde ein zweiter Wasserstoffversuch gemacht.

Wasserstoffversuch.

Anfangsvolumen: 20.5 ccm (17.6°, 757 mm), reduziert: 19.15 ccm.

Barometer-stand	Zeit Stdn.	OfT	Büretten-volumen	Gas im Kolben	frei	absorbiert
757	0	450°	12.87	—	—	—
759	24 ³⁰	448°	12.67	—	—	—
765	45	448°	12.53	—	—	—
765	52	448°	12.53	—	—	—
765	52 ⁴⁰	377°	12.11	7.04	6.67	0.37
765	53 ¹⁵	580°	13.18	5.97	5.57	0.40

Kontrolle: Bürettenvolumen 13.18 ccm (reduz.)

abgepumpt 5.66 » »

18.84 ccm

Verlust 0.31 ccm.

Der Stand des Quecksilbers in der Bürette änderte sich also in 52 Stunden nur um 0.34 ccm. Bringt man den bei der Kontrolle gefundenen Verlust in Abzug, so betrug die Absorption

bei 377°: 0.06 ccm

» 580°: 0.09 ccm.

Da möglicherweise die Temperatur, bei der das Nickel aus dem Oxyd reduziert wird, einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Metalls ausübt, haben wir eine zweite Versuchsreihe mit Nickel angestellt, das genau der Vorschrift von Mayer und Altmayer entsprechend dargestellt war. Nickelnitrat (kobaltfrei) wurde gegläht und das gebildete Oxyd bei 480—500° im elektrischen Ofen durch einen Strom reinsten elektrolytischen Wasserstoffs reduziert, bis ein vorgelegtes Chlorcalcium-Rohr in 30 Minuten keine Gewichtszunahme mehr zeigte.

Zweite Versuchsreihe.

2.814 g Nickel, aus Oxyd bei 500° reduziert, im Quarzkolben.

Stickstoffversuch.

Anfangsvolumen: 19.7 ccm (20.8°, 757 mm), reduziert: 18.28 ccm.

Barometer-stand	OfT	Büretten-volumen	Gas im Kolben
761	580°	12.8	5.48
761	550°	12.66	5.62
761	498°	12.38	5.9
761	377°	11.65	6.63
761	488°	12.33	5.95

Kontrolle: Bürettenvolumen 11.65 ccm

abgepumpt 6.63 »

18.28 ccm

Verlust 0.00 ccm.

Als das Nickel nun 2 Stunden in Wasserstoff auf 300—520° erhitzt wurde, verschwanden reichlich 4 ccm, die bei der Kontrolle nicht wieder gefunden wurden, also ohne Zweifel noch zur Reduktion verbraucht waren, wie auch die Bildung von Wassertropfen zeigte. — Es wurde eine neue Wasserstofffüllung genommen:

Wasserstoffversuch:

Anfangsvolumen: 33.4 ccm (21°, 761 mm), 31.01 ccm (reduz.).

Barometer- stand	Zeit Stdn.	Off	Büretten- volumen	Gas im Kolben	frei	absorbiert
	0	498 ⁰	24.86	—	—	—
761	0 ³⁰	498 ⁰	24.82	6.19	5.9	0.29
761	21 ³⁰	488 ⁰	24.06	—	—	—
762	44 ³⁰	488 ⁰	23.79	—	—	—
761	65	488 ⁰	23.72	7.29	5.95	1.34
761	65 ³⁰	377 ⁰	22.95	8.06	6.63	1.43
761	65	580 ⁰	24.08	6.93	5.48	1.45

Kontrolle: Bürettenvolumen	24.25 ccm
abgepumpt	5.44 »
	29.69 ccm
Verlust	1.32 ccm.

Aus der letzten Spalte scheint hervorzugehen, daß absorbiert waren:

bei 377° nach 65½ Stdn. . .	1.34 ccm
» 580° » 66 » . .	1.45 ccm.

Die Kontrolle zeigt aber einen Verlust von 1.32 ccm. Diese Menge ist also nicht durch Absorption, sondern noch durch Reduktion verschwunden. Berücksichtigt man das, so bleibt für die Absorption

bei 377°	0.11 ccm
» 580°	0.13 ccm.

Es wurde noch ein Wasserstoffversuch gemacht: Nach 23 Stunden betrug bei 550° die (scheinbare) Absorption 0.58 ccm, der bei der Kontrolle gefundene Verlust aber 0.48 ccm, woraus sich eine Absorption von 0.10 ccm berechnet. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß es sehr schwer ist, Nickeloxyd durch Wasserstoff vollständig zu reduzieren, wenn die Temperatur nicht höher als 600° gesteigert wird.

Auch Mayer und Altmayer bemerken diese Tatsache (S. 3067). Wir werden gleich noch darauf zurückkommen.

Mayer und Altmayer haben bei ihren Versuchen statt des Quarzkolbens ein Hartglasgefäß angewandt. Es blieb zu untersuchen, ob das Gefäßmaterial die Resultate veränderte. Das von uns benutzte Hartglasgefäß war dem von Mayer und Altmayer beschriebenen möglichst genau nachgebildet und durch einen Capillarschliff mit dem Apparat verbunden. Zunächst wurde geprüft, ob bei den Versuchstemperaturen Wasserstoff durch Hartglas diffundieren kann. Es schien das nicht ganz ausgeschlossen, nachdem von Berthelot für 760° eine Diffusion von Wasserstoff durch Jenaer Glas nachgewiesen ist¹⁾. Das Gefäß wurde mit Wasserstoff gefüllt 43 Stunden auf 470—580° erhitzt, die Kontrolle ergab einen Verlust von nur 0.2 ccm.

Nun wurden 2.78 g Nickel aus der zweiten Versuchsreihe in Wasserstoff erhitzt; das Metall hatte sich beim Umfüllen an der Luft spurenweise oxydiert, denn bei dem ersten Versuch wurde ein Verlust von 2 ccm Wasserstoff gefunden.

In dem Leerversuch war festgestellt worden, daß das Gefäß bei 455° Ofentemperatur 4.0 ccm (reduz.) Gas aufgenommen hatte. Nach dem Einfüllen von 2.78 g (= 0.31 ccm) Nickel wurden mit einer neuen Gasfüllung nach 22½ Stunden bei der gleichen Temperatur 3.8 ccm Wasserstoff in dem Gefäß bestimmt, während ohne Absorption 4.0—0.3 = 3.7 ccm zu erwarten waren. Der bei der Kontrolle gefundene Verlust betrug 0.14 ccm. Eine meßbare Absorption hatte also nicht stattgefunden.

Schließlich haben wir noch den Wasserstoff absichtlich mit reichlich 6% Stickstoff verunreinigt. Auch in diesem Versuch konnte keine Absorption gemessen werden.

Nach den Versuchen von Sieverts und Beckmann absorbiert 1 Vol. Nickel zwischen 377° und 580° 0.25—0.5 Vol. Wasserstoff. Bei Anwendung von 2.8 g Nickel (= 0.3 ccm), war also danach im Höchstfall eine Absorption von 0.15 ccm zu erwarten. Die Versuchsfehler werden etwa ebenso groß sein; d. h. bei Anwendung so geringer Nickelmenngen war in dem untersuchten Temperaturintervall eine sicher meßbare Absorption überhaupt nicht zu erwarten. Unsere Versuche bestätigen somit die früher gewonnenen Resultate.

Wie die von Mayer und Altmayer gefundenen Absorptionen zu erklären sind, vermögen wir nicht zu sagen. Wir haben zuerst

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 6, 145 [1905].

geglaubt, daß das Nickeloxyd bei 500° nicht vollständig reduziert wird. Das ist auch in der Tat der Fall, kann aber die Resultate nicht wesentlich beeinflussen, weil die Reduktion bei einer bestimmten Temperatur nach einiger Zeit praktisch zum Stillstand kommt, so daß sehr wohl konstante Werte erhalten werden können. Daß ein solches Nickel aber nicht oxydfrei ist, zeigt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. 27 g Nickel (Kahlbaum) wurden bei 580° so lange in Wasserstoff erhitzt, bis eine neue Gasfüllung in $\frac{1}{2}$ Stunde keine Volumenabnahme mehr zeigte. Als dann die Temperatur auf 1044° gesteigert wurde, ergab die Kontrolle einen Verlust von 7.6 ccm, die noch zur Reduktion verbraucht worden waren¹⁾.

Mayer und Altmayer haben die Abweichung ihrer Resultate von den unserigen dadurch zu erklären versucht, daß wir das Gleichgewicht in keinem Fall erreicht haben sollen, weil die Einstellungszeiten zu kurz und die angewandten Nickelmengen zu beträchtlich waren. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen einem festen Körper und einem chemisch-einheitlichen, auf konstantem Druck gehaltenen Gase kann durch eine Vergrößerung der Metallmenge auf das n -fache nur unwesentlich beeinflußt werden, wenn die Metalloberfläche gleichfalls auf das n -fache wächst, d. h. es kommt nicht auf die Menge, sondern auf das Verhältnis der Oberfläche zur Menge an.

Das von uns benutzte Nickel (Kahlbaum) war ein ziemlich gleichförmiges Produkt, die Einstellung des Gleichgewichts konnte also bei 17 g nicht wesentlich langsamer erfolgen als bei 3 g derselben Probe. Aber selbst wenn die beiden Einwände berechtigt wären, würden sie die Differenz in den Resultaten nicht erklären. Wir hätten mit den größeren Nickelmengen doch mindestens, absolut genommen, ebenso hohe Werte für die Wasserstoffabsorption finden müssen. Die niedrigste Zahl aus den Beobachtungen von Mayer und Altmayer für 2.7 g Nickel ist 15 ccm, der höchste für 16.8 g Nickel von uns gefundene Wert: 1.9 ccm. Wir hatten ferner beobachtet, daß das bei 1000° absorbierte Gas beim Erkalten wieder abgegeben wird. Das wäre unmöglich, wenn bei niedrigen Temperaturen mehr Wasserstoff absorbiert würde.

¹⁾ Ähnliche Beobachtungen sind am Eisen und Kobalt von Richards gemacht worden, vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 252 [1900], **22**, 226 [1900]; vergl. auch Schützenberger, Compt. rend. **114**, 1149 [1892]; refer.: Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 790 [1892]. Auch mit Palladiummohr haben wir dieselbe Erfahrung gemacht.

Um unsere früheren Resultate nochmals zu prüfen, haben wir einen vollständigen Versuch mit 27 g Nickel (Kahlbaum) durchgeführt.

26.97 g Nickel (Kahlbaum) im Quarzkolben.

Stickstoffversuch:

Anfangsvolumen: 13.4 ccm (20.2°, 746 mm), reduziert: 12.25 ccm.

Barometer-stand	Off	Büretten-volumen	Gas im Kolben
750	212°	6.90	5.35
750	314°	7.59	4.66
750	419°	8.04	4.21
750	520°	8.47	3.78
750	620°	8.89	3.36
746	721°	9.19	3.06
746	822°	9.42	2.83
746	923°	9.67	2.58

Kontrolle (abgepumpt bei 620°): Bürettenvolumen . . . 8.89 ccm
 abgepumpt 3.37 »
 12.26 ccm
 Verlust 0.01 ccm.

Wasserstoffversuch.

Anfangsvolumen: 13.3 ccm (18.2°, 747 mm), reduziert: 12.25 ccm.

Barometer-stand	Zeit Min.	Off	Büretten-volumen	Gas im Kolben		
				gesamt	frei	absorbiert
747	0	212°	6.44	5.81	5.35	0.46
747	15	314°	6.94	5.31	4.66	0.65
747	30	419°	7.16	5.09	4.21	0.88
747	60	520°	7.32	4.93	3.78	1.15
		620°	7.35	4.90	3.36	1.54
		721°	7.34	4.91	3.06	1.85
		822°	7.25	5.00	2.83	2.17
	120	923°	7.06	5.19	2.58	2.61

Kontrolle: Bürettenvolumen 7.06 ccm
 abgepumpt 5.12 »
 12.18 ccm
 Verlust 0.07 ccm.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der früher an 16.5 g Nickel gefundenen Zahlen mit den jetzt an 27 g Nickel beobachteten. Die Werte sind in Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Nickel ausgedrückt.

OfT ¹⁾	16.5 g Ni	27 g Ni
212°	0.16	0.15
314°	0.24	0.22
419°	0.34	0.30
520°	0.46	0.38
620°	0.56	0.51
721°	0.67	0.62
822°	0.79	0.72
923°	0.92	0.87

Die Werte zeigen hinreichende Übereinstimmung. Wir haben ferner den Einfluß des Druckes auf die Absorption des Wasserstoffs durch Nickel festgestellt. Dabei haben wir Temperaturen über 800° gewählt, weil dort die Absorptionen mit größerer Sicherheit meßbar werden. Die experimentellen Einzelheiten werden wir im Zusammenhang mit ähnlichen, schon abgeschlossenen Versuchen an anderer Stelle veröffentlichen; es muß hier genügen, die Resultate kurz wiederzugeben. Angewendet wurden 26.97 g Nickel (Kahlbaum).

Erster Versuch: Temperatur 923°.

Druck in mm Hg . . .	764	663	584	448	319	164	129
cem H ₂ (reduz.), von 27 g Nickel absorbiert . .	2.63	2.50	2.39	2.06	1.62	1.11	0.98
\sqrt{p} _m	10.5	10.3	10.1	10.3	11.0	11.5	11.6
p : m	290	—	—	—	—	—	132

Zweiter Versuch: Temperatur 822°.

Druck in mm Hg . . .	764	660	583	529	447	318	165	132	88	52
cem H ₂ , von 27 g Nickel absorbiert	2.20	2.08	1.93	1.86	1.71	1.41	1.01	0.89	0.72	0.5
\sqrt{p} : m	12.6	12.4	12.5	12.4	12.4	12.7	12.7	12.9	13.0	14.4
p : m	347	—	—	—	—	—	—	—	122	104

Bei 822° und 923° ist die Absorption des Wasserstoffs durch metallisches Nickel also nicht dem Druck proportional, sondern sehr annähernd der Quadratwurzel aus dem Druck. Im Sinne molekular-theoretischer Betrachtungsweise bedeutet das, daß der Wasserstoff im

¹⁾ Die Ofentemperaturen für die früher gefundenen Zahlen sind nach der Ztschr. f. physikal. Chem. 60, 133 gegebenen Pyrometereichung korrigiert.

