

diente. Man kann immer solche passende physikalisch-chemische Bedingungen des Niederschlags aussuchen, unter denen die schädlichen Einflüsse der nicht extrareinen Reagentien durch

andere, die dispersoide Synthese begünstigende Faktoren reichlich kompensiert werden können. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *Osaka, März 1924.*

## Metallsole in nichtdissoziierenden Dispersionsmitteln.

### II. Die Zusammensetzung der dispersen Phase von Nickelsolen in Benzol und Toluol.

Von E. Hatschek u. P. C. L. Thorne (London).

(Eingegangen am 7. Oktober 1924.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> haben wir die allgemeinen Eigenschaften der Sole beschrieben, welche sich bilden, wenn kautschukhaltige Lösungen von Nickelcarbonyl in Toluol und Benzol erhitzt werden. Von besonderem Interesse war das Verhalten der Sole im elektrischen Felde: die disperse Phase bewegte sich nämlich nach beiden Polen. Eine Untersuchung der, bei verschiedenen Potentialgefällen abgedehnten Mengen führte zu dem Schlusse, daß von Anfang an positiv und negativ geladene Teilchen vorhanden sein mußten.

Die einzige Möglichkeit, eine Erklärung dieses anomalen Verhaltens zu finden, lag wohl darin, einen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung des positiven und negativen Anteils festzustellen. Die in der ersten Arbeit mitgeteilten Analysen der Anoden- und Kathodenfällungen ergaben einen angenähert gleichen Nickelgehalt in beiden. Dies würde die Identität der positiven und negativen Anteile natürlich nur für den Fall beweisen, daß beide (abgesehen vom Gehalt an Kautschuk) ausschließlich aus metallischem Nickel bestehen. Um über diesen Punkt Aufschluß zu gewinnen, wurden weitere Untersuchungen in der folgenden Weise ausgeführt: es wurden gemessene Volumina von Solen, oder gewogene Mengen der Elektrodenfällungen im Nitrometer mit Salzsäure behandelt, die abgegebenen Gase gemessen und analysiert, sowie der Nickelgehalt in der Lösung bestimmt. Es ergab sich nun, daß im allgemeinen die gefundene Wasserstoffmenge geringer war, als die aus dem Ni-Gehalte berechnete, falls alles Ni als metallisch angenommen wurde. Außerdem enthielt das Gas auch immer CO<sub>2</sub> in wechselnden Mengen, und es erschien daher als nächste Aufgabe, einen Zusammenhang zwischen dem Ladungssinn einerseits und dem relativen Gehalt an metallischem Ni und CO<sub>2</sub> aufzudecken.

Es ist vielleicht zweckmäßig, an dieser Stelle auf eine, bereits in der ersten Arbeit mitgeteilte Beobachtung zurückzugreifen (loc. cit. S. 2), nämlich die Bildung eines „blaßgrünen, nickelhydroxydähnlichen“ Niederschlags in den Benzol- oder Toluollösungen von Ni(CO)<sub>4</sub>. Der Niederschlag ist ein Oxydationsprodukt und seine Bildung kann nur durch die strengsten Vorsichtsmaßregeln gegen Luftzutritt hintangehalten werden. Die grüne Substanz ist bereits von früheren Beobachtern bemerkt und untersucht worden; eine größere Menge derselben wurde neuerdings von einem von uns (P. C. L. Thorne) analysiert, mit folgendem Resultat: das lufttrockene Präparat ergab Ni 39,63, 40,11 Proz.; CO<sub>2</sub> 15,92, 16,21 Proz. Bei 120° getrocknet verlor es 22,53 Proz. (Wasser) und verwandelte sich beim Glühen in schwarzes Nickeloxyd. Bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure in einer Buntenschen Bürette wurde als einziges Gas CO<sub>2</sub> abgegeben. Die Substanz ist demnach als ein wasserhaltiges, basisches Nickelcarbonat anzusprechen. Beim Erhitzen unter Toluol verändert sich die Substanz auch beim Sieden nicht.

Von besonderem Interesse ist jedoch, daß in Gegenwart von Kautschuk, in der gewöhnlich benützten Konzentration von 1/6 Proz., keine Niederschlagsbildung stattfindet, sondern die grüne Substanz kolloid dispers bleibt. Das Sol hat eine lebhaft gelbgrüne Farbe und merkliche Opaleszenz. Bei der Kataphorese mit der üblichen Anordnung — direkt in das Sol tauchenden Aluminiumelektroden und einem Potentialgefälle von za. 400 Vol/cm — wanderte die disperse Phase ausschließlich zur Kathode.

Da die Nickelcarbonyllösung außerordentlich leicht oxydiert, so war die Möglichkeit einer Bildung dieses grünen Sols während der Herstellung der Nickelsole, durch längeres Erhitzen der Ni(CO)<sub>4</sub>-Lösung nicht ganz ausgeschlossen. Hierdurch wäre ein gewisser Anteil von disperser Phase, die mit Sicherheit als positiv geladen

<sup>1)</sup> E. Hatschek u. P. C. L. Thorne, Koll.-Zeitschr. 33, 1 (1923).

anzusehen ist, erklärt, aber natürlich noch keineswegs das Vorhandensein von positiven und negativen Teilchen im schwarzen Sol. Ohne über die Wirkung des grünen Sols irgendwelche Hypothesen zu bilden, hielten wir es für ratsam, Sole herzustellen, in welchen die Bildung desselben, resp. deren Ursache, Oxydation, so weit als möglich ausgeschlossen war. Anstatt erst Lösungen von Karbonyl in kaltem Toluol zu bereiten und diese durch nachträgliches Erhitzen in Sol zu verwandeln, wurde daher versucht, das Karbonyl in siedendes Toluol zu leiten; es zeigte sich, daß auch dieses Verfahren zur Solbildung führte. Da die ganze Apparatur vor Einleitung des Karbonyls mit Wasserstoff gefüllt wurde, und da das Karbonyl als solches nur ganz kurze Zeit besteht, so war bei dieser Anordnung (deren Einzelheiten im Anhang beschrieben und illustriert sind) eine Oxydation ziemlich vollständig ausgeschlossen.

Ein auf diese Weise vorbereitetes Sol ( $T_{36}$ ) zeigte sich bei der Kataphorese als ausschließlich negativ geladen. Der Anodenniederschlag wurde in der oben beschriebenen Weise analysiert und ergab folgendes Resultat:

Gesamtes Ni	. . .	0,083 g
H <sub>2</sub>	. . .	26,2 ccm
CO <sub>2</sub>	. . .	1,4 ccm
Metallisches Ni	. . .	0,065 g
(aus H <sub>2</sub> berechnet)		
Prozent metallisches Ni	. 78	

Es sei noch die Analyse eines zweiten Sols ( $T_{29}$ ) mitgeteilt, das ebenfalls ausschließlich negative Teilchen enthielt. Dies war zwar nach dem älteren Verfahren hergestellt, aber mit besonderen, und anscheinend erfolgreichen Vorsichtsmaßregeln gegen die Oxydation.

Gesamtes Ni	. . .	0,1285 g
H <sub>2</sub>	. . .	44,4 ccm
CO <sub>2</sub>	. . .	2,0 ccm
Metallisches Ni	. . .	0,111 g
(aus H <sub>2</sub> berechnet)		
Prozent metallisches Ni	. 86,7	

Es läßt sich auf Grund dieser Resultate wohl sagen, daß Hintanhaltung der Oxydation zur Bildung von Solen führt, die ausschließlich Teilchen mit negativer Ladung und mit einem hohen Gehalt an metallischem Nickel enthalten. Daß ein solcher aber nicht durchweg charakteristisch für negativ geladene Teilchen ist, ergibt sich aus der Analyse der Kathodenniederschläge aus Solen, die sowohl negative als positive Teilchen enthielten, z. B.

#### $T_{35}$ positive und negative Teilchen.

	Niederschlag an	Anode	Kathode
Gesamtes Ni	. . .	0,136 g	0,082 g
H <sub>2</sub>	. . .	33,1 ccm	16,2 ccm
CO <sub>2</sub>	. . .	1,0 ccm	1,4 ccm
Metallisches Ni	. . .		0,040 g
(aus H <sub>2</sub> berechnet)		0,083 g	
Prozent metallisches Ni	. 60,8		48,8

Der Gehalt an metallischem Nickel ist demnach im negativ geladenen Anteil um über 20Proz. höher als im positiv geladenen; andererseits ist der, überhaupt geringe Gehalt an CO<sub>2</sub> zwar in positivem Anteil größer, doch nicht genügend, um den Mindergehalt an metallischem Ni zu erklären, der daher wohl auf einen höheren Oxydgehalt im Kathodenniederschlag zurückzuführen ist. Andererseits ist aber der Prozentsatz an metallischem Nickel in dem Anodenniederschlag des Sols mit negativen und positiven Teilchen wieder bedeutend geringer, als in der dispersen Phase der beiden ausschließlich negativen Sole.

Noch schwerer zu deuten werden jedoch diese Resultate dadurch, daß einerseits ein noch bedeutend niedrigerer Gehalt an metallischem Nickel mit einer negativen Ladung vereinbar zu sein scheint, und andererseits auch Sole untersucht wurden, die sowohl negative als positive Teilchen mit demselben Prozentsatz an metallischem Nickel enthielten. Ein Beispiel genügt:

	Niederschlag an	Anode	Kathode
Gesamtes Ni	. . .	0,096 g	0,066 g
H <sub>2</sub>	. . .	16,8 ccm	11,8 ccm
CO <sub>2</sub>	. . .	1,8 ccm	2,1 ccm
Metallisches Ni	. . .	0,042 g	0,029 g
(aus H <sub>2</sub> berechnet)			
Prozent metallisches Ni	. 43,7		43,9

Der Unterschied im Prozentgehalt an metallischem Ni ist hier so gering, daß er die Versuchsfehler nicht übersteigt. Abgesehen von dem auch ziemlich geringen Unterschiede im CO<sub>2</sub> Volumen ist also mit den soweit benützten analytischen Hilfsmitteln kein Unterschied in der Zusammensetzung der positiven und negativen Anteile an disperser Phase zu konstatieren.

Obzwar angesichts dieser Resultate die Hypothese, daß ein Zusammenhang zwischen Oxydbildung und positiver Ladung besteht, ziemlich jede Stütze zu verlieren scheint, hielten wir es doch für ratsam, den Einfluß des ausgesprochen positiven Materials, d. i. des grünen Sols, auf — sozusagen — synthetischem Wege etwas weiter zu erforschen. Zu diesem Zwecke wurde

dieses Sol als Ausgangsmaterial statt des reinen Dispersionsmittels verwendet, indem durch das siedende grüne Sol weiteres Karbonyl geleitet wurde, welches dann das schwarze Sol bildete. Es wurden zwei Partien Sol auf diese Weise hergestellt und in der üblichen Weise analysiert. Die Resultate stimmen unter einander recht gut überein, weichen aber in der merkwürdigsten Weise von den bisher angeführten ab:

### T<sub>38</sub> positive und negative Teilchen.

Niederschlag an	Anode	Kathode
Gesamtes Ni . . . . .	0,1946 g	0,1926 g
H <sub>2</sub> . . . . .	4,66 ccm	5,20 ccm
CO <sub>2</sub> . . . . .	22,8 ccm	17,6 ccm
Metallisches Ni . . . . .	0,0116 g	0,0130 g
(aus H <sub>2</sub> berechnet) . . . . .		
Prozent metallisches Ni . . . . .	5,4	6,6

### T<sub>39</sub>, positive und negative Teilchen.

Gesamtes Ni . . . . .	0,2229 g	0,2191 g
H <sub>2</sub> . . . . .	6,6 ccm	5,8 ccm
CO <sub>2</sub> . . . . .	25,0 ccm	20,8 ccm
Metallisches Ni . . . . .	0,0165 g	0,0145 g
(aus H <sub>2</sub> berechnet) . . . . .		
Prozent metallisches Ni . . . . .	7,4	6,7

Diese beiden Sole enthalten positive und negative Teilchen in annähernd gleichen Mengen, während die auf die gewöhnliche Weise bereiteten, im allgemeinen einen größeren Anteil an negativer disperser Phase aufweisen. Viel bemerkenswerter ist jedoch der Umstand, daß der Prozentgehalt an metallischem Nickel im negativen Anteil auf  $\frac{1}{8}$  —  $\frac{1}{10}$  des normalen Wertes gesunken ist; ja, er beträgt nur etwa  $\frac{1}{8}$  des im positiven Anteils normaler Sole gefundenen Prozentsatzes. In einem der beiden Sole ist sogar der Prozentsatz an metallischem Nickel im negativen Anteile niedriger als im positiven.

Zieht man nun aus dem oben gegebenen Material, welches nur eine, übrigens durchaus typische Auswahl aus einer größeren Anzahl vollständig durchgeführter Untersuchungen bietet, die Bilanz, so ist wohl der Schluß unvermeidlich, daß die negativen Teilchen sich von den positiven nicht notwendigerweise in ihrer chemischen Zusammensetzung, soweit diese durch die Analyse aufgedeckt ist, unterscheiden. Hiermit sind die, experimentell festgestellten Tatsachen zusammengehalten, daß sich bei peinlicher Vermeidung von Luftzutritt rein negative Sole bereiten lassen, deren disperse Phase auf 100 Teile Nickel rund 80 Teile als metallisches Ni enthält, wäh-

rend das beständige, grüne Oxydationsprodukt, welches überhaupt kein freies Metall enthält, rein positiv geladen ist. Ferner sei nochmals daran erinnert, daß zur Solbildung ein gewisser Gehalt an Kautschuk nötig ist, der bei der großen Mehrzahl der Sole  $\frac{1}{6}$  Proz., d. i. 1,66 g pro Liter betrug, während der Gehalt an Nickel zwischen 1 und etwa 8 g pro Liter schwankte. Der Kautschuk wandert, wie in der ersten Arbeit dargelegt, bei der Elektrophorese mit und trägt ziemlich konstant ungefähr die Hälfte des Gewichts an Niederschlag auf beiden Elektroden.

Die Schutzwirkung im vorliegenden Falle besteht wohl zweifellos darin, daß die bei der Zersetzung des Karbonyls und dessen eventueller Oxydation gebildeten Produkte sich an die Kautschukteilchen anlagern und ein zum großen Teile elektrisch neutrales Teilchen bilden, dem nur durch die äußerste Schichte, welche positiv oder negativ sein kann, die Ladung erteilt wird. Dieser Unterschied in der Zusammensetzung der Grenzschicht würde sich bei der Analyse kaum zeigen, so daß das Vorkommen positiver und negativer Anteile von identischer Zusammensetzung mit der oben gemachten Annahme vereinbar ist. Weiter könnte man aus derselben vielleicht folgern, daß der Aufbau, resp. die Aufladung der Teilchen, allmählich vor sich geht, und daß die elektrischen Eigenschaften sich während der Solbildung, die gewöhnlich einige Stunden dauerte, ändern können. Eine Untersuchung des Sols zu verschiedenen Zeitpunkten während der Bildung desselben wurde bisher nicht ausgeführt; dagegen wurden mehrmals unbeabsichtigter Weise (infolge mangelhafter Karbonylentwicklung) verdünntere Sole, mit einem Gehalt von 0,1—0,2 g Ni pro Liter erhalten, die selbst nach mehrstündiger Einwirkung des üblichen Feldes, etwa 400 Vol/cm, keine Spur von Kataphorese zeigten, also in diesem Stadium elektrisch neutral waren.

Die elektrischen Eigenschaften von Organosolen sind bisher so wenig untersucht worden, daß es unmöglich ist zu entscheiden, ob die Wanderung nach beiden Polen eine Eigentümlichkeit der Nickelsole, oder etwa ein mehr oder weniger allgemeines Charakteristikum der Metallorganosole überhaupt ist. Uns ist nur ein Fall bekannt, in welchem der Ladungssinn solcher Systeme wirklich bestimmt wurde, nämlich an den von P. P. v. Weimarn hergestellten Gold- und Silberorganosolen<sup>2)</sup>. Die Methode ist sehr

<sup>2)</sup> P. P. v. Weimarn, Ausg. Ural Berginst. 1917 und private Mitteilung.

einfach: Goldchloridlösung wird mit Na-Oleat gefällt und das Koagulum mit Ammoniumnitrat ausgesalzen, wobei es an die Oberfläche tritt und sich rasch dunkel färbt. Beim Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln bilden sich schön rubinrote oder purpurfarbige, beständige Sole. v. Weimarn unterwarf diese, und analog bereitete Silbersole der Kataphorese in sehr hohem Potentialgefälle (Influenzmaschine) und fand, daß die disperse Phase in wenigen Minuten ausschließlich auf der Anode niedergeschlagen wurde.

In einer vor kurzem erschienenen, zusammenfassenden Arbeit „Neuere Untersuchungen über den Aufbau der Kolloide“<sup>3)</sup> widmet Wo. Pauli einen Abschnitt den Organosolen. Er erörtert darin die durch die viel niedrigeren Dielektrizitätskonstanten bedingten Faktoren: verminderte Ionisation einerseits und andererseits erhöhte Tendenz zur Assoziation, und schreibt dann: „In solchen Medien wird die Bildung einfacher Ionen infolge der vorhandenen starken assoziierenden Kräfte überhaupt sehr zurücktreten, unter Umständen vollständig verschwinden, gegenüber der Bildung komplexer Ionen. Es werden also beiderlei Ionen durch Assoziation von neutralen Anteilen stark vergrößert sein. Wir begegnen hier als Folge der durch die kleine Dielektrizitätskonstante verstärkten elektrostatischen Feldwirkungen ähnlichen Erscheinungen, die wir bei gewissen Salzen mit höherwertigen Metallionen, z. B. dem dreiwertigen Aluminium und noch mehr dem vier Ladungen tragenden Zirkon, hier aber als Resultat der starken elektrostatischen Felder um die Metallionen gefunden haben. Es ist dies die Bildung von entgegengesetzten Komplexen, die im entgegengesetzten Strome einen Metalltransport nach beiden Polen hervorruft. E. Hatschek und P. C. L. Thorne (London) haben jüngst an aus Nickelkarbonyl im Toluolbenzolgemisch hergestellten Nickelsolen die überraschende und unerklärte Beobachtung gemacht, daß hier eine Solwanderung nach beiden Solen stattfindet, ein Phänomen, das, wie wir glauben möchten, nunmehr viel von seinem auffälligen Charakter verliert und an analoge Erfahrungen bei Hydrosolen angeschlossen werden kann.“

Diese Betrachtungen scheinen uns durchaus anwendbar auf ein anderes von Pauli zitiertes Beispiel, die Neuberger'schen Sole in Methylalkohol, d. i. in einem noch merklich dissoziierenden Dispersionsmittel (die elektrischen

Eigenschaften dieser Sole sind bisher nicht untersucht). Dagegen ist es uns nicht ganz klar, wie eine Erklärung, die elektrolytische Ionen postuliert, sich den Verhältnissen bei den Nickelsolen anpassen läßt. Die Zersetzung des Nickelkarbonyls ist keine Ionenreaktion, und sie findet statt in einem Dispersionsmittel, das wohl als nichtdissoziierend angesprochen werden darf. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Zersetzung des Karbonyls in Lösung eine reine Dissoziation ist (Karbonyldampf dissoziiert erst bei 200°) oder ob eine Reaktion zwischen Karbonyl und Lösungsmittel eventuell durch Ni katalysiert, stattfindet — eine Möglichkeit, die immerhin beachtenswert scheint. Das Fundamentalproblem bei diesem und — falls sich solche finden — ähnlichen Solen scheint uns der Ursprung der Ladungen überhaupt; zur Erklärung des Vorkommens von positiven und negativen Teilchen haben wir versuchsweise das Zusammentreten von positiv und negativ geladenen Elementen oder Bausteinen angenommen, ohne irgend welche Hypothese zu bilden, woher letztere ihre Ladung erhalten.

Wir hatten die Untersuchung dieses Falles von Solbildung in einem nichtdissoziierenden Dispersionsmittel in der Hoffnung unternommen, auf einen besonders einfachen Vorgang gestoßen zu sein, da die Faktoren, welche sich bei Hydrosolen so bequem zur Bildung von Hypothesen heranziehen lassen, wie Gegenwart und Adsorption von Ionen, hier abwesend waren. Die überraschenden Komplikationen, die bei der näheren Untersuchung zutage traten, bewiesen einerseits, daß die Verhältnisse in Organosolen nicht notwendigerweise einfacher liegen, als in Hydrosolen; andererseits aber gewiß auch, daß zur Vervollständigung unserer Kenntnis der dispersen Systeme eine viel intensivere Erforschung der Organosole unvermeidlich ist. Wir beabsichtigen, das Studium des Nickelsols fortzusetzen, doch scheint uns die Bearbeitung des Themas auch von anderer Seite sehr wünschenswert. Die einzige Schwierigkeit oder, genauer gesprochen, Unbequemlichkeit ist die Herstellung des Nickelkarbonyls, die bei Vernachlässigung einiger einfacher Vorsichtsmaßregeln oft „launhaft“ verläuft. Wir geben daher im Anhang eine genaue Beschreibung der von uns seit einem Jahre mit Erfolg benützten Apparatur, mit welcher Karbonyl sechs bis acht Stunden lang ohne Aufsicht in genügenden Mengen entwickelt werden kann.

<sup>3)</sup> Wo. Pauli. Die Naturwissenschaften 12, 556 (1924).

## ANHANG.

## Bereitung und Absorption des Nickelkarbonyls.

Die Vorschriften, die in der Literatur zu finden sind, laufen meist darauf hinaus, daß Nickeloxyd auf einem porösen Träger, z. B. Bimsstein, gebildet und dann zu Metall reduziert wird. Wir haben dies bei unseren ersten Versuchen auch getan, jedoch gefunden, daß die große Oberfläche, auf welche das Verfahren abzielt, ziemlich illusorisch ist. Die Karbonylentwicklung hörte häufig in ganz unerklärlicher Weise, manchmal innerhalb einer oder zwei Stunden vollständig auf.

Wir gaben daher die Verwendung eines porösen Materials auf und arbeiteten mit Nickeloxalat. Das sorgfältig gewaschene und getrocknete Oxalat wurde in einem Kugelrohre aus schwer schmelzbarem Glase durch langsames Erhitzen im Wasserstoffstrome zersetzt und das sehr poröse Oxyd bei dunkler Rotglut reduziert. Das Durchleiten von Wasserstoff schon bei der Zersetzung des Oxalats trägt wesentlich zur Bildung eines geeigneten Produktes bei.

kalischer Pyrogallollösung gefüllt, B das mit fein verteiltem Nickel gefüllte Kugelrohr, C der Trichter, der mit Wasser bei 50° gefüllt ist, D ein Chlorkalziumrohr und D' ein mehrfach gebogenes Rohr, das zur zeitweiligen Kontrolle der Karbonylentwicklung dient; wird eine Stelle mit einer ganz kleinen Bunsenflamme erhitzt, so bildet sich bei Gegenwart von Karbonyl an derselben ein Nickelspiegel. Von hier wird das Gasgemisch bis nahe an den Boden des Absorptionsgefäßes E geleitet, welches mit dem jeweils verwendeten Dispersionsmittel beschickt ist und entweicht schließlich durch eine kleine, ebenfalls mit Benzol oder Toluol gefüllte Waschflasche F.

Das Karbonyl wurde in E entweder in dem mit Eis gekühlten Dispersionsmittel absorbiert und die Zersetzung durch Erhitzen als eine getrennte Operation ausgeführt, oder es wurde das Dispersionsmittel schon während des Durchgangs von Wasserstoff zum Sieden erhitzt und während der Karbonylentwicklung im Sieden erhalten, so daß die Zersetzung desselben augenblicklich vor sich ging. Die Sole mit hohem

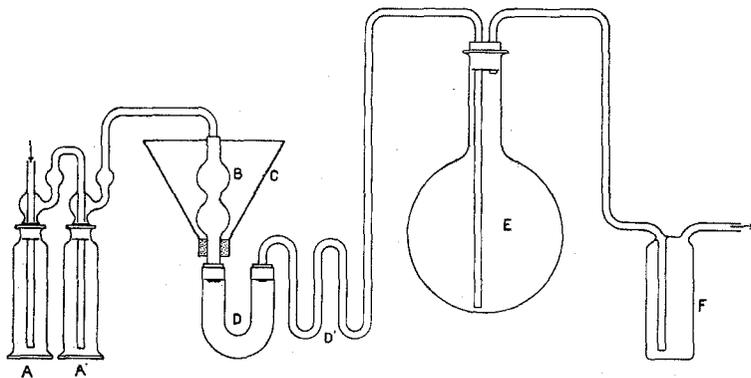


Fig. 1

Das Rohr wurde hierauf, unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff, auf etwa 50° C abgekühlt und in einen heizbaren Trichter gesteckt, in dem es auf dieser Temperatur, die nach älteren Angaben und unserer Erfahrung die optimale für die Karbonylbildung ist, gehalten wurde. Hierauf wurde die ganze Apparatur in der, in Fig. 1 ersichtlichen Anordnung verbunden und, nachdem dieselbe ganz mit Wasserstoff gefüllt war, mit dem Durchleiten von Kohlenmonoxyd begonnen. A und A' sind Waschflaschen resp. mit Schwefelsäure und al-

Gehalt an metallischem Ni ließen sich nur durch das letztere Verfahren erzielen.

In der oben beschriebenen Weise haben wir wiederholt sechs bis acht Stunden lang ununterbrochen einen gleichmäßigen Strom von Karbonyl entwickelt. Läßt man die mit CO gefüllte und sorgfältig verschlossene Apparatur 24 Stunden stehen, so beginnt die Karbonylentwicklung gewöhnlich glatt wieder beim Erwärmen des Kugelrohres auf 50°, ohne daß eine Regenerierung des Nickels notwendig ist.