

nen Eisenrohr von 28 cm Länge und 3,5 cm lichter Weite befand, wurden unter gutem Durchrühren 45 g getrocknetes Bariumfluorid eingetragen. Die vor Feuchtigkeit geschützte Mischung wurde einige Zeit sich selbst überlassen und zur Beendigung der Reaktion bzw. Entfernung der frei werdenden Flußsäure vorsichtig erhitzt. Das Rohr wurde schließlich evakuiert und das Erhitzen und Evakuieren wiederholt, da nur nach Entfernung möglichst allen Fluorwasserstoffs aus der Apparatur auf eine befriedigende Ausbeute an Sulfurylfluorid gerechnet werden kann. Das Rohr wurde nun durch eine aufschraubbare Kappe verschlossen, in die ein rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr eingeschweißt war. Man erhitzte darauf das Rohr erst mit einem, dann mit mehreren kräftigen Brennern und verband, sobald die Luft aus der Apparatur verdrängt war, das Ableitungsrohr mit dem unteren Tubus der einen von zwei miteinander durch einen Schlauch verbundenen Mariotteschen Flaschen, die als Gasometer dienten. Die Menge des entwickelten Sulfurylfluorids schwankte zwischen  $4\frac{1}{2}$  und  $4\frac{3}{4}$  l, was einer Ausbeute von etwa 80 % der Theorie entsprach.

**252. W. Ipatiew und A. Starynkewitsch:**  
**Über die Verdrängung der Metalle der II. Gruppe ungerader Reihen**  
**des periodischen Systems durch Wasserstoff aus Salzlösungen**  
**bei hoher Temperatur und unter hohem Druck.**

(Eingegangen am 19. März 1923.)

In den früheren<sup>1)</sup> Arbeiten wurde gezeigt, daß bei bestimmten Werten von Temperatur und Druck, die wir als kritisch bezeichnet haben, der Wasserstoff die Fähigkeit besitzt, aus der Salzlösung das Metall zu verdrängen, welches dabei in krystallinischem Zustande ausscheidet. Bevor jedoch das Metall aus der Salzlösung ausscheidet — bei jeder Temperatur unter der kritischen — finden ohne Zweifel bei den unter den kritischen liegenden Temperaturen die Erscheinungen der Salz-Hydrolyse statt, weil sich entweder basische Salze oder direkt Metalloxyde bilden, wobei die einen wie die anderen in Form von gut entwickelten Krystallen ausfallen. Bis jetzt sind nur Versuche mit Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalzen gemacht worden, d. h. mit Salzen solcher Metalle, die einen Lösungsdruck von weniger als 1 Atm. oder nicht mehr als  $2 \times 10$  Atm. (bei Kobalt) besitzen.

Um die Frage über die Ausscheidungsmöglichkeit der Metalle mit enorm großem Lösungsdruck zu entscheiden, wurden Versuche mit den Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems (Mendelejeff) vorgenommen, wobei auch die Verdrängung des Quecksilbers aus den Salzlösungen untersucht wurde.

**Die Ausscheidung des Quecksilbers.**

Mercuronitrat: In die Glasröhre, die im Apparat von Prof. Ipatiew eingestellt war, wurden 50 ccm gesättigter Lösung des Mercuronitrats eingeführt und der Wasserstoff bis 100 Atm. eingepumpt. Nach dem Erwärmen im Laufe von 13 Stdn. bei  $160^\circ$  schieden sich hellgelbe, ins Grünliche schimmernde Krystalle und ebenfalls auch metallisches Quecksilber aus, das sich in Tropfenform auf dem Boden der Röhre befand. In den gelben Krystallen befanden sich die ganz feinen Quecksilbertröpfchen eingeschlossen, die nur unter dem Mikroskop sichtbar sind.

Das entstandene gelbe Salz löste sich in der schwachen Salpetersäure und ergab folgenden Gehalt an Quecksilber: I. 83,30, II. 83,02, III. 85,25 % Hg. Die Formel  $2 \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 83,50 %.

<sup>1)</sup> *Z.* 41. 779 [1909], 43. 1746 [1911], 44. 1712 [1912].

Obgleich die quantitativen Bestimmungen ziemlich schwankende Resultate gaben, müssen wir doch als Zusammensetzung des Salzes die Formel  $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  annehmen, weil einerseits das Salz metallisches Quecksilber enthält und andererseits sämtliche qualitativen Reaktionen diese Zusammensetzung des Salzes bestätigen.

Wenn man die Lösung von Mercurinitrat bei einem anfänglichen Wasserstoffdruck von 90 Atm. bis  $225^\circ$  erwärmt, dann folgt die gänzliche Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

**Mercurinitrat:** Für die Versuche wurde die gesättigte Lösung von Mercurinitrat in einer Menge von 50–60 ccm genommen. Unter Wirkung des Wasserstoffes auf die Salzlösung bei  $170$ – $180^\circ$  erfolgt die Reduktion und entsteht Mercuronitrat.

Die ursprüngliche Lösung enthielt kein Oxydulsalz; jedoch nach Erwärmung von 2–3 Stdn. unter einem Wasserstoffdruck von 100 Atm. wurde ein Bestand von Oxydulsalz von 1.8681 g in 60 ccm der Lösung festgestellt; die Reduktion der Salpetersäure wurde bei dieser Temperatur nicht beobachtet. Bei  $240$ – $250^\circ$  scheidet das metallische Quecksilber aus der Lösung, welche sich in einer Quarzröhre befindet, gänzlich aus; man konnte in einigen Versuchen auf der Oberfläche des Quecksilbers rote Krystalle des Quecksilberoxydes beobachten; unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht haben die Krystalle eine hellorange Färbung und besitzen die Eigenschaft der doppelten Lichtbrechung. Die vollständige Ausscheidung des Quecksilbers aus einer salpetersauren Lösung erfolgt in saurer Lösung, ohne daß dabei die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird.

#### Die Ausscheidung des Cadmiums.

**Cadmiumnitrat:** Beim Erwärmen einer 2-n. Lösung des Cadmiumnitrates in der Quarzröhre bei  $180^\circ$  (im Apparat für hohen Druck) im Laufe von 7 Stdn. bei einem Wasserstoffdruck von ca. 110 Atm. erfolgt keine Reaktion. Beim Erwärmen bis  $220^\circ$  und einem Druck von 135 Atm. bildete sich in oberen Teilen der Lösung eine große Menge von Krystallen, deren Zusammensetzung man jedoch nicht genau feststellen konnte.

Die Analyse ergab folgendes: CdO 89.72,  $\text{NO}_2$  11.18 %; die Formel, die dieser Zusammensetzung am meisten entspricht, sollte sein:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 7\text{CdO}$  (ber. CdO 89.93,  $\text{NO}_2$  10.07 %); solch ein Salz ist für Cadmium unbekannt.

Beim Erwärmen bis  $270^\circ$  und einem Druck von 220 Atm. im Laufe von 10 Stdn. scheidet sich aus der Lösung des Cadmiumnitrates außer den oben genannten Krystallen auch metallisches Cadmium in Form eines krystallinischen, dunkelgrauen Pulvers ab. Bei einer Untersuchung des von den Krystallen befreiten Cadmiumpulvers unter dem Mikroskop ist leicht seine krystallinische, hexagonale Form zu erkennen; bei der Einwirkung von Salzsäure auf Cadmiumpulver entweicht Wasserstoff, und bei Bearbeitung mit farbloser Salpetersäure bilden sich Stickstoffoxyde. Man kann auch in einer Glasröhre, obgleich bei dieser Temperatur das Glas stark angegriffen wird, aus einer 1-n. Lösung etwa 0.5 g metallisches Cadmium sammeln.

**Schwefelsaures Cadmium:** Beim Erwärmen einer 2-n. Lösung des Cadmiumsulfats in einer Quarzröhre bei  $260$ – $280^\circ$  und einem Druck von 250 Atm. im Laufe von 6–8 Stdn. entstanden Spuren des metallischen Cadmiums in Form eines Anfluges auf den Wandungen der Röhre (der

Anflug befand sich ein wenig über der Fläche der zurückgebliebenen Flüssigkeit); auf dem Boden der Röhre befand sich ein dichter krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser löst und dessen Analyse folgendes ergab: Cd 49.74,  $\text{SO}_4$  41.75,  $\text{H}_2\text{O}$  8.51%. Diese Zahlen entsprechen der Formel  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Erwärmen der Cadmiumsulfat-Lösung bei 270–290° entstanden gut entwickelte, gelbe Krystalle, die sich nach der Untersuchung als reines Cadmiumsulfid erwiesen haben. Die Krystalle des Cadmiumsulfids besitzen die Eigenschaft doppelter Lichtbrechung; bei der Bearbeitung mit konz. Salzsäure bildet sich Schwefelwasserstoff. Die Krystalle könnte man eventuell als das künstliche Mineral Greenockit betrachten.

#### Die Ausscheidung des Zinks.

Zinknitrat: Zur Ausscheidung von Zink aus einer Lösung von salpetersauren Zink wurde eine ganze Reihe von Versuchen mit 2-n. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Bei Erwärmung in einer Quarzröhre bis 290° scheidet sich aus der Lösung das basische Salz aus. Bei Temperaturen von 330–350° und bei einem Druck von 300–340 Atm. scheidet sich das Zinkoxyd in Form von durchsichtigen, nadelähnlichen, oft sehr gut entwickelten Krystallen mit grünlichem Schimmer aus. Sie besitzen die Eigenschaft der doppelten Lichtbrechung, und ihre Analyse ergab einen Gehalt an Zinkoxyd von ca. 98.34%; beigemischt ist ca. 1.2% Kieselsäure. Diese Krystalle sind in Schwefelsäure löslich und geben mit Diphenylamin keine Salpetersäure-Reaktion.

Die Zinkoxyd-Krystalle, die bei einer Temperatur von 340–350° und bei einem Druck von 350 Atm. ausgeschieden sind, haben an vielen Stellen schwarze Einschlüßungen mit metallischem Schimmer, welche unter dem Mikroskop bei nicht allzu starker Vergrößerung zu bemerken sind. Bei genauer Untersuchung dieser Einschlüßungen, die eine krystallinische Struktur besitzen, hat sich herausgestellt, daß sie aus Krystallen des metallischen Zinks bestehen. Derartige kleine Krystalle von Zink hatten sich auch auf der inneren Wandung der Quarzröhre ausgeschieden. Bei der Auflösung der Krystalle in Salzsäure wurde die Bildung von Gasbläschen bemerkt; bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Essigsäure wurde Zinksulfid erhalten. Es wurden 20 verschiedene Versuche der Einwirkung von Wasserstoff auf die salpetersäure-haltige Zinklösung gemacht, und man konnte jedesmal die Ausscheidung von metallischem Zink, wenn auch in kleinen Mengen, feststellen.

Schwefelsaures Zink: Beim Erwärmen einer 2-n. Lösung von Zinksulfat bei 290° und einem Wasserstoffdruck von 250 Atm. im Laufe von 5 Stdn. erhielt man Krystalle des Zinksulfides, die die Eigenschaft der Doppelbrechung des Lichts nicht besitzen. Beim Auflösen der Krystalle in der Salzsäure bildet sich Schwefelwasserstoff; manchmal findet man in diesen Krystallen schwarze Einschlüßungen mit metallischem Schimmer, die als Krystalle des metallischen Zinks zu betrachten sind.

Das bei unseren Versuchen erhaltene krystallinische Zinksulfid stellt die auf künstlichem Wege hergestellte Zinkblende dar; das erhaltene Zinksulfid kann zur Herstellung eines phosphoreszierenden Schirms im Spintarskop von W. Crooks verwendet werden, was von G. N. Antonoff bestätigt wurde.

### Einwirkung von Wasserstoff auf Magnesiumsalze.

**Magnesiumnitrat:** Beim Erwärmen einer 2-n. Magnesiumnitrat-Lösung bei 340° und bei einem Wasserstoffdruck von 220—230 Atm. im Laufe von 6 Std. wurden durchsichtige, 6-seitige Plättchen des regulären Systems erhalten, die ihrer Zusammensetzung nach Magnesiumhydroxyd darstellen. Die Analyse der Krystalle ergab 40.65% Mg; für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist aber erforderlich 41.38% Mg. Bei der Einwirkung des Wasserstoffes auf Magnesiumnitrat bei verschiedenen Temperaturen und Druck konnte keine Ausscheidung von metallischem Magnesium festgestellt werden.

**Magnesiumsulfat:** Beim Erwärmen einer 2-n. Lösung von Magnesiumsulfat bei 350° und einem Wasserstoffdruck von 330 Atm. findet die Reduktion zu Magnesiumsulfid statt, das sich bei der Einwirkung von Wasser und hoher Temperatur in Magnesiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zersetzen sollte. In Wirklichkeit trat nach der Reaktion beim Öffnen des Apparates zusammen mit dem Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff aus, und aus der Lösung fällt beim Stehen Magnesiumhydroxyd aus.

Um die Wirkung des Wasserstoffes auf freie Säuren bei hohem Druck klarzulegen, wurden Versuche mit Salpetersäure und Schwefelsäure gemacht. Es hat sich herausgestellt, daß die Salpetersäure (D. 1.4) bei 340° und einem Wasserstoffdruck von 250 Atm. zu Ammoniak reduziert wird; als Endprodukt entstand eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von salpetersaurem Ammonium. Bei der Schwefelsäure, die als ungefähr 10-proz. Lösung bei 340° und einem Wasserstoffdruck von 210 Atm. angewandt wurde, erfolgte fast vollkommene Reduktion zu Schwefelwasserstoff.

Diese Versuche mit der Reduktion der Säuren brachten uns auf den Gedanken, auch eine Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure zu untersuchen, wobei orientierende Versuche über die Einwirkung des Wasserstoffs auf saures kohlen-saures Kalium gemacht wurden. Es wurde für diesen Zweck eine 2-n.-Lösung des sauren kohlen-sauren Kaliums bei 350° und einem Wasserstoffdruck von 380 Atm. erwärmt. Nach 4-stdg. Erwärmen wurde festgestellt, daß die Reduktion tatsächlich stattfand, und die Analyse ergab, daß sich in der Lösung 11% von ameisen-saurem Kalium befand.

Nachdem die erwähnten orientierenden Versuche gemacht worden waren, erschien ganz unabhängig die Arbeit von Bredig und Carter<sup>2)</sup>, die dieselbe Frage der Herstellung der Ameisensäure aus den kohlen-sauren Salzen betrifft, und zwar durch Reduktion derselben mit Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Palladiumschwamm als Katalysator.

A. Andruschtschenko machte in der letzten Zeit eine Reihe weiterer Versuche über die Einwirkung von Wasserstoff auf saures kohlen-saures Kalium unter Druck bei verschiedenen Temperaturen; er stellte auch besondere Versuche über die katalytische Zersetzung der Ameisensäure und deren Salze an. Um die Reaktionsgrenze der Einwirkung von Wasserstoff auf saures kohlen-saures Kalium festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen mit der 20-proz. Salzlösung gemacht; das Salz wurde dabei in die eiserne Röhre des Apparates von Prof. Ipatiew eingeführt. Es hat sich herausgestellt, daß man bei diesen Bedingungen die Temperatur auf der Höhe von 200° halten muß, da bei höheren Temperaturen die

<sup>2)</sup> B. 47, 541 [1914].

Ausbeute an Ameisensäurem Kalium wieder sinkt, wie das die nachstehenden Zahlen deutlich beweisen. Es wurden erhalten bei 24-stdg. Erhitzen: bei 350°: 7.1, bei 300°: 7.0, bei 250°: 6.6, bei 200°: 16.0 % an Ameisensäurem Kalium.

Das Stocken der Reaktion erklärt sich dadurch, daß sich das Formiat bei einer Temperatur, die höher als 200° ist, zersetzt; die Zersetzung kann teilweise auch solche Produkte liefern, welche bei dem Abkühlen keine Ameisensäure mehr bilden können.

Die Versuche werden fortgesetzt, und ihre Resultate, sowie die theoretischen Betrachtungen werden den Gegenstand einer der nächsten Mitteilungen darstellen.

### 253. A. Thiel und A. Daßler: Über den Zustand von Methylorange und Methylrot im Umschlagsintervall.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1923.)

Hinsichtlich des Zustandes von Ampholyten (Amino-säuren usw.) in wäßrigen Lösungen hat N. Bjerrum kürzlich<sup>1)</sup> eine neue, sehr interessante und aussichtsvolle Auffassung entwickelt. Er stellt dabei die Prüfung seiner Theorie mit Hilfe der Farbeigenschaften amphoterer Indikatoren aus der Gruppe der Azofarbstoffe in Aussicht. Wir sind mit ähnlichen Versuchen seit etwa einem Jahre beschäftigt und teilen im Folgenden die Ergebnisse unserer Messungen an den beiden wichtigsten Indikatoren dieser Art, dem Helianthin (Methylorange-Säure) und dem Methylrot, in kurzen Auszüge mit, soweit sie allgemeineres Interesse beanspruchen.

Das von Bjerrum wieder aufgerollte alte Problem des Zustandes der Ampholyte in Lösung und der besonderen Rolle, die dabei Zwitter-Ion und inneres Salz spielen, ist auch von strukturechemischer Bedeutung, weil dabei die Beziehungen zwischen elektrischen Kräften und chemischen Valenzkräften eine Rolle spielen und die Frage nach dem räumlichen Ausdruck der chemischen Bindung im Gegensatz zur bloßen elektrischen Absättigung von Valenzstellen akut wird. Bjerrum mißt den Bredig-Küsterschen »Zwitter-Ionen«, Gebilden etwa von der Form  $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^-$  oder  $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{SO}_3^-$  usw., im Gegensatz zu den in letzter Zeit namentlich von L. Michaelis sehr entschieden vertretenen Ansichten wieder erhöhte Bedeutung bei. Neben dem Zwitter-Ion soll nur noch der »freie« Ampholyt ( $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$  usw.) Anteil an der elektrisch neutralen Form des Ampholyten haben, nicht aber ein »inneres Salz« im eigentlichen chemischen Sinne (wie  $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COO}^-$ ).

Auch wir kommen zu dem Ergebnis, daß Zwitter-Ionen an den in Rede stehenden Gleichgewichten wesentlich beteiligt sind, haben aber andererseits Beobachtungen gemacht, die sich in dem Sinne deuten lassen, daß in bestimmten Fällen auch innere Salze gebildet werden können. Unser Verfahren zur Ermittlung des Zustandes der genannten Stoffe in ihren Lösungen ist das folgende: Durch Löslichkeitsbestimmungen, ausgeführt an Helianthin und an Methylrot in Lösungen, deren Säurestufe ( $p_H$ ) systematisch variiert wurde, bestimmten wir den »isoelektrischen Punkt« im Sinne der von L. Michaelis<sup>2)</sup> gegebenen Definition.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 104, 147 [1923].

<sup>2)</sup> Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, 2. Aufl., S. 56. Berlin 1922, Springer.