

Nickel-Palladium-Katalysators Äthylen-Ausbeuten von bis zu 8.3 Raumprozenten erhalten zu haben. Entgegen diesen Angaben ist es uns nicht gelungen, Äthylen in irgendwie nachweisbaren Mengen zu erhalten, wohl aber bilden sich bisweilen kleine Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe und Nickeltetracarbonyl, das unter Umständen Äthylen vorzutauschen vermag. Zerstörte man das Carbonyl durch Erhitzen auf 250°, so verblieb nur ein Gehalt von 0.1—0.2% mit Bromwasser reagierender Substanz, zu wenig, um eine Identifizierung vornehmen zu können. Daß Orlow selbst auf keinen Fall Äthylen erhalten haben kann, geht aus folgenden Angaben seiner Mitteilung hervor: 1. Die Bromierung mit Brom und Bromwasser gelingt nicht (trotz der hohen Konzentration von über 8%). 2. Vor der Verbrennung wurde das Kohlenoxyd durch Absorption auf dem üblichen Wege entfernt, ohne zu berücksichtigen, daß auch Äthylen durch Kupferchlorür absorbiert wird. Ferner ist auch der angebliche Nachweis durch eine gelbe Quecksilberverbindung nicht stichhaltig, da Kohlenoxyd ebenfalls einen gelben Niederschlag unter den angegebenen Verhältnissen liefert.

Es darf nach diesen Darlegungen als sicher anzunehmen sein, daß Äthylen bisher nicht durch Reduktion von Kohlenoxyd erhalten wurde, wenn auch dahingestellt bleiben muß, durch welches Produkt (Methan, unabsorbiertes Kohlenoxyd bzw. Carbonyl?) die Täuschung Orlows veranlaßt worden ist.

### 381. M. Centnerszwer und C. Strenk: Über Schwefelfluorür, $S_2F_2$ .

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Universität Lettlands.]

(Eingegangen am 18. September 1923.)

Das einzige in der Literatur ausführlich beschriebene Fluorid des Schwefels ist das von Moissan und Lebeau<sup>1)</sup> dargestellte Schwefelhexafluorid,  $SF_6$ , welches sich durch direkte Synthese aus den Elementen bildet. Doch sind auch mehrere Versuche bekannt, die zum Zweck hatten, Schwefelfluoride durch Einwirkung von Schwefel auf Metallfluoride (hauptsächlich solche edlerer Metalle) darzustellen.

So wird berichtet, daß schon Dumas<sup>2)</sup> durch Destillation von  $PbF_2$  oder  $HgF_2$  mit Schwefel ein Fluorid des letzteren erhalten hat, dessen Zusammensetzung aber nicht bestimmt wurde. Weiter soll sich nach Pfaundler<sup>3)</sup> durch Erhitzen von  $PbF_2$  mit Schwefel das Fluorid  $SF_4$  bilden. Dann hat Gore<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Schwefel auf geschmolzenes Silberfluorid ein Gas erhalten, daß an der Luft Nebel bildete und einen Geruch hatte, der zwischen dem des Schwefeldioxydes und des Schwefelchlorürs lag. Eine weitere Untersuchung des Gases ist aber unterblieben.

Aus neuerer Zeit lassen sich folgende Angaben anführen: Ruff und Heinzelmann<sup>5)</sup> erhielten beim Erhitzen von Uranhexafluorid mit Schwefel ein farbloses, kondensierbares Gas, in welchem sie ein neues Schwefelfluorid vermuten. Ruff<sup>6)</sup> stellte fest, daß sich bei der Reaktion zwischen Kaliumfluoroplumbat mit Schwefel bei erhöhter Temperatur ein lauchartig riechendes Gas (seiner Vermutung nach Schwefelfluorür) bildet. Schließlich fanden Ruff und Bablau<sup>7)</sup>, daß beim Erhitzen

<sup>1)</sup> C. r. 130, 865, 984 [1900]; Bl. [3] 27, 230—240; A. ch. [7] 21, 205, [7] 26, 145—178.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Bd. 1, Abl. 2, S. 37 [1909]. <sup>3)</sup> ebenda.

<sup>4)</sup> Chem. N. 24, 291 [1871]. <sup>5)</sup> Z. a. Ch. 72, 63—84 [1911].

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. 98, 27—37 [1916]. <sup>7)</sup> B. 51, 1752—1760 [1918].

von wasserfreiem Mercurifluorid mit Schwefel ein nach Schwefelchlorür riechendes, farbloses Gas entweicht, das sich an den Glaswandungen schnell unter Abscheidung von Schwefel zersetzt; es könnte sich ihrer Meinung nach um Schwefeltetrafluorid handeln.

Den folgenden Untersuchungen wurde die Reaktion zwischen Silberfluorid und Schwefel zugrunde gelegt. Die Reaktionen wurden in Glasgefäßen vorgenommen, obgleich bekanntlich  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  (auch trocknes) bei höherer Temperatur Glas angreift. Doch geht die Reaktion zwischen Fluorid und Schwefel so schnell vor sich, daß die Einwirkung des ersteren auf das Reaktionsgefäß für die Zwecke vorliegender Untersuchung vernachlässigt werden konnte.

Rein qualitativ ergab sich dabei Folgendes: Wird Silberfluorid (Kahlbaum) mit Schwefel (zu gleichen Teilen) zusammen im Reagensglase erhitzt, so bildet sich aus der geschmolzenen Masse ein schwerer Nebel, der langsam über den Rand des Reaktionsgefäßes hinabsinkt. Der Geruch des Gases hat große Ähnlichkeit mit dem des Schwefelchlorürs, ist aber vielleicht noch unangenehmer. Die Wandungen des Reagensglases bedecken sich mit elementarem Schwefel. Ein an die Öffnung gehaltenes angefeuchtetes blaues Lackmuspapier wird gerötet, wobei sich die Nebelbildung verstärkt. Feuchtet man den oberen Rand des Glases an, so wird an den angefeuchteten Stellen eine zusammenhängende Schwefelhaut ausgeschieden.

Wurde das Silberfluorid, das nicht ganz wasserfrei war, längere Zeit im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, so konnte festgestellt werden, daß das entwickelte Gas farblos war und nur unter dem Einflusse von Feuchtigkeit Nebel bildete und Schwefel abschied. Doch scheint es nicht ausgeschlossen zu sein, daß sich auch das trockne Gas an den Glaswandungen teilweise zersetzt, was dann die Vermutung nahelegen würde, daß das von Ruff und Bahlau<sup>7)</sup> aus  $\text{HgF}_2$  und S erhaltene Gas mit dem hier untersuchten identisch sei. In einem Gemisch von fester  $\text{CO}_2$  und Aceton läßt sich das Gas zu einer milchig-trüben Flüssigkeit verdichten.

Um eine größere Menge Gas zu erhalten, wurde nun die in Fig. 1 abgebildete Apparatur zusammengestellt, deren Einzelheiten aus der Zeichnung ohne weiteres klar sein dürften. Das Reagensglas a aus schwer schmelzbarem Glase wurde mit einer Mischung von 1 g Silberfluorid, das im Vakuum getrocknet war, und etwa 4 g getrocknetem Stängenschwefel beschickt, mittels einer Ölpumpe evakuiert und langsam

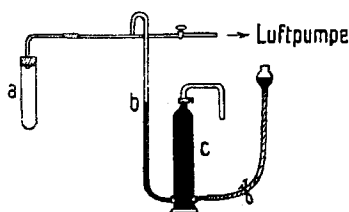


Fig. 1.

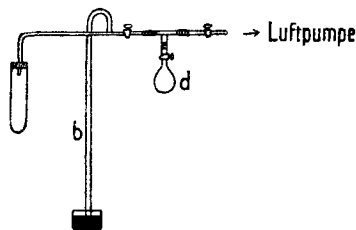


Fig. 2.

erhitzt. Das sich bildende Gas brachte die Quecksilbersäule im Barometerrohr b zum Sinken und wurde abgepumpt; nach 2-maligem Wiederholen dieser Operation konnte man sicher sein, die Luft aus der Apparatur gänzlich entfernt zu haben. Es wurden ungefähr 100 ccm Gas im Gasometer c gesammelt. Sie waren vollständig

farblos. Das Quecksilber wurde angegriffen und bedeckte sich mit einer schwarzen Schicht (Quecksilbersulfid). Als später beim Auseinandernehmen der Apparatur Luft in die Rohrleitungen eindrang, beschlugen sich alle inneren Wandungen mit Schwefel und nach der späteren Reinigung erwiesen sie sich als angeätzt.

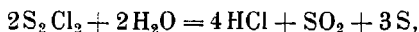
#### Qualitative Analyse.

Zu diesem Zwecke wurden gegen 35 ccm des Gases in verd. Kalilauge geleitet; es wurde schnell absorbiert und elementarer Schwefel ausgeschieden. Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, vom Schwefel abfiltriert und in zwei Teile geteilt. Der auf dem Filter befindliche Schwefel wurde mitsamt dem Filter durch rauchende Salpetersäure oxydiert und gab mit Bariumchlorid eine Fällung von  $\text{BaSO}_4$ .

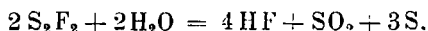
Der erste Teil des Filtrats wurde mit Bariumchlorid versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Salzsäure übergossen; unter Aufbrausen entwickelte sich Schwefeldioxyd. Zum zweiten Teile des Filtrats wurde Calciumchlorid hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit  $\text{SiO}_2$  und konz. Schwefelsäure erwärmt; es entwickelte sich Siliciumfluorid.

Dadurch hat sich also feststellen lassen, daß bei der Umsetzung des Gases mit Kalilauge folgende drei Produkte entstehen: elementarer Schwefel,  $\text{SO}_2$  und F'.

Wenn man bedenkt, daß Schwefelchlorür sich mit Wasser nach folgender Gleichung:



umsetzt, so ist man fast dazu gedrängt, in dem untersuchten Gase das analoge Schwefelfluorür  $\text{S}_2\text{F}_2$  zu vermuten, das mit Wasser, nach der Gleichung:



die oben gefundenen Reaktionsprodukte geben müßte.

Bestimmung der Dichte und des Molekulargewichts.

Einen weiteren Anhaltspunkt sollte die Bestimmung der Dichte und des daraus berechneten Molekulargewichts ergeben.

Zu diesem Zwecke wurde die S. 2250 skizzierte Apparatur (Fig. 2) benutzt.

1. Versuch: Der Apparat wurde bis auf einen Restdruck von 16 mm evakuiert und längere Zeit in diesem Zustande erhalten, wobei das Reaktionsgemisch und die Rohrleitungen erwärmt wurden, um die Feuchtigkeit möglichst zu entfernen. Darauf wurde durch mehrmaliges Entwickeln des Gases und darauffolgendes Evakuieren die Luft entfernt, das zur Dichtebestimmung dienende Kölbchen d in ein Wasser-Eis-Gemisch gestellt und solange Gas entwickelt, bis der Atmosphärendruck (760 mm) erreicht war und das Gas aus dem Barometerrohr b zu entweichen begann. Der Hahn des Kölbchens wurde geschlossen, es selbst abgelöst und, nachdem es sich auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0.2930 g. Das Volum des luftleeren Kölbchens war zu 67.22 ccm bestimmt worden. Daraus berechnet sich das Litergewicht bei 0° und 760 mm zu 4.36 g.

Das Molekulargewicht läßt sich demnach zu  $4.36 \times 22.412 = 97.70$  berechnen.

2. Versuch: Wasserfreies Silberfluorid wurde nach dem Verfahren von Guntz<sup>8)</sup> hergestellt. Eine konz. wäßrige Lösung von  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  wird mit Flußsäure angesäuert und im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet; unter diesen Umständen kann sich nur wasserfreies  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  bilden. Es wurden Krusten von  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  erhalten, die zwischen Filtrierpapier abgepreßt und mit Schwefel verrieben wurden. Doch konnten hier ebenso wenig wie beim ersten Versuch alle Feuchtigkeitsspuren entfernt werden, so daß sich auch hier die Rohrleitungen (auch das Innere des Kölbchens) mit einer dünnen Schwefelschicht überzogen.

<sup>8)</sup> A. ch. [9] 2, 121 [1914].

Übrigens konnte wieder festgestellt werden, daß die inneren Wandungen des Kölbchens nach den Versuchen stark angeätzt erschienen.

Der Unterschied gegen den 1. Versuch bestand darin, daß nur soviel Gas entwickelt wurde, bis das Barometer einen Druck von 448 mm zeigte. Die Gewichtszunahme des Kölbchens erwies sich in diesem Falle zu 0.1715 g, was einem Gewicht von 0.2909 g bei 760 mm entspricht. Daraus ergibt sich, daß 1 l Gas bei 0° und 760 mm Druck 4.33 g wiegt.

Das Molekulargewicht würde also sein:  $4.33 \times 22.412 = 96.96$ . Als Mittelwert aus beiden Bestimmungen findet man, daß 1 l Gas bei 0° und 760 mm Druck 4.35 g wiegt, woraus sich ein Molekulargewicht von 97.33 berechnet.

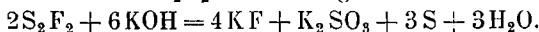
Von den in Betracht kommenden Schwefelfluoriden  $S_2F_2$  und  $SF_4$  stimmt das gefundene Molekulargewicht 97.33 am besten mit dem des  $S_2F_2$  ( $M = 102.12$ ) überein. Die Differenz läßt auf einen Gehalt des Gases an  $SO_2$  schließen.

### Quantitative Analyse.

Um die Frage, welches Fluorid des Schwefels vorliegt, endgültig zu entscheiden, wurde das Gas quantitativ analysiert. Dazu wurde die vom letzten Versuch im Kölbchen verbliebene Gasmenge von 0.1715 g benutzt.

Ungefähr 5 g KOH wurden in Wasser gelöst und 70 ccm  $H_2O_2$  (3-proz., aus Perhydrol bereitet) hinzugefügt. Das Kölbchen wurde mit der Spitze in die Lösung getaucht und der Hahn geöffnet. Das Gas wurde von der Lauge absorbiert und füllte schnell das Kölbchen an, wobei sich natürlich Schwefel ausschied.

Bei der Annahme von  $S_2F_2$  würde folgende Reaktion vor sich gehen:



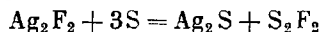
Die Flüssigkeit wurde durch Schütteln des Kölbchens in ein Becherglas gebracht und erhitzt, bis das  $H_2O_2$  völlig zersetzt war. Dabei fand eine Oxydation des Sulfid-Ions zu Sulfat-Ion statt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels wurde das Filtrat (welches  $SO_4''$ ,  $F'$  und  $OH'$  enthielt) mit Salzsäure neutralisiert und mit Calciumchlorid-Lösung versetzt. Der entstandene Niederschlag bestand aus  $CaF_2$  und einer gewissen Menge von  $CaSO_4$ . Er wurde abfiltriert, gründlich ausgewaschen, wobei weitere Mengen  $CaSO_4$  in Lösung gingen, und die in ihm befindliche Menge von  $CaF_2$  und  $CaSO_4$  bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Summe  $CaF_2 + CaSO_4$  (a) ermittelt, dann im Platintiegel mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und wiederum das Gewicht (b) festgestellt. Bezeichnet man die im ursprünglichen Niederschlage befindliche Menge  $CaF_2$  mit x, die Menge  $CaSO_4$  mit y, so ergibt eine einfache Rechnung, daß  $x = (b - a) : 0.743$  und  $y = (1.743a - b) : 0.713$  ist. Setzt man a und b in die Formeln ein, so erhält man  $x = 0.1238$  g  $CaF_2$  und  $y = 0.0246$  g  $CaSO_4$ . Das entspricht einem Fluor-Gehalt von 0.0603 g und einem Schwefel-Gehalt von 0.0058 g.

Der Gesamtschwefel-Gehalt des analysierten Gases setzt sich zusammen aus: 1. dem an den Wandungen des Kölbchens haftenden Schwefel, 2. dem auf dem Filter befindlichen, 3. dem im Filtrat und den Waschwassern vom  $(CaF_2 + CaSO_4)$ -Niederschlag als  $SO_4''$  vorhandenen, und 4. den oben bestimmten 0.0058 g. 1. Der an den Wandungen des Kölbchens befindliche Schwefel wurde durch heiße rauchende Salpetersäure oxydiert. Das unter 2. genannte Filter wurde mitsamt dem Schwefel ebenfalls mit rauchender Salpetersäure oxydiert. Die beiden Lösungen wurden zusammengossen und das  $SO_4''$  als  $BaSO_4$  gefällt. Das oben unter 3. genannte Filtrat wurde ebenfalls mit Bariumchlorid gefällt und die Niederschläge von 1. und 2. sowie 3. durch dasselbe Filter filtriert. Den gefundenen 0.7574 g Bariumsulfat entspricht ein Schwefel-Gehalt von 0.1040 g. Der Gesamtschwefel-Gehalt der analysierten Gasprobe beträgt demnach  $0.1040 + 0.0058 = 0.1098$  g.

Eine Zusammenstellung der Resultate und ein Vergleich mit der prozentualen Zusammensetzung von  $S_2F_2$  ergibt:

0.1715 g Sbst.: 0.1098 g S = 64.04%, der Formel  $S_2F_2$  entspr. 62.78% S; 0.0603 g F = 35.17%, der Formel  $S_2F_2$  entspr. 37.22% F.

Die Übereinstimmung ist ja nicht ideal; möglich, daß der Unterschied auf Analysenfehler zurückzuführen ist, möglich auch, daß das Gas nicht vollständig rein war. Doch kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß sich bei der Einwirkung von Silberfluorid auf Schwefel die Reaktion



abspielt, und ein Schwefelfluorür  $S_2F_2$ , ein Analogon des Schwefelchlorürs, gebildet wird.

Auch beim Erhitzen von  $Hg_2F_2$  mit Schwefel erhält man nach der Gleichung  $Hg_2F_2 + 3S = Hg_2S + S_2F_2$  Schwefelfluorür.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Riga, den 14. September 1923.

### 382. Jean Piccard und J. H. Dardel: Eine Anwendung des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Lausanne.]

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Vor 3 Jahren beschrieb B. Emmert<sup>1)</sup> Reduktionsprodukte von Alkylpyridinium-halogeniden und betrachtete dieselben als Radikale mit 4-wertigem Stickstoff; wir hielten diese Verbindungen für geeignet, um an ihnen das colorimetrische Verdünnungsgesetz<sup>2)</sup> zu studieren. Es war im besonderen zu erwarten, daß das eine Gleichgewicht (4-wertiger Stickstoff  $\rightleftharpoons$  3-wertiger Kohlenstoff) durch die Verdünnung nicht beeinflusst werde, während das andere Gleichgewicht (Radikal  $\rightleftharpoons$  Doppelmolekül) durch dieselbe Operation in der bekannten Weise verschoben werde.

Wir fanden jedoch, daß die farbigen Reduktionsprodukte nicht Verbindungen mit freien Valenzen — jedenfalls nicht im Sinne Emmerts — sind, sondern, daß Oxydationsprodukte vorliegen. Wir verständigten uns daher mit Hrn. Emmert, der ja auch auf das Versehen aufmerksam werden mußte und in der Tat auch aufmerksam wurde. Wir überließen daher Hrn. Emmert die Richtigstellung und behielten uns nur vor, nachher auf unsere Verdünnungsversuche zurückzukommen. Wir konnten das um so eher tun, als es uns fern lag, in die Diskussion der rein chemischen Seite einzutreten, welche natürlich das Gebiet Emmerts ist.

Inzwischen konnte Emmert durch weitere Versuche Licht in das merkwürdige Problem bringen<sup>3)</sup>, und es bleibt uns nur übrig, mit freundlicher Erlaubnis des Hrn. Emmert, den rein colorimetrischen Teil unserer Arbeit verkürzt wiederzugeben.

#### Beschreibung der Versuche.

Wird das Reduktionsprodukt des Benzyl-pyridiniumchlorids in einem Reagensglas mit Alkohol unter vollkommenem Luftabschluß<sup>4)</sup>

1) B. 53, 370 [1920].

2) Piccard, A. 381, 347 [1911].

3) B. 55, 2323 [1923], 56, 491 [1923].

4) Das Reagensrohr wird erst zu einer Capillare ausgezogen und zum Sieden erhitzt. Nachdem alle Luft vertrieben ist, wird die Capillare zugeschmolzen und erst dann das Sieden unterbrochen.