

## 269. C. Paal und Ludwig Friederici: Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Nickelsalz-Lösungen.

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns im Zusammenhang mit Versuchen „über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren“<sup>1)</sup> geprüft, ob sich nicht durch Zusatz kleiner Palladium-Mengen zu feinverteiltem Nickel dessen katalytische Wirksamkeit erhöhen ließe. Um aus den zu diesem Zweck hergestellten Präparaten das Palladium zurückzugewinnen, wurden sie in Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst, ammoniakalisch gemacht und mit Natriumhypophosphit erwärmt, um so das Palladium elementar abzuscheiden, weil durch Natriumhypophosphit nach den Beobachtungen von A. Sieverts<sup>2)</sup> zwar das Palladium, nicht aber Nickel und Kobalt aus ihren Salzen elementar abgeschieden werden. Diese Annahme erwies sich aber nicht als richtig, denn beim Erwärmen schied sich mit dem Palladium zugleich auch das Nickel, teils als Metallspiegel, teils als schwarzes Pulver unter starker Wasserstoff-Entwicklung fast quantitativ ab. Wir haben daraufhin diese Reaktion nach verschiedenen Richtungen hin weiter untersucht und gefunden, daß auch Hydrazin aus Nickelsalz-Lösungen, die wenig Palladosalz enthalten, elementares Nickel abscheidet. Auch Kobaltsalze werden unter ähnlichen Bedingungen durch Natriumhypophosphit und Hydrazin zu Metall reduziert<sup>3)</sup>.

Nachfolgend berichten wir über das Verhalten wäßriger Nickelsalz-Lösungen mit und ohne Zusatz kleiner Mengen von Palladium gegen Natriumhypophosphit. Zu Beginn unserer Versuche wurden wir auf eine Arbeit von Breteau<sup>4)</sup> aufmerksam, der, entgegen den Angaben von Sieverts (l. c.), gefunden hatte, daß wäßrige Nickelsalz-Lösungen durch Natriumhypophosphit zu metallischem Nickel reduziert werden, das sich hierbei als Metallspiegel und auch pulverförmig abscheidet. Der Unterschied in den Befunden von Sieverts und Breteau erklärt sich dadurch, daß dieser das Reduktionsmittel in viel stärkerer Konzentration und in viel größerem Überschusse anwandte als jener. Breteau führt keine Analysen der von ihm für metallisches Nickel gehaltenen Reduktionsprodukte an.

Bei Wiederholung der Breteauschen Versuche fanden wir, daß die metallisch glänzenden Ausscheidungen in keinem Falle reines Nickel waren, sondern stets 13.08–14.17% Phosphor enthielten. Es lagen somit Nickelphosphide vor, die aber nicht einheitlich und dadurch gekennzeichnet waren, daß sie sich im Gegensatz zum Nickelmetall in warmer konz. Salzsäure nicht lösten. Aber auch in ihrem Verhalten gegen Salzsäure zeigten sie Unterschiede. Von den näher untersuchten Phosphiden wurde eines von warmer Salzsäure nur ganz wenig angegriffen (1.4%), während ein anderes sich teilweise (über 20%) darin löste unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes, in dem noch der ganze Phosphor-Gehalt des Ausgangsmaterials vorhanden war. Das von Salzsäure kaum angegriffene Präparat zeigte nach

<sup>1)</sup> B. 44, 1013 [1918].      <sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 64, 60 [1909].

<sup>3)</sup> L. Friederici: Reduktionen von Nickel- und Kobaltsalzen in wäßriger Lösung. Ungedruckte Dissertation, Leipzig, 1920. Die Versuche waren schon vor dem Weltkriege im wesentlichen abgeschlossen.      <sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 9, 518 [1911].

der Säure-Behandlung annähernd die Zusammensetzung  $Ni_7P_2$ , das in Säure teilweise lösliche Phosphid entsprach nach Entfernung des löslichen Anteils ungefähr der Formel  $Ni_5P_2$ . Dieser lösliche Anteil konnte nur reines Nickel und nicht etwa ein durch Salzsäure zersetzbares Phosphid sein, weil, wie schon erwähnt, der Phosphor-Gehalt des ursprünglichen Präparates im unlöslichen Phosphid erhalten geblieben war.

Während eine Anzahl von auf pyrogenem Wege darstellbaren Nickelphosphiden schon seit langem bekannt ist, wurden solche aus wäßrigen Lösungen von Nickelsalzen bisher nur durch Umsetzung mit Phosphorwasserstoff erhalten. So gewann R. Schenk<sup>5)</sup> beim Erhitzen von wäßriger Nickelchlorür-Lösung mit Kalilauge und Phosphor durch Einwirkung des hierbei entstehenden Phosphorwasserstoffs auf das in der alkalischen Lösung ausgefallene Nickelhydroxydul in geringer Menge ein in verd. Säuren lösliches, schwarzes Pulver von der annähernden Zusammensetzung  $Ni_4P_2O_4$ . Die Entstehung dieser sauerstoff-haltigen Substanz konnte aber dadurch vermieden werden, daß das Nickelsalz in alkalisch-weinsaure Lösung mit Phosphor erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen fiel ein Nickelphosphid  $Ni_4P_2$  aus, das sich schwer in verd. Salzsäure und Königswasser löste.

In der Folge wurde dann von P. Kulisch<sup>6)</sup> gefunden, daß neutrale und saure wäßrige Lösungen von Nickelsalzen durch Phosphorwasserstoff nicht verändert werden, daß dagegen aus ammoniakalischer Lösung dieses Gas ein Gemisch von elementarem Nickel, Phosphor und Nickelphosphid in Gestalt eines voluminösen, schwarzen Pulvers abscheidet, das sich, frisch gefällt, in verd. Säuren unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff löst und beim Stehen an der Luft rasch oxydiert. Dieses Produkt unterscheidet sich durch seine Eigenschaften von den auf anderen Wegen gewonnenen Nickelphosphiden.

Werden wäßrige Nickelsalz-Lösungen nach Breteau (l. c.) mit Natriumhypophosphit erhitzt, so beginnt die Reduktion unter Wasserstoff-Entwicklung, bedingt durch die unter dem Einflusse des sich ausscheidenden Nickels und Nickelphosphids eintretende, von A. Sieverts<sup>7)</sup> näher untersuchte katalytische Umsetzung des Natriumhypophosphits:  $NaH_2PO_2 + H_2O = NaH_2PO_3 + H_2$ . Schon vor langer Zeit hat A. Wurtz<sup>8)</sup> beobachtet, daß unterphosphorige Säure durch naszierenden Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff reduziert wird. Der bei der katalytischen Umsetzung des Natriumhypophosphits freiwerdende Wasserstoff könnte also einen Teil des noch unveränderten Salzes zu Phosphorwasserstoff reduzieren und dieser auf das Nickelsalz unter Phosphid-Bildung einwirken. Dieser Deutung steht aber die oben angeführte Beobachtung von Kulisch entgegen, derzufolge Phosphorwasserstoff auf neutrale oder saure Nickelsalz-Lösungen nicht einwirkt.

Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß der bei der katalytischen Oxydation des in großem Überschuß vorhandenen Natriumhypophosphits entstehende Wasserstoff die Reduktion des in Lösung vorhandenen Nickel-

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 9, 204 [1874].

<sup>6)</sup> A. 231, 357 [1885].

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 64, 29 [1909].

<sup>8)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 11, 250 [1844].

hypophosphits teils zu elementarem Nickel, teils zu Nickelphosphid bewirkt.

Viel rascher als in neutraler Lösung wird Nickelsulfat in ammoniakalischer Lösung, in der das Nickel als Hexamminsalz vorhanden ist, durch Natriumhypophosphit reduziert. Auch ist zur möglichst vollständigen Abscheidung des Nickels weit weniger Reduktionsmittel erforderlich. Die so erhaltenen Abscheidungen stellen Gemische von viel metallischem Nickel mit wenig Nickelphosphiden dar. Der Phosphor-Gehalt dieser Gemische liegt zwischen 2.7–3.3%, ist also niedriger als bei den nach dem Breteauschen Verfahren erhaltenen Präparaten. Noch schneller verläuft die Reduktion der ammoniakalischen Lösung in Gegenwart sehr geringer Palladium-Mengen, 0.0005–0.00001 g Pd auf 1 g Ni. Der Phosphor-Gehalt der so gewonnenen Gemische von elementarem Nickel und Nickelphosphid bewegte sich zwischen 2.3 u. 3.7%. Anders verläuft die Einwirkung des Natriumhypophosphits auf eine mit alkalischer Seignettesalz-Lösung versetzte Nickelsulfat-Lösung, in der das Nickel an das Tartrat in derselben Weise gebunden ist wie das Kupfer in der Fehlingschen Lösung. Ohne Zusatz von Palladium findet keine Reduktion zu Nickel oder Phosphid statt. In Gegenwart sehr geringer Palladium-Mengen tritt aber unter Wasserstoff-Entwicklung Reduktion ein, und zwar scheidet sich zuerst wenig metallisches Nickel, in der Folge aber ein grauschwarzer bis tief-schwarzer, voluminöser Niederschlag ab, welcher neben Nickel und Phosphor auch Sauerstoff enthält. Dieses Gemenge enthält neben elementarem Nickel und Nickelphosphid eine sauerstoff-haltige Verbindung, die vielleicht aus der schon erwähnten, von R. Schenk (l. c.) beschriebenen Verbindung  $\text{Ni}_4\text{P}_2\text{O}_4$  besteht. Eine nähere Untersuchung des Reduktionsgemisches wurde nicht ausgeführt.

Schließlich haben wir auch auf eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Nickelsulfat-Lösung Natriumhypophosphit einwirken lassen und gefunden, daß auch in diesem Falle Reduktion nur in Gegenwart von wenig Palladium stattfindet. Es entsteht hierbei ein Gemisch von elementarem Nickel und Nickelphosphid, dem noch eine Sauerstoff enthaltende Nickelphosphor-Verbindung beigemischt ist.

Sowohl in alkalischer Tartrat-Lösung als auch in Anwesenheit von Natriumacetat verläuft die Abscheidung des Nickels nicht quantitativ.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Reduktion von Nickelsulfat in wäßriger Lösung.

Breteau (l. c.) ließ auf Nickelsulfat-Lösung Natriumhypophosphit in zwei verschiedenen Konzentrationen einwirken und gelangte so beim Erhitzen auf dem Wasserbade, je nach den Konzentrations-Verhältnissen in verschieden langer Zeit, zu metallischen Abscheidungen, die er für reines Nickel hielt. In einem Falle ließ er auf eine Lösung von 20 g  $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 150 g Wasser eine 25-proz. Natriumhypophosphit-Lösung aus 100 g des Salzes in 300 g Wasser, im anderen Falle auf eine Lösung von 20 g des Nickelsalzes in 100 g Wasser 70 g kryst. Natriumhypophosphit in fester Form einwirken.

Bei Wiederholung der Breteauschen Versuche beobachteten wir, daß während der Reduktion die Lösung mehr und mehr saure Reaktion

annimmt, einerseits bedingt durch die mit der Abscheidung des Nickels und der Nickelphosphide aus dem Sulfat freiwerdenden Schwefelsäure, die eine entsprechende Menge des Natriumsalzes zersetzt, andererseits dadurch, daß bei der katalytischen Oxydation des Hypophosphites die einbasische unterphosphorige Säure in die zweibasische phosphorige Säure übergeht. Als Ausgangsmaterial für alle in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche diente reines, kobalt-freies Nickelsulfat,  $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Von den zahlreichen Versuchen seien nur folgende angeführt:

Versuch 1: 1 g Nickelsulfat = 0.2089 g Ni, in 7.5 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 5 g Natriumhypophosphit in 15 ccm Wasser in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 3 Stdn. begann die Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages unter schwacher Gasentwicklung. Nach 5-stdg. Erhitzen wurde zu der infolge Verdunstung stark konzentrierten Flüssigkeit noch 1 g Hypophosphit in 10 ccm Wasser gegeben und weiter erwärmt. Nach im ganzen 8-stdg. Erhitzen brachten wir den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, auf dem er mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen wurde. Das Filtrat war farblos und gab mit Schwefelammonium erst nach längerem Stehen schwache Braunfärbung, enthielt mithin nur noch ganz wenig Nickel. Der zuerst im Vakuum, dann bei  $110^\circ$  getrocknete Niederschlag wog 0.2393 g. Da das Ausgangsmaterial nur 0.2089 g Ni enthielt, konnte das Reduktionsprodukt, entgegen den Angaben von Breteau (l. c.), nicht aus reinem elementarem Nickel bestehen.

Zur Analyse wurde der tiefschwarze, pulvrige Niederschlag in Königswasser gelöst, mehrmals mit Salpetersäure zur Trockne gebracht und schließlich der Rückstand mit verd. Salpetersäure aufgenommen. Das Nickel wurde aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch abgeschieden und im Filtrat die Phosphorsäure als Magnesium-pyrophosphat bestimmt.

0.2393 g Subst.: 0.2054 g Ni, 0.1124 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0313 g P. Gef. Ni 85.83, P 13.08. Differenz auf 100 = -1.09%.

Es lag somit ein Nickelphosphid im atomist. Verhältnis  $\text{Ni}_{3.47}\text{P}$ , also annähernd  $\text{Ni}_7\text{P}_2$ , vor.

2. Dieser Versuch wurde in größerem Maßstabe, aber in denselben relativen Mengenverhältnissen wie bei Versuch 1 mit 10 g Nickelsulfat = 2.089 g Ni ausgeführt. Wieder zeigte sich nach 3-4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade unter ziemlich lebhafter Wasserstoff-Entwicklung am Boden des Kolbens eine geringe Abscheidung. Es wurde nun im Verlaufe von 3 Tagen etwa 30 Stdn. erwärmt, wobei sich allmählich eine mattgrau metallische, körnige, harte Schicht absetzte. Die fest ineinander verwachsenen Körnchen zeigten unterm Mikroskop undeutlich radialfaserige Beschaffenheit. Ausbeute 2.2419 g.

0.3522 g Subst.: 0.2987 g Ni, 0.1765 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0492 g P. Gef. Ni 84.82, P 13.97. Differenz auf 100 = -1.21%.

Atomist. Verhältnis  $\text{Ni}_{3.28}\text{P}$ . Von der angewandten Nickelmenge sind 1.9015 g = 91.03% in dem Phosphid-Gemisch enthalten.

3. Bei diesem Versuche wurden 5 g Nickelsulfat, Wasser und Natriumhypophosphit in dem schon angegebenen relativen Mengenverhältnis nicht auf dem Wasserbade, sondern im siedenden Wasser erhitzt, und zwar befand sich der Kolben bis zum Halsansatz im Wasser. Nach ungefähr  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen begann die Bildung eines Metallspiegels und Abscheidung metallisch glänzender Flitter, sowie eines Pulvers von graumetallischem

Aussehen. Nach 6-stdg. Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen. Die aus Flittern und Pulver bestehende Abscheidung wog 1.0333 g. 0.30 g Subst. = 0.2585 g Ni, 0.1444 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0403 g P. Gef. Ni 86.16, P 13.41. Differenz auf 100 = - 0.41%.

Atomist. Verhältnis  $Ni_{3.39}P$ . Das Reduktionsprodukt enthielt somit 0.9004 g der angewandten Nickelmenge. Im ammoniakalisch gemachten Filtrat wurde das in Lösung verbliebene Nickel ebenfalls elektrolytisch bestimmt und wog 0.1303 g = 12.5%.

4. Wurde wie vorstehender Versuch ebenfalls mit 5 g Nickelsulfat = 1.045 g Ni ausgeführt. Schon nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen des Kolbens in siedendem Wasser trat diesmal in der Lösung eine weißliche Trübung auf, von der abfiltriert wurde. Nach erneutem Erhitzen entstand wieder Trübung, die sich als weißer Niederschlag absetzte, der aber langsam wieder in Lösung ging. Zwecks Anregung der Phosphid-Bildung wurden nun einige Körnchen des vom zweiten Versuche stammenden Phosphids (etwa 0.005 g) zugefügt. Von diesen Teilchen ausgehend, zeigte sich bald Gasentwicklung. Es wurde nun 7 Stdn., teils im siedenden Wasser, teils über freier Flamme, erhitzt. Langsam begann die Bildung eines schwarzen, äußerst feinkörnigen, schweren Niederschlages. Am folgenden Tage wurde 10 Stdn. im siedenden Wasser erhitzt. Da sich die Lösung stark konzentriert hatte, wurde mit 75 ccm Wasser verdünnt, worauf lebhaft Gasentwicklung stattfand. Nach weiterem 13-stdg. Erhitzen gaben wir nochmals 50 ccm Wasser zur Lösung, aber erst nach 17 Stdn. war die Lösung farblos geworden. Die Abscheidung bildete ein sehr feines, schweres, tiefschwarzes Pulver und wog 1.1555 g.

Proben des Filtrates gaben mit Schwefelammonium eine hellbraune Färbung und mit Dimethyl-glyoxim nur eine schwache Trübung.

0.1509 g Subst.: 0.131 g Ni, 0.0714 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0199 g P. Gef. Ni 86.81, P 13.19. Atomist. Verhältnis  $Ni_{3.48}P = Ni_7P_2$ . Die Abscheidung im ganzen enthielt 1.0031 g Ni, in dem zu Beginn der Reduktion abfiltrierten Niederschlag wurden 0.044 g Ni (elektrolytisch) gefunden, zusammen 1.047 g, angewandt 1.045 g Ni.

Während die vorstehenden Versuche nach den Angaben Breteaus unter Verwendung von 25-proz. Hypophosphit-Lösung ausgeführt worden waren, diente in den beiden folgenden Versuchen, ebenfalls nach der Vorschrift von Breteau, festes Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel.

5. Eine Lösung von 5 g Nickelsulfat = 1.0175 g Ni (Analyse) in 25 ccm Wasser wurde bei Wasserbad-Temperatur auf einmal mit 17.5 g festem Natriumhypophosphit versetzt. Die so entstandene, gelbstichig grüne klare Mischung wurde weiter erhitzt. Schon nach wenigen Minuten trat stetig zunehmende Gasentwicklung ein unter gleichzeitig beginnender Trübung der Flüssigkeit und Abscheidung eines nickelfarbigem Metallspiegels, der sich bald von der Glaswandung in dünnen, spröden Lamellen ablöste. Nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade war die noch grüne Lösung stark eingengt und wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt. Die mit zunehmender Konzentration der Lösung mehr und mehr nachlassende Gasentwicklung setzte nach dem Verdünnen von neuem lebhaft ein. Nach  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen wurden nochmals 10 ccm Wasser zugefügt. Die Flüssigkeit war nunmehr nur noch schwach grün gefärbt. Am Boden des Kolbens hatte sich neben dem in Flitter zerfallenen ursprünglichen Metallspiegel in reichlicher Menge ein schweres, graumetallisches Pulver abgesetzt. Das Reduktionsprodukt wurde auf dem Filter mit verd. Ammoniak, dann mit Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen und bei  $120^0$  getrocknet. Ausbeute 1.1153 g.

Zur Analyse wurde die Substanz in Salpetersäure gelöst, mehrmals mit der Säure eingedampft und der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen. Aus der Lösung fällten wir die Phosphorsäure als Ammonium-magnesium-phosphat und im Filtrat das Nickel mit Dimethyl-glyoxim.

0.2108 g Sbst.: 0.8894 g  $C_8H_{14}O_4N_4Ni$  = 0.1806 g Ni, 0.1038 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0289 g P. Gef. Ni 85.69, P 13.73. Differenz auf 100 = -0.58%. Atomist. Verhältnis:  $Ni_{3.3}P$ .

Im Filtrat vom Reduktionsprodukt und im Waschwasser wurde das Nickel ebenfalls mit Dimethyl-glyoxim abgeschieden. Ersteres ergab 0.4007 g = 0.0814 g Ni, letzteres 0.0009 g Fällung = 0.0002 g Ni. Der Nickel-Gehalt des Phosphids betrug 0.9557 g. Im ganzen wurden also 1.0373 g Ni analytisch ermittelt, in genügender Übereinstimmung mit der angewandten Menge von 1.0175 g Ni.

6. Es wurden dieselben Mengen-Verhältnisse wie im vorhergehenden Versuche verwendet, das Erhitzen auf dem Wasserbade aber schon nach 1 Stde. unterbrochen. Diesmal hatte sich kein Metallspiegel gebildet. Das Reduktionsprodukt war ein schweres, dunkelgraues Pulver. Ausbeute 1.0192 g.

0.4012 g Sbst.: 1.6814 g  $C_8H_{14}O_4N_4Ni$  = 0.3417 g Ni, 0.2039 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0568 g P. Gef. Ni 85.12, P = 14.17. Differenz auf 100 = -0.71%. Atomist. Verhältnis  $Ni_{3.18}P$ .

Das grüne Filtrat vom ausgeschildenen Phosphid ergab 0.1372 g Ni und das Waschwasser 0.0013 g Ni, ebenfalls als Dimethyl-glyoxim-Verbindung abgeschieden. Im Phosphid waren 0.872 g Ni enthalten, zusammen 1.0105 g während 1.0175 g Ni zur Anwendung gelangten.

## II. Untersuchung der Nickelposphide.

Wie aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ersichtlich ist, scheiden sich die Phosphide teils in Gestalt feiner, schwarzer oder metallisch grauer Pulver, teils als in Lamellen sich ablösender Metallspiegel oder in zusammenhängenden, spröden Platten von körniger Struktur aus.

Von den Präparaten 3 und 4 wurde die Dichte bestimmt. Die des Präparats 3 ergab  $d_4^{19} = 7.637$ , für die von Präp. 4 (pulverig) fanden wir  $d_4^{19} = 7.596$ . Die chemische Zusammensetzung schwankte zwischen 13.08 und 14.17% Phosphor (Präp. 1 und 6) das atomist. Verhältnis zwischen  $Ni_{3.25}P$  und  $Ni_{3.48}P$  (Präp. 2 und 4). Sie sind nicht einheitlicher Natur, sondern Gemische von Nickelposphiden, die mehr oder weniger elementares Nickel enthalten.

Bemerkenswert ist ihre Beständigkeit gegen Essigsäure und Salzsäure. Von Salpetersäure und Königswasser werden sie dagegen unter Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure leicht gelöst. Zur Prüfung auf ihr Verhalten gegen Essigsäure und Salzsäure dienten die Präparate 2 und 3.

Präparat 2: Abgewogene Mengen des Phosphids wurden im Reagensglas 14 Tage lang der Einwirkung von Essigsäure und verd. Salzsäure bei Zimmer-Temperatur ausgesetzt. In ersterer Säure fand keine, in letzterer nur eine ganz geringe Gewichtsabnahme statt.

Um festzustellen, ob beim Behandeln mit konz. Salzsäure etwa vorhandenes metallisches Nickel gelöst werde und dadurch phosphor-reichere Phosphide zu erhalten seien, wurden 0.30 g des Präparates 2 mit konz. Salzsäure übergossen und 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Substanz wog nunmehr 0.2956 g; es war also nur ein Gewichtsverlust von 0.0044 g = 1.46% eingetreten.

0.2956 g Sbst.: 0.2562 g Ni und 0.136 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0379 g P. Gef.: Ni 86.67, P 12.82. Differenz auf 100 = -0.51%. Atomist. Verhältnis  $Ni_{3.68}P$ .

Bei kurzdauernder Behandlung des Phosphids 2 mit konz. Salzsäure in der Wärme tritt somit nur eine geringfügige Zersetzung ein. Erst bei sehr lange dauernder Behandlung des Phosphids mit starker Salz-

säure bei Wasserbad-Temperatur findet teilweise Lösung und Zersetzung statt, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

0.1046 g Stbst. ergaben 0.0416 g ungelöstes Phosphid. 0.063 g der angewandten Substanz waren somit zersetzt bzw. gelöst worden. In der Lösung wurde der Nickel-Gehalt elektrolytisch bestimmt = 0.0557 g Ni. Das ungelöste Produkt wurde in der schon angegebenen Weise in Salpetersäure gelöst und dessen Phosphor-Gehalt ermittelt. Die durch Oxydation aus dem Phosphid entstandene Phosphorsäure ergab 0.031 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0086 g P.

Da in 0.1046 g von Präparat 2 der Analyse zufolge 0.0887 g Ni und 0.0146 g P enthalten sind, bestand der durch Salzsäure in  $NiCl_2$  und  $PH_3$  zersetzbare Anteil des ursprünglichen Phosphids aus 0.0557 g Nickel und 0.006 g Phosphor, während das ungelöste Phosphid 0.033 g Ni und 0.0086 g P enthielt.

Das lösliche Phosphid enthält somit Ni 90.23, P 9.77%, das ungelöste Phosphid Ni 79.23, P 20.67%. Das atomistische Verhältnis ergibt sich daraus für den zersetzbaren Anteil zu  $Ni_{4.88}P$  und für den ungelösten zu  $Ni_{2.04}P$ . Das Phosphid 2 besteht somit aus einem Gemisch von bei lange dauernder Salzsäure-Einwirkung spaltbaren und unzersetzbaren Phosphiden, von denen letzteres wahrscheinlich ein einheitliches Phosphid  $Ni_4P_2$  darstellt. Elementares Nickel dürfte im Präparat 2 nur in sehr geringer Menge vorhanden sein.

Präparat 3: Im Gegensatz zum Präparat 2 wurde das Phosphid 3 durch konz. Salzsäure bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade teilweise unter Gasentwicklung gelöst.

0.30 g Stbst. hinterließen 0.2336 g ungelösten Rückstand, 0.0664 g des Präparates = 21.47% waren in Lösung gegangen.

Analyse des ungelöst gebliebenen Anteils: 0.2336 g Stbst. = 0.1922 g Ni, 0.1402 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0391 g P. Gef. Ni 82.82, P 16.73. Differenz auf 100 = -0.99%. Atomist. Verhältnis  $Ni_{2.4}P$ .

In 0.3 g des ursprünglichen Präparates 3 waren der Analyse zufolge 0.2585 g Ni (86.16%) und 0.0403 g P (13.43%) enthalten. Die Differenz im Phosphor-Gehalt zwischen dem unveränderten und dem mit Salzsäure behandelten Präparat 3 beträgt somit nur 0.0012 g P, ist also ganz geringfügig.

Es muß demnach in dem Präparat ein Gemisch eines, oder, was wahrscheinlicher, mehrerer Phosphide von der annähernd mittleren Zusammensetzung  $Ni_3P_2$  mit elementarem Nickel vorliegen, das durch Salzsäure gelöst wurde. Ein durch die kurzdauernde Behandlung mit Salzsäure zersetzbares Phosphid kann im ursprünglichen Produkt nicht vorhanden gewesen sein, weil in diesem Falle auch ein Verlust an Phosphor als  $PH_3$  hätte stattfinden müssen.

Schließlich haben wir auch das Verhalten eines der erhaltenen Phosphide beim Glühen im Wasserstoff-Strom untersucht. Eine abgewogene Menge des Phosphids 6 wurde, nachdem es vorher bei  $130^\circ$  getrocknet worden war, zuerst  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dunkle, dann 1 Stde. auf helle Rotglut im Wasserstoff-Strom erhitzt. Hierbei trat weder im Gewicht noch in der äußeren Beschaffenheit des graumetallischen Pulvers irgendwelche Veränderung ein.

### III. Reduktion von Nickelsulfat in ammoniakalischer Lösung.

Das in überschüssiges Ammoniak enthaltender Lösung als Komplexsalz vorhandene Nickel wird durch Natriumhypophosphit weit rascher reduziert als in rein wäßriger Lösung, auch sind geringere Mengen des Reduktions-

mittels erforderlich. Mit der schneller verlaufenden Reduktion steht zweifellos auch der viel niedrigere Phosphor-Gehalt der so gewonnenen Produkte im Zusammenhang. Er beträgt nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  des Gehalts der nach Breteaus Angaben dargestellten Phosphide. Die Reduktion ist, wie die beiden folgenden Versuche zeigen, niemals quantitativ. Im farblos gewordenen Filtrat war stets noch etwas Nickelsalz nachweisbar. Mit zunehmender Konzentration der Lösung und Vermehrung des Reduktionsmittels erhöht sich auch der Phosphor-Gehalt der Abscheidung unter Änderung ihrer äußeren Beschaffenheit.

#### A. Ohne Katalysator.

1. 4.7854 g Nickelsulfat = 1 g Nickel, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 2 g festem Natriumhypophosphit und Ammoniak im Überschuß versetzt und die blaue Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach 5 Min. begann Gasentwicklung und Abscheidung eines schweren, schwarzen Pulvers. Nach etwa 10 Min. ließ die Gasentwicklung nach, setzte aber nach Zugabe von 0.5 g des Reduktionsmittels von neuem ein. Es wurden dann im Verlaufe von 40 Min. noch 3-mal je 0.5 g Hypophosphit zugefügt, worauf die Flüssigkeit sich entfärbte. Das Reduktionsprodukt bildete nach dem Trocknen ein feines, schwarzes Pulver und wog 0.9879 g.

Das Filtrat zeigte einen kaum erkennbaren Stich ins Bläuliche und gab mit Schwefelammonium nur einen ganz geringen Niederschlag von Nickelsulfid.

0.30 g Sbst.: 0.2906 g Ni, 0.0289 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0081 g P. Gef. Ni 96.89, P 2.70. Differenz auf 100 = -0.41%. Atomist. Verhältnis: 19 Ni: P.

2. 5 g Nickelsulfat = 1.0448 g Ni wurden in 25 ccm Wasser unter Zusatz von konz. Ammoniak im Überschuß auf dem Wasserbade gelöst und 2 g festes Natriumhypophosphit eingetragen. Schon nach wenigen Minuten begann unter starker Wasserstoff-Entwicklung die Abscheidung eines lebhaft glänzenden, allmählich abblätternen Metallspiegels. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurden nochmals 2 g Hypophosphit zugegeben und teils auf dem Wasserbade, teils über freier Flamme vorsichtig bis zum Aussetzen der Gasentwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten der noch nicht ganz entfärbten Flüssigkeit setzten wir nochmals 1 g des Reduktionsmittels zu, worauf schon in der Kälte wieder Gasentwicklung auftrat. Nach kurzem Erwärmen war die Lösung farblos geworden. Gegen Ende des Versuchs hatte sich der Metallspiegel von der Glaswand fast vollständig abgelöst und bildete Blättchen und Flitter, die auf der Seite, wo sie die Glaswandung berührt hatten, Nickelglanz, auf der Innenseite aber eine rauhe, graumetallische Beschaffenheit zeigten. Ausbeute 1.116 g.

0.202 g Sbst.: 0.024 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0067 g P. Gef. P 3.29.

Die aus den beiden Versuchen erhaltenen Reduktionsprodukte bestehen, wie sich aus ihrem niedrigen Phosphor-Gehalt schließen läßt, überwiegend aus elementarem Nickel neben wenig Nickelposphid, das wahrscheinlich nicht einheitlich ist, sondern ein Phosphid-Gemisch darstellt.

#### B. Mit Palladium als Katalysator.

Wird Nickelsulfat in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak und sehr kleiner Palladium-Mengen (1 Tl. Pd: 2000—10000 Tle. Ni) reduziert, so macht sich infolge der katalytischen Wirkung des Palladiums auf das Natriumhypophosphit eine im Vergleich zu den beiden vorstehenden Versuchen verstärkte Wasserstoff-Entwicklung bemerkbar. Das ausgeschiedene

Nickel enthält stets Phosphid, und die Reduktion verläuft ebenfalls nicht ganz quantitativ.

1. Eine Lösung von 4.7854 g Nickelsulfat = 1 g Ni in 50 ccm Wasser wurde mit Ammoniak im Überschuß und 1 ccm einer 0.5 mg Palladium enthaltenden Palladochlorid-Lösung versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und 2 g festes Natriumhypophosphit zugegeben. Nach kurzem Erwärmen stellte sich sehr lebhaft Gasentwicklung ein unter Bildung eines leicht vom Glase abblätternden, glänzenden Metallspiegels und eines feinen schwarzen Pulvers. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stde. kam die Gasentwicklung zum Stillstand. Es wurde dann noch 1 g des Hypophosphits zugefügt, worauf wieder starke Gasentwicklung auftrat, die aber nur kurze Zeit anhielt. Die gleiche Erscheinung wiederholte sich nach weiterer Zugabe von 1 g Reduktionsmittel. Die Lösung war nun farblos geworden. Das bei 140° getrocknete Reaktionsprodukt bildete ein Gemisch von nickelglänzenden Flittern und einem feinen schwarzen Pulver. Ausbeute 0.922 g. Das farblose Filtrat färbte sich mit Schwefelammonium braun.

0.30 g Sbst.: 0.2876 g Ni (+ Pd), 0.028 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0078 g P. — 0.3011 g Sbst.: 0.2882 g Ni, 0.0298 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0083 g P. Gef. Ni 95.87, 95.71, P 2.60, 2.74. Differenz auf 100 = —1.53 u. —1.55%. Atomist. Verhältnis 19.3 und 18.2 Ni:P. Von der angewandten Nickelmenge waren 88.39 bzw. 88.25% reduziert worden.

2. Der Versuch fand unter Verwendung der gleichen Mengen von Nickelsulfat, Wasser und Ammoniak wie im vorhergehenden Versuch statt, nur die als Palladosalz zugesetzte Palladium-Menge wurde auf 0.1 mg herabgesetzt. Auch diesmal setzte nach Eintragen von 2 g des festen Hypophits in die auf dem Wasserbade erhitzte blaue Lösung starke Gasentwicklung und Metall-Abscheidung ein. Nach Abklingen der Wasserstoff-Entwicklung wurden an Stelle des festen Salzes 8 ccm einer 25-proz. Hypophosphit-Lösung und gegen Ende noch einige Körnchen festes Salz zugesetzt. Nach ungefähr 30 Min. hatte sich die Lösung entfärbt. Das Reduktionsprodukt bestand aus Metallflittern und schwarzem Pulver, doch war die Menge der Flitter erheblich geringer als im Versuch 1. Ausbeute 0.998 g.

0.30 g Sbst.: 0.288 g Ni, 0.0251 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.007 g P. Gef. Ni 96.0, P 2.33. Differenz auf 100 = —1.67%. Atomist. Verhältnis 21.8 Ni:P. Von der angewandten Nickelmenge sind 95.81% zur Abscheidung gelangt.

3. Die verwendeten Mengen und die Versuchs-Ausführung waren die des vorstehenden Versuchs. Nur die Palladium-Menge wurde weiter auf 0.01 mg vermindert. Nachdem 6 Min. auf dem Wasserbade erwärmt worden war, begann starke Gasentwicklung und Abscheidung eines feinen schwarzen Pulvers. Bildung eines Metallspiegels fand nicht statt. Nachdem im Laufe von 40 Min. 10 ccm einer 25-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zugesetzt worden waren, erschien die Lösung farblos. Das Reduktionsprodukt bildete ein schweres schwarzes Pulver und wog 1.0433 g. Das Filtrat gab mit Schefelwammonium schwache Braunfärbung.

0.12712 g Sbst.: 0.2562 g Ni, 0.0364 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0102 g P. Gef. Ni 94.47, P 3.76. Differenz auf 100 = —1.77%. Atomist. Verhältnis: 13.3 Ni:P. Bei diesem Versuch kamen 98.58% der angewandten Nickelmenge zur Abscheidung.

#### IV. Reduktion von Nickelsulfat in alkalischer Seignettesalz-Lösung.

Als alkalische Seignettesalz-Lösung diente ein Gemisch von Natronlauge und Tartrat, wie es zur Herstellung der Fehlingschen Lösung verwendet wird.

I. Eine Lösung von 2.0176 g Nickelsulfat = 0.4105 g Ni in 30 ccm Wasser und 30 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit unter geringer Trübung grün färbte. Bei weiterem Erwärmen verschwand die Trübung. Es wurden nun im Verlaufe von 1 Stde. 25 ccm einer 25-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zugesetzt und weiter erhitzt. Es machte sich nur ganz schwache Gasentwicklung, sonst aber keine Veränderung bemerkbar. Auf Zugabe von 1 ccm Palladochlorid-Lösung, die 0.1 mg Pd enthielt, begann schon nach 10 Min. unter starker Gasentwicklung die Bildung eines Metallspiegels, der bald in lebhaft metallisch glänzenden Lamellen abblätterte. Daneben hatte sich eine sehr kleine Menge eines schwarzen Niederschlages abgesetzt. Das Reduktionsprodukt wurde abfiltriert (Abscheidung 1).

Zum bräunlich-grünen Filtrat gaben wir unter Erwärmen 1 g festes Hypophosphit und nochmals 0.1 mg Pd als  $\text{PdCl}_2$ -Lösung. Unter heftiger Gasentwicklung fand wieder Bildung eines vom Glase abblättrenden Spiegels statt, der aber nun grünlichen Metallglanz aufwies. Um das starke Schäumen zu verhindern, setzten wir etwas Alkohol zu, worauf Fällung eines feinpulvrigen grünen Niederschlages stattfand. Es wurden nun nochmals 0.1 mg Pd und anteilsweise 2.2 g Hypophosphit eingetragen, worauf sich allmählich die grüne Fällung in ein schweres, schwarzgraues Pulver umwandelte. Das Reduktionsprodukt (Abscheidung 2) gab beim Auswaschen mit Wasser eine kolloide Lösung, die beim Einfallen in das stark salzhaltige Filtrat wieder ausflockte. Ihrer sehr geringen Menge halber wurde sie nicht berücksichtigt.

I. 0.027 g Sbst.: 0.026 g Ni. Gef. Ni 96.34.

II. 0.119 g Sbst.: 0.0884 g Ni, 0.027 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0075 g P. Gef. Ni 76.98, P 6.30, Differenz auf 100 = -16.72%.

Während die 1. Abscheidung aus fast reinem Nickel bestand, enthielt die 2. neben Nickel und vielleicht auch Phosphid irgendwelche, nicht weiter untersuchte Nickel-Verbindungen.

2. 2.4572 g Nickelsulfat = 0.5 g Ni wurden in je 30 ccm Wasser und alkalischer Seignettesalz-Lösung gelöst, mit 0.1 mg Pd, und 4 ccm einer 25-proz. Natriumhypophosphit-Lösung versetzt und die grüne Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Unter starker Gasentwicklung fand Dunkelfärbung der Flüssigkeit und dann Ausflockung des in kolloider Form abgeschiedenen Reduktionsproduktes als schwarzes Pulver statt. Es wurden nun nach jedesmaligem Aufhören der Gasentwicklung je 4 ccm des Reduktionsmittels zugefügt, bis die Flüssigkeit stark konzentriert war. Nun wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, 5 g festes Natriumhypophosphit eingetragen und weiter erhitzt. Nach 12-stdg. Einwirkung hatte sich das Reduktionsprodukt in schwarzen, feinen Flocken abgesetzt, die in trockenem Zustande ein schweres Pulver bildeten. Ausbeute 0.35 g.

0.10 g Sbst.: 0.0785 g Ni, 0.0329 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.0092 g P. Gef. Ni 78.05, P 9.20, Differenz auf 100 = -12.30%.

Aus dem farblosen Filtrat wurde das noch darin enthaltene Nickel mit Schwefelammonium gefällt und elektrolytisch bestimmt = 0.2306 g. Aus der Analyse des Reduktionsproduktes berechnet sich das darin enthaltene Nickel zu 0.2748 g = 54.37% der angewandten Menge.

#### V. Reduktion von Nickelsulfat in Natriumacetat-Lösung.

Glatter als in alkalischer Tartrat-Lösung und ohne Bildung größerer Mengen von sauerstoff-haltigen Nebenprodukten verläuft die Reduktion in Anwesenheit von Natriumacetat. Das Reduktionsprodukt stellt über-

wiegend ein Gemisch von elementarem Nickel und Nickelphosphiden dar. Der Phosphor-Gehalt liegt zwischen dem der nach dem Breteauschen Verfahren und dem der aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Ausscheidungen. Von den ausgeführten Versuchen sei folgender beschrieben: 1. 1 g Nickelsulfat = 0.2089 g Ni und 5 g Natriumacetat wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 1 ccm PdCl<sub>2</sub>-Lösung = 1 mg Pg zugegeben und in die auf dem Wasserbade erhitzte grüne Lösung 5 g festes Natriumhypophosphit eingetragen, worauf sofort starke Gasentwicklung und Abscheidung eines Metallspiegels begann. Nach 6 Min. war die Reaktion beendet. Das Reduktionsprodukt bestand aus dunkel metallisch glänzenden Flittern und einem sehr feinen, schwarzen Pulver. Die Fällung wurde abfiltriert, mit wenig Wasser, dann mit verd. Ammoniak und nochmals mit Wasser ausgewaschen. Sowohl im ammoniakalischen, als auch im letzten Waschwasser war Nickel enthalten, wie aus der schwach blauen Farbe der Filtrate hervorging. Ausbeute = 0.1962 g.

Die Nickel-Bestimmung geschah mit Dimethyl-glyoxim.

0.1086 g Sbst.: 0.4749 g C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni = 0.0974 g Ni, 0.0237 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.0066 g P. Gef. Ni 89.71, P 6.08, Differenz auf 100 = -4.21%.

Das Filtrat ergab 0.0963 g C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni = 0.0196 g Ni, im ammoniakalischen Filtrat und Waschwasser wurden 0.0682 g C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni = 0.0132 g Ni gefunden.

Das Reduktionsprodukt enthielt 0.176 g Ni = 74.25% der angewandten Nickelmenge, im Filtrat waren 9.33% und in der Waschflüssigkeit 6.32% Ni enthalten.

## 270. D. Vorländer und Werner Gohdes: Die Allgegenwart von Stickoxyden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Daß die Luft kleine Mengen von Stickoxyden als Nitrit und Nitrat (neben Ammoniak) enthält, ist allgemein bekannt. Nach Mitteilung der französischen Meteorologischen Station<sup>1)</sup> (Montsouris) fallen im Mittel von 20 Jahren auf 1 qm Bodenfläche in 1 Jahr mit Regen, Schnee und Nebel 1.1 g Ammoniak und 0.39 g Salpetersäure (als Nitrit und Nitrat), das sind im ganzen 9.9 kg Stickstoff oder etwa 60 kg Chilisalpeter in je 1 Hektar und Jahr<sup>2)</sup>. Die Bildung des Ammoniaks, dessen Menge periodisch im Januar-Februar ein Maximum, im Juni-Juli ein Minimum aufweist, wird auf Zerteilung und Verwesung stickstoff-haltiger organischer Verbindungen (Eiweiß u. a.) zurückgeführt. Der Gehalt der Niederschläge an Nitrit und Nitrat zeigt keine jährliche Periode und wird der Wirkung elektrischer Entladungen in der Atmosphäre, wohl auch der Oxydation des Ammoniaks zugeschrieben, obgleich der Nitrit-Nitrat-Gehalt in gewitter-armen Gegenden nicht geringer sein soll, als in gewitter-reichen Ländern.

<sup>1)</sup> Hann-Süring, Lehrb. d. Meteorologie [Leipzig 1926], S. 323, Meteorol. Ztschr. 11, 310 [1894], 28, 273 [1911]; Wiesner, Knox, C. 1914, I 1301, 1915, II 47; W. Liesegang, C. 1929, I 1208, II 23.

<sup>2)</sup> Einige Mitteilungen hierüber lauten beträchtlich höher, bis zu 15 kg, ja sogar mehr als 20 kg (?) Stickstoff pro Jahr und Hektar.