

**312. Albert Baur: Berichtigung.**

(Eingegangen am 14. Juni.)

In meiner ersten Arbeit über den künstlichen Moschus<sup>1)</sup> habe ich auch das Dinitrobutyltoluol als ein braunes dickflüssiges Oel beschrieben, welches selbst in der Kälte nicht krystallisiren wollte. Durch Stehenlassen des Oeles mehrere Monate hindurch krystallisirte dasselbe und bildete kleine gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 92°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}(NO_2)_2$ .

Procente: N 11.8.

Gef. » » 11.79.

**313. F. W. Schmidt: Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels mittelst ammoniakalischem Quecksilbercyanid.**

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Wie in der ersten Publication<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand angedeutet wurde, sollten die Bestimmungen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid auch noch auf andere Metallsulfide übertragen werden. Da nun gerade die Bestimmungen des Nickels ein allgemeines Interesse aufweisen, möchte ich mir erlauben, die quantitative Umwandlung von Nickelsulfid in Nickeloxyd im Folgenden kurz zu skizziren.

Für die Bestimmungen war es vor Allem nothwendig, eine bequeme und praktisch leicht durchführbare Methode zur quantitativen Fällung von Schwefelnickel aufzufinden, indem die bis jetzt bekannt gewordenen Vorschriften den gewünschten Zweck nur schwierig<sup>3)</sup> erreichen lassen. Indem man von der Thatsache ausging, dass Schwefelnickel mit Hülfe von farblosem Ammoniumsulfhydrat vollkommen abgeschieden und die Abscheidung durch Zusatz von Ammoniumsalzen befördert wird, führten einige Vorversuche schliesslich zu diesem Verfahren: Der reichlich mit Ammoniumnitrat versetzten Nickelsalzlösung, welche sich in einem Erlenmeyer-Kölbchen befand, fügte man gerade soviel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Farbe<sup>4)</sup> annahm; hierauf gab man zu der über freiem Feuer zum Sieden erhitzten Lösung überschüssiges Schwefelwasserstoff-Wasser, wodurch nach kurzem Aufkochen alles Nickel in Form eines voluminösen, leicht filtrirbaren Niederschlages

1) Diese Berichte 24, 2836.

2) Diese Berichte 27, 237.

3) Vergl. darüber Rose, Anal. Chem, 2, 137 f.

4) Jeder allzugrosse Zusatz von Ammoniak ist zu vermeiden, da überschüssiges Ammoniak die Bildung gelben Schwefelammons und damit die Auflösung von Schwefelnickel herbeiführt.

sich abscheidet und die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Man filtrirt nun die noch siedend heisse Lösung und wäscht mit Schwefelwasserstoff-Wasser, dem man gleichfalls Ammonnitrat zugegeben hat. Filtration und Auswaschen dürfen nicht unterbrochen werden; doch ist es nicht nöthig, allzuängstlich hierbei zu operiren, weil das auf angegebene Weise niedergeschlagene Schwefelnickel gegenüber dem oxydierenden Einfluss des Luftsauerstoffs ungefähr das gleiche Verhalten zeigt, wie frisch gefälltes Schwefelkupfer. Zur Controlle der Methode diente eine einprocentige Nickellösung, welche derart erhalten wurde, dass man 1 g nach besonderem Verfahren<sup>1)</sup> gereinigtes Nickel in Salpetersäure löste und die Lösung auf 100 ccm auffüllte. 10 ccm dieser Nitratlösung wurden dann für sich im gewogenen Porzellantiegel eingedampft und verglüht (I.), ferner fällte man aus 10 ccm der Lösung das Nickel nach angegebener Vorschrift in Form von Schwefelnickel und führte letzteres durch Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen<sup>2)</sup> in Nickeloxydul über (II). Man erhielt so:

Gefundenes Nickeloxydul	Theorie <sup>3)</sup>	Abweichung von der Theorie
I. 0.1277 g	0.1273 g	+ 0.0004 g
II. 0.1275 »	0.1273 »	+ 0.0002 »

Auch die von Hrn. Heinrich v. d. Linde ausgeführten Bestimmungen ergaben ein ähnliches Resultat:

1. Nitratglühungen	2. Fällungen
I. 0.1273 g	I. 0.1277 g
II. 0.1272 »	II. 0.1277 »
III. 0.1272 »	III. 0.1274 »
IV. 0.1274 »	IV. 0.1273 »
	V. 0.1277 »
	VI. 0.1274 »
	VII. 0.1275 »

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren, welches zugleich eine einfache und scharfe Trennung des Nickels vom Kobalt gestattet, soll später eine ausführliche Beschreibung finden.

<sup>2)</sup> Das Eindampfen geschieht am besten auf einer Eisenplatte, welche durch die kleinen Flämmchen der Erhitzungsschlange eines Gasofens erwärmt wird. Die eingetrocknete Masse erhitzt man zunächst vorsichtig, indem man durch kreisende Bewegung mit der Bunsenflamme nur die Ränder des Tiegels erwärmt, so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, erhitzt dann nach und nach die ganze Tiegelwand des schief gelegten Tiegels, schliesslich den aufrecht gestellten Tiegel mit der vollen Flamme und glüht über dem Gebläse constant.

<sup>3)</sup> Der Rechnung wurde zu Grunde gelegt O = 16, Ni = 58.5.

Die directen Nitratglühungen von je 10 ccm Nickellösung lieferten also im Mittel:

Gefundenes Nickeloxydul	Theorie	Abweichung von der Theorie
0.1273 g	0.1273 g	$\pm 0.0000$ g

Die Fällungen von je 10 ccm der Nickellösung nach angeführter Methode und Umwandlung des abfiltrirten Schwefelnickels in Nickeloxydul mit Hilfe von ammoniakalischem Quecksilbercyanid (Mittel von 7 Bestimmungen):

Gefundenes Nickeloxydul	Theorie	Abweichung von der Theorie
0.1276 g	0.1273 g	+ 0.0003 g

Die früher (l. c.) gemachte Voraussetzung hat sich demnach vollkommen bestätigt und es bietet somit die Bestimmung des Nickels auf obigem Wege durchaus keine Schwierigkeit dar.

Was nun die Wirkungsweise des Ammonnitrats bei der Fällung von Metallsulfiden anbelangt, so werfen folgende Beobachtungen hierauf erklärendes Licht. Zuerst fand ich eine Zersetzung von Sulfosalzlösungen durch Neutralsalze bei genauerer Untersuchung des ammoncarbonatlöslichen, weissen Zinnsulfids<sup>1)</sup>. Giebt man nämlich zur Lösung dieser Substanz in Ammoniak Chlorcalcium, Magnesiumsulfat und andere Neutralsalze hinzu, so wird der Körper anscheinend unverändert wieder abgeschieden. In gleicher Weise verhält sich die gelbe Lösung der oxysulfarsenigen Säure, welche entsteht beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Arsen-trioxyd mit Schwefelwasserstoff-Wasser. Aus dieser Lösung wird Arsentrisulfid durch Chlornatrium, Jodkalium (fällt quantitativ!), Ammoncarbonat, Magnesiumsulfat etc. abgeschieden, während man bis jetzt nur wusste, dass eine solche Lösung beim Hinzufügen von Salzsäure zersetzt wird. Auch die schön orangerothe Lösung der bisher unbekanntem sulf- resp. oxysulfantimonigen Säure, welche ich durch Vermischen einer stark verdünnten Brechweinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser darstellen konnte, wird durch Hinzufügen gewisser Neutralsalze zerlegt. Alle diese Lösungen verhalten sich demnach wie die Lösungen colloïdaler Körper, woraus sich die Thatsache, dass die Anwesenheit von Neutralsalzen die Abscheidung von Sulfiden befördert, auf einfache Weise erklärt. Ebenso lässt sich leicht zeigen, dass eine Lösung von Schwefelnickel

<sup>1)</sup> Vergl. Habilitationsschrift, Bern 1893.

in Schwefelammon, vorausgesetzt, dass dieselbe keinen Ueberschuss an Ammoniak enthält, durch Ammonnitrat schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen zersetzt wird.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass die ausgesprochene Vermuthung<sup>1)</sup>, »ammoniakalisches Quecksilbercyanid setze sich mit natürlich vorkommenden Sulfiden, wie z. B. Kupferkies, beim Eindampfen analog um«, sich in jeder Hinsicht bestätigt hat. Nicht nur wird das grünlich schillernde Pulver von feinerriebenem Kupferkies beim Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid schwarz, sondern der Eindampfungsrückstand löst sich auch nach dem Verglühen und darauffolgenden Erwärmen mit Salzsäure vollständig auf. Die beschriebene Operation ist in kurzer Zeit ausführbar, wogegen die gebräuchliche Vorschrift zur Oxydation des Kupferkieses mit rauchender Salzsäure resp. chloresurem Kalium und Salzsäure mehrere Tage in Anspruch nimmt<sup>2)</sup>.

Bern, Universitätslaboratorium, Juni 1894.

#### 314. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber das Maclurin und Phloretin.

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In unserer letzten Mittheilung<sup>3)</sup> über die Constitution des Cotoïns zeigten wir, dass dieser Körper, der als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen ist, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsurem Natron ausser dem erwarteten Diacetylderivat in geringer Menge eine Verbindung liefert, welche die Zusammensetzung des Diacetylcotoïns weniger eine Molekel Wasser aufweist.



Diese letztere Verbindung ist nun, wie wir gezeigt haben, nichts anderes als ein Condensationsproduct des Cotoïns mit der Essigsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 238.

<sup>2)</sup> Eine genauere Prüfung der diesbezüglichen Verhältnisse hat ferner ergeben, dass der gleiche Zweck der Aufschliessung von Kupferkies erreicht wird durch einfaches Rösten des möglichst fein gepulverten Minerals, wenn man letztere Operation vorsichtig in einem Porzellantiegel vornimmt. Das beim Rösten hinterbleibende Kupfer- resp. Eisenoxyd löst sich leicht in warmer concentrirter Salzsäure, so dass diese Lösung direct zur quantitativen Bestimmung beider Metalle benutzt werden kann.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 409.