

Die auffallende Thatsache, dass in allen bisher untersuchten Fällen beide Benzaldehyd-oxime stets identische Derivate liefern, und dass sie gleichzeitig eine wechselseitige Umlagerung erfahren, wird zu weiteren Studien die Veranlassung geben. Man wird zu erforschen haben, ob sich auch andere stereoisomere α - β -ungesättigte Ketone auf analoge Weise darstellen lassen und ob diese Verbindungs-paare ein ähnliches Verhalten zeigen werden.

**587. Arthur Rosenheim und Ernst Huldshinsky:
Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink.**

(Eingegangen am 21. November 1901.)

Vor einigen Monaten haben wir eine neue Methode zur quantitativen Trennung des Kobalts vom Nickel veröffentlicht¹⁾, die auf der Löslichkeit des complexen Kobaltoammoniumrhodanides in einem Amylalkohol-Aether-Gemische beruhte und bei schneller Ausführbarkeit sehr genaue Resultate ergab. Wir untersuchten nunmehr die Anwendbarkeit desselben Verfahrens zur quantitativen Trennung des Zinks vom Nickel oder Kobalt, indem wir anfangs von der Voraussetzung ausgingen, dass das Zinkdoppelrhodanid dem nicht complexen Nickelsalze in seinen Eigenschaften entsprechen würde und dadurch eine Scheidung des Zinks vom Kobalt sich ermöglichen würde.

Zunächst haben wir, um die Reaction der bisher noch unbekanntem Zinkdoppelrhodanide kennen zu lernen, das Ammonium-zinkrhodanid dargestellt. Durch Lösen von reinem Zinkcarbonat in frisch bereiteter, 10-procentiger Rhodanwasserstoffsäure und Einengen der Lösung nach Zusatz von 2 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid über Schwefelsäure, wurde die Verbindung leicht als ein in weissen Nadeln krystallisirendes, in kaltem Wasser leicht lösliches Salz erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung ist genau analog dem Kobaltoammoniumrhodanid²⁾: $(\text{NH}_4)_2 \text{Zn}(\text{SCN})_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

| | | | | | | | |
|--------------------|-------------|----|---------------|-----|---------------|----------------------|--------------------|
| Ber. NH_4 | 8.89, | Zn | 16.08, | SCN | 57.28, | H_2O | 17.75. |
| Gef. » | 8.62, 8.72, | » | 15.89, 15.97, | » | 57.22, 57.38, | » | 18.10 (aus Diff.). |

In seinen Eigenschaften entspricht das Salz ganz der complexen Kobaltverbindung und verhält sich abweichend von der nicht complexen Nickelverbindung; es ist leicht löslich in Aceton, Alkoholen, Aether,³⁾ sowie in dem zur Kobalt- und Nickel-Trennung angewendeten Amylalkohol-Aether-Gemisch (1 : 25).

¹⁾ Diese Berichte 34, 2050 [1901].

²⁾ Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 290 [1901].

Hiernach liess sich also voraussehen, dass nach der früher angewendeten Methode sich zwar keine Zink-Kobalt-Trennung, aber die technisch viel wichtigere Zink-Nickel-Trennung würde bewirken lassen. Es wurde ganz nach den in der vorigen Mittheilung¹⁾ gemachten Angaben gearbeitet. Die zur Trockne eingedampften Zink-Nickel-Lösungen wurden unter Zusatz von 12 g Ammoniumrhodanid mit höchstens 50 ccm Wasser aufgenommen und dann im Rothe'schen Apparate mit dem Extractionsgemische (1 Vol. Amylalkohol : 25 Vol. Aethyläther) mehrfach ausgeschüttelt. Alsdann wurde von der Zinklösung das Extractionsgemisch abdestillirt, der Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen, in einer Porzellanschale²⁾ das Zink durch Natriumcarbonat gefällt und nach dem Filtriren in üblicher Weise als Zinkoxyd zur Wägung gebracht. Die wässrige Nickelsalzlösung wurde eingedampft, der trockne Rückstand erst auf dem Einbrenner, dann auf dem Sechsbrenner zur Zersetzung des Ammoniumrhodanides kurze Zeit geglüht, alsdann das Nickel durch verdünnte Salpetersäure extrahirt und die Nickelnitratlösung, wie früher angegeben, nach Neutralisation und Ueberführung in das Ammoniumdoppeloalat elektrolysirt. Es wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten.

| No. des Versuches | Angewendet | | Gefunden | | Differenzen | |
|-------------------|------------|----------|----------|----------|-------------|----------|
| | Zn in mg | Ni in mg | Zn in mg | Ni in mg | Zn in mg | Ni in mg |
| 1 | 165.5 | — | 165.9 | — | + 0.4 | — |
| 2 | 165.5 | — | 165.7 | — | + 0.2 | — |
| 3 | 6.6 | 281.3 | 6.8 | 281.0 | + 0.2 | — 0.3 |
| 4 | 66.2 | 229.6 | 65.9 | 229.8 | — 0.3 | + 0.2 |
| 5 | 165.5 | 143.5 | 166.0 | 142.8 | + 0.5 | — 0.7 |
| 6 | 165.5 | 143.5 | 165.0 | 143.7 | — 0.5 | + 0.2 |
| 7 | 264.8 | 57.4 | 264.4 | 57.3 | — 0.4 | — 0.1 |
| 8 | 324.4 | 5.7 | 324.6 | 5.4 | + 0.2 | — 0.3 |

Die erhaltenen Werthe sind, wie ersichtlich, für alle Mengenverhältnisse der beiden Metalle sehr genau.

Um die Anwendbarkeit der Methode für praktische Zwecke zu erproben, haben wir eine Reihe von Legirungen (Neusilber und Nickelin), die Kupfer, Zink und Nickel enthielten, analysirt. Das Kupfer wurde in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat

¹⁾ l. c.

²⁾ Es möge hier nachdrücklich darauf hingewiesen werden, dass Fällungen von Zinkcarbonat unbedingt in Porzellan- oder Platin-Geräthen, niemals in Glasgefässen, vorgenommen werden dürfen. In Letzteren setzt sich beim Sieden in alkalischer Lösung Zinkcarbonat so fest an, dass eine mechanische Entfernung unmöglich ist und dadurch eine genaue quantitative Bestimmung verhindert wird.

zur Trockne gebracht und eventuell nochmals mit Salzsäure eingedampft. Bei der Anwendung der Methode ist die vollständige Abwesenheit von Salpetersäure von grosser Wichtigkeit, da sonst leicht eine Oxydation der Rhodanide eintritt, welche das Ausschütteln sehr erschwert.

Der geringe Eisengehalt aller Legirungen verursachte bei Zusatz des Ammoniumrhodanides eine intensive Rothfärbung, die in das zinkhaltige Aether-Alkohol-Gemisch überging. Diese erschwert jedoch nur die Trennung der Schichten bei der ersten Extraction, da sie so schnell abnimmt, dass schon beim zweiten Male die Grenze zwischen wässriger Lösung und dem Extractionsgemisch deutlich zu erkennen ist.

Bisweilen, wenn der Nickel-Zink-Chlorid-Rückstand noch geringe Mengen Säure enthalten hat, ist beim ersten Ausschütteln eine scharfe Grenze der Flüssigkeiten nicht sichtbar. Man bringt dann in das Extractionsgefäss unter Umschütteln einige Tropfen 2-procentiger Sodalösung, bis die geringe Menge freier Säure abgestumpft ist, und sofort tritt eine deutliche Schichtenbildung ein.

Es wurden bei der Analyse der Legirungen folgende Werthe erhalten, die mit den nach der bisher üblichen Methode erzielten Resultaten — Trennung von Zink und Nickel durch Schwefelwasserstoff in schwach essigsaurer Lösung — verglichen seien:

Argentan I.

| | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Schwefelwasserstoffmethode: | Cu 64.98, Zn 20.68, Ni 14.40. |
| Ausschüttelungsmethode: | » 64.95, » 20.72, » 14.36. |
| | » — » 20.76, » 14.45. |

Argentan II.

| | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Schwefelwasserstoffmethode: | Cu 64.59, Zn 17.80, Ni 17.34. |
| Ausschüttelungsmethode: | • 64.63, » 17.99, » 17.21. |
| | » — • 17.90, » 17.25. |

Nickelin.

| | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Schwefelwasserstoffmethode: | Cu 55.16, Zn 20.63, Ni 24.80. |
| Ausschüttelungsmethode: | » 55.10, » 20.56, » 24.47. |
| | » — » 20.62, » 24.44. |

Für technische Zwecke bringt die Anwendung der Methode eine kleine Schwierigkeit mit sich, wenn die zu untersuchende Legirung etwas Kobalt enthält, ein Fall, der jedoch nur ziemlich selten eintritt. Es bleibt alsdann das Kobalt, das natürlich von dem Extractionsgemisch gelöst wird, beim Zink, während es für die technische Analyse unzweifelhaft wichtiger ist, den Gesamtgehalt der Legirung an Kobalt und Nickel zu kennen, wie er ja auch durch die Schwefelwasserstoffmethode ermittelt wird. Von fünf untersuchten Legirungen zeigte nur eine einen geringen Kobaltgehalt (0.36 pCt. Co), der bei der Ausschüttelung an der blauen Farbe des Extractionsgemisches und nach-

her an der Grünfärbung des geglühten Zinkoxydes kenntlich war. Zur Bestimmung dieses Bestandtheiles wurde das geglühte und gewogene Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, mit Natriumacetat versetzt und die essigsäure Lösung in Kaliumnitritlösung eingetragen. Das ausgeschiedene Kaliumkobaltnitrit wird in der üblichen Weise zur Kobaltbestimmung verwendet. Aus dem elektrolytisch abgeschiedenen Nickel derselben, nach der Schwefelwasserstoffmethode analysirten Legirung wurde das Kobalt nach der Extractionsmethode abgetrennt. Beide Male wurden, wie folgende Zahlen zeigen, übereinstimmende Werthe erhalten.

Argentan III.

| | | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Schwefelwasserstoffmethode: | Cu 64.17, | Zn 17.89, | Ni 17.73, | Co 0.40. |
| | » — | » 17.92, | » 17.67, | » — |
| Ausschüttelungsmethode: | » 64.22, | » 18.05, | » 17.63, | » 0.36. |
| | » — | » 17.96, | » 17.69, | » — |

Abgesehen von dieser einen, selten vorkommenden Complication, scheint uns das Ausschüttelungsverfahren unzweifelhaft den Vorzug zu verdienen vor den bisher angewendeten Methoden zur Trennung von Zink und Nickel. Bei mindestens gleicher Genauigkeit arbeitet es in der Ausführung wesentlich zuverlässiger und ausserordentlich viel schneller als das Schwefelwasserstoffverfahren, das sehr aufmerksame Beaufsichtigung verlangt und vor allem auch die mühsame Filtration des Schwefelzinks mit sich bringt.

Berlin N., 21. November 1901. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium.

588. Carl Bülow und Walther von Sicherer:

**Ueber Dioxyderivate des 2.4-Diphenyl-[1.4-benzopyranols],
ein Beitrag zur Kenntniss des vierwerthigen Sauerstoffs.**

[Aus dem Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. November 1901.)

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über die Condensation von Phenolen mit Dibenzoylmethan haben wir gefunden, dass sich auch die trivalenten Phenole: Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon mit dem genannten 1.3-Diketon zu drei verschiedenen 2.4-Diphenyl-dioxy-[1.4-benzopyranolen] condensiren lassen, die sich in ihrer Constitution durch die relative Stellung der in der Molekel vorhandenen freien Hydroxylgruppen unterscheiden; in ihren Eigenschaften und Reactionen aber ähneln sie, wie voranzusehen war,