

Elektrode konstant blieb. Aber schon auf Zusatz von 1.18 mg Wasser, also weniger als 0.001 Vol.-Proz., sank die Leitfähigkeit in der  $\frac{1}{100}$ -mol. Lösung im Verlaufe einer Stunde auf  $\mu = 9.6$ , also um fast 8 $\frac{0}{10}$ . Ähnlich starke und gleichfalls langsam verlaufende Widerstands-Erhöhungen konnten durch weitere Wasser-Zusätze hervorgerufen werden, bis die zur Hydrolyse des Methylates berechnete Menge (47.8 mg) zugeführt war. Überschüssiges Wasser beeinflusst die Leitfähigkeit viel schwächer. Die Lösung blieb nach den ersten Wasser-Zusätzen längere Zeit hindurch klar, und begann sich dann milchig zu trüben.

Daß die Hydrolyse in der Kälte tatsächlich langsam verläuft, geht auch aus folgendem Versuch hervor: In einem Gemisch von 130.5 ccm absol. Methylalkohol und 11.8 mg Wasser wurde etwa  $\frac{1}{3}$  der mit dem Wasser äquivalenten Magnesium-Menge (2.1 mg) im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stde. gelöst. Unmittelbar darauf war  $\mu = 6.1$  also das Methylat nicht mehr unversehrt, aber die Hydrolyse schritt nur langsam weiter, und die Leitfähigkeit war nach 17 Stdn. noch im Sinken begriffen.

### 127. W. Glud und W. Mühlendyck: Über Nickelsulfid.

[Aus d. Laborat. d. Ges. f. Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 20. Februar 1923.)

Es war naheliegend, im Anschluß an die beim Kupfersulfid gemachten Beobachtungen<sup>1)</sup> zu untersuchen, ob auch andere Metalle ein entsprechendes Verhalten zeigen, insbesondere, ob man auch aus ihren Sulfiden in ammoniakalischer Lösung durch Luft glatt elementaren Schwefel erhalten könne. Zur Untersuchung kamen natürlich nur solche Metalle in Frage, welche in wäßrigem Ammoniak lösliche Verbindungen liefern, d. h. in erster Linie Zink, Cadmium, Kobalt, Mangan und Nickel. Die Versuche wurden so angestellt, daß die Sulfide, wie es bei der entsprechenden Arbeit über Kupfersulfid im einzelnen beschrieben wurde, in langen Glasröhren in einer ammoniakalischen Lösung der entsprechenden Metallsalze einem kräftigen Luftstrom ausgesetzt wurden.

Es hat sich dabei gezeigt, daß von den vorgenannten Metallen nur NiS analog CuS neben löslichen Nickelsalzen elementaren Schwefel gibt. Es scheint sogar, als wenn die Spaltung des Nickelsulfids erheblich schneller und glatter verläuft als die des CuS. Nebenher verläuft auch hier eine geringe Bildung von Sulfat bzw. Thiosulfat, doch ist die Schwefelbildung offenbar die Hauptreaktion.

Die Ausbeute an Schwefel ist beinahe quantitativ und der erhaltene Schwefel bei vollständiger Oxydation nahezu 100-proz. Wie beim CuS ausgeführt, verläuft der Übergang von CuS bzw.  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  in Schwefel oder Sulfat besonders dann in der Richtung auf das Sulfat, wenn die Ammoniak-Konzentration niedrig, keine größeren Mengen gelösten Salzes anwesend sind und wenn das CuS nicht ganz frisch dargestellt war. Die Ammoniak-Konzentration und das Alter des Sulfides scheinen bei Nickel keine Rolle zu spielen. Wie weit der Salzgehalt von Einfluß ist, konnten wir nicht entscheiden, weil ammoniakalische Nickelsalz-Lösungen stets einen gewissen Ammoniumsalsatz verlangen, um die Ausscheidung von Hydroxyd hintan zu halten.

<sup>1)</sup> B. 55, 952, 1760 [1922]; vergl. Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik 1922, 45; ferner D. R. P. 371 897.

Zusammenfassend darf man sagen, daß das Nickelsulfid in ammoniakalischer Salzlösung sehr glatt durch Luft-Sauerstoff in lösliches Nickelsalz und elementaren Schwefel zerlegt wird, und daß offenbar derartige intramolekulare Umwandlungen, wie sie beim Kupfer beobachtet wurden, auf die Reaktion beim Nickelsulfid nicht von so entscheidendem Einfluß sind.

### Beschreibung der Versuche.

#### Oxydation von Nickelsulfid.

Je 500 ccm einer Lösung, welche 1.5 g  $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm und 2%  $\text{NH}_3$  und nebenher noch wechselnde Mengen von Ammoniumsulfat (s. Tabelle) enthielt, wurden mit  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur eben eingetretenen Entfärbung, unter Vermeidung eines Überschusses an  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, und das so erhaltene  $\text{NiS}$  in einem 1.40 m langem etwa 2 cm weitem Glasrohr mitsamt der Fällungsflüssigkeit in der Art oxydiert, daß ein kräftiger Luftstrom vom Boden des Gefäßes durch die Flüssigkeit aufsteigen gelassen wurde. Im einzelnen enthielten die angewandten Lösungen bei den Versuchen 1—6 die aus der Spalte II der Tabelle ersichtlichen Zusätze. In Spalte III ist angegeben, welche Zeit zwischen Fällung und Ausführung der Oxydation verstreichen gelassen wurde. Spalte IV verzeichnet die Oxydationszeit.

Tabelle 1.

Nr.	II.	III.	IV.
1.	0.4 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	sofort oxydiert	60 Min.
2.	" " "	nach Stehen über Nacht	40 "
3.	10 " "	sofort oxydiert	90 "
4.	" " "	nach Stehen über Nacht	60 "
5.	" " "	nach 3-tägigem Stehen	90 "
6.	" " "	ausgewaschenes Sulfid	50 "

Bei Versuch 6 wurde im Gegensatz zu 1—5 das Sulfid von der Fällungsflüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen und in 2-proz.  $\text{NH}_3$ , das 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthielt, aufgeschlämmt. (Diese Arbeitsweise bedingt bekanntlich bei  $\text{CuS}$  eine Umwandlung des  $\text{CuS}$  in  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ .)

Die sämtlichen Versuche 1—6 lieferten reichliche Mengen fast weißen Schwefel, der sich über der klaren, blauen Flüssigkeit im Rohr absetzte. Bei 6 wurde die Ausbeute genauer bestimmt und zu 0.87 g Schwefel (gegenüber 0.85 der Theorie) gefunden. Die etwas über die Theorie hinausgehende Ausbeute erklärt sich durch geringe Mengen beigemischten Sulfids. Diese Verunreinigung ist aber, wie aus dem Aussehen des Schwefels, der fast weiß ist, hervorgeht, nur gering, so daß die Ausbeute an Schwefel nahezu quantitativ ist. Bei Versuch 1—5 wurde der Gehalt des Schwefels an  $\text{NiS}$  bestimmt und schwankte zwischen 1—5%<sup>2)</sup>.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde die 1-proz.  $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (2%  $\text{NH}_3$ ) nicht bis zur Entfärbung gefällt. Bei allen Versuchen wurde die Oxydation sofort nach der Fällung ausgeführt.

<sup>2)</sup> Der Gehalt an  $\text{NiS}$  ist eine Folge der verwandten Apparatur, bei welcher sich ständig etwas Schwefel in dem oberen Teil des Rohres als Schaum absetzt und sich damit der Weiteroxydation entzieht. Mit geeigneter Apparatur ist leicht ein Schwefel mit 0.1%  $\text{Ni}$  und weniger zu erhalten.

Tabelle 2.

Nr.	Zusätze zur Lösung	Oxydationszeit
1.	0.4 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 Min.
2.	10 " "	70 "
3.	10 " NH <sub>4</sub> Cl	90 "

Die Schwefel-Ausbeute entsprach den Ergebnissen der Versuche in Tabelle 1.

In einer dritten Reihe von Versuchen wurden in die im Oxydationsrohr befindliche Flüssigkeit Schwefelwasserstoff und Luft gleichzeitig eingeleitet, und zwar in gleichen Zeiten verschiedene Mengen H<sub>2</sub>S, ferner wurden die zugefügten Salze verschieden gewählt und auch die Ammoniak-Konzentration geändert. Zur Anwendung kamen wieder 500 ccm Lösung. Spalte II, III und IV der Tabelle geben den Gehalt von je 100 ccm Lösung an Nickelsalz, Ammoniak und Zusätzen an, während Spalte V den Zusatz an 100-proz. H<sub>2</sub>S pro Stunde in ccm verzeichnet.

Tabelle 3.

Nr.	Gehalt an Nickelsalz	NH <sub>3</sub> -Gehalt	Zusätze	H <sub>2</sub> S (pro Stde.)
1.	1.5 g NiSO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O	2 % NH <sub>3</sub>	0.4 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2200 ccm 100-proz. H <sub>2</sub> S
2.	" " " + " "	" " "	10 " "	1540 " " "
3.	" " " + " "	10 " "	" " "	1600 " " "
4.	" " " + " "	2 " "	" " NH <sub>4</sub> Cl	800 " " "
5.	0.75 g NiCl <sub>2</sub>	" " "	" " "	1600 " " "
6.	1.5 g NiSO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O	" " "	" " NaCl	1600 " " "
7.	3.0 " " + " "	" " "	" " (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2200 " " "

Bei Versuch 5 enthielt die Lösung vor Beginn keine SO<sub>4</sub>-Ionen, gab aber nach beendeter Oxydation eine deutliche, wenn auch geringfügige Fällung mit Bariumchlorid, ein Zeichen dafür, daß neben der Schwefelbildung in geringem Umfang eine Oxydation des Sulfids zu Sulfat stattgefunden hat. Auch bei dieser Versuchsanordnung erhält man hellen Schwefel in hoher Ausbeute und von weitgehender Reinheit. Auffallend ist hierbei indessen, daß die Reaktion erst etwa 1—2 Stdn. bedarf, um eigentlich in Gang zu kommen. Die Schwarzfärbung bleibt anfänglich lange erhalten und erst, wenn eine gewisse Menge Schwefel gebildet ist, verläuft die Umwandlung des Sulfids rascher. Es ist möglich, daß die Erscheinung darauf beruht, daß die Abscheidung kleiner Schwefel-Teilchen eine bessere Luftverteilung schafft bzw. durch Vergrößerung der Oberfläche der Luft den Angriff auf das Sulfid erleichtert. Vielleicht liegen aber auch andere Ursachen vor.