

112. W. Glud und R. Schönfelder: Über Nickelsulfid (II).

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

(Eingegangen am 9. Februar 1924.)

In der letzten Mitteilung über Nickelsulfid¹⁾ wurde gesagt, daß diejenigen Faktoren, welche auf das Verhalten des Kupfersulfids bei der Luft-Oxydation so entscheidend einwirken, das Nickelsulfid nicht so stark beeinflussen, und daß bei der Luft-Oxydation Schwefel das Hauptprodukt ist. Es ist nun gelungen, auch beim Nickelsulfid Bedingungen zu finden, unter denen die Ausbeute an Schwefel zurücktritt und Thiosulfat, Sulfat usw. die Hauptprodukte werden. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere die Temperatur, bei welcher das Nickelsulfid gefällt wird, auf sein Verhalten bei der Luft-Oxydation von entscheidendem Einfluß ist; z. B. liefert ein bei 9° gefälltes Nickelsulfid 83% Schwefel, dagegen ein bei 90° unter sonst gleichen Bedingungen gefälltes nur etwa 8 $\frac{1}{2}$ % Schwefel. Ähnlich kräftig wirkt auch der Ammoniak-Gehalt, und schwächer eine Verschiedenheit im Salz- und Sulfid-Gehalt der Lösung. Es ist möglich, daß ein Konstitutionsunterschied im Nickelsulfid²⁾ hierfür die Erklärung gibt. Wir haben indessen eine Verschiedenheit im Verhalten gegen Cyankalium, so wie sie beim Kupfersulfid gefunden wurde, beim Nickelsulfid nicht beobachtet.

Man kann sich aber die Vorgänge auch verständlich machen, wenn man allein die physikalische Verschiedenheit betrachtet und das voluminöse, leicht angreifbare, kaltgefällte Nickelsulfid mit dem körnigen, dichten, schwer vom Luft-Sauerstoff angreifbaren, heiß gefällten Nickelsulfid vergleicht. Es wird dann verständlich, daß heiß gefälltes Sulfid längere Oxydationszeit gebraucht und langsam in kleinsten Mengen Schwefel abspaltet, der leicht der Weiteroxydation unterliegt, und daß kaltgefälltes Sulfid schnell angegriffen wird und plötzlich große Mengen Schwefel liefert, die sich zusammenballen und schon vorher zur Abscheidung kommen, ehe sie weiteroxydiert werden können. Sorgt man durch eine hohe Ammoniak-Konzentration dafür, daß das Nickelsulfid kolloidal gelöst bleibt, so wird auch der Schwefel weiteroxydiert, ebenso wie kolloidaler Schwefel leicht der Luft-Oxydation unterliegt, wohingegen es nicht gelingt, unter gleichen Bedingungen in Wasser aufgeschlämmten, feinst gepulverten Schwefel durch Luft in Sulfat und Thiosulfat überzuführen.

Wir haben den Verlauf der Reaktion durch sehr zahlreiche Versuche systematisch aufs eingehendste verfolgt³⁾, geben aber in der folgenden Tabelle nur einzelne Versuche wieder, welche das verschiedenartige Verhalten des Nickelsulfids besonders deutlich erkennen lassen. Die Fällung geschah mit titrierter, täglich frisch bereiteter, unter Leuchtgas aufbewahrter Ammoniumsulfid-Lösung, von der mehrmals hintereinander die berechnete Menge zugesetzt wurde. (Die Zeitangabe in der Tabelle bezieht sich auf jede einzelne Fällung.) Benutzt wurde eine Lösung mit 3% NiSO₄ + 7aq und 10% Ammoniumsulfat.

¹⁾ B 50, 899 [1923]; vergl. auch Ephraim, B. 56, 1885 [1923]; Ber. d. Gesellsch. für Kohlentechnik 1923, 172.

²⁾ A. Thiel, C. 1914, I 18; J. S. Dunn und K. Rideal, Soc. 123, 1242 [1923]; de Clermont und Guiot, Soc. 32, 844 [1877].

³⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint in den Ber. d. Gesellsch. für Kohlentechnik.

% Ammoniak	Fällungs- und Oxydations-Temperatur	Oxydationszeit in Minuten	Berechn. Menge S in g	Endprodukte in % des berechneten Schwefels	
				Schwefel	Thiosulfat
2	6—9°	80	2.4	83	9.5
2	90° gefällt 65° oxydiert	80	1.0	8.5	51
2	90° gefällt 16° oxydiert	300	1.0	14.6	18
10	20°	40	2.39	0.7	91

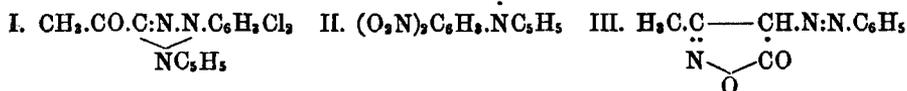
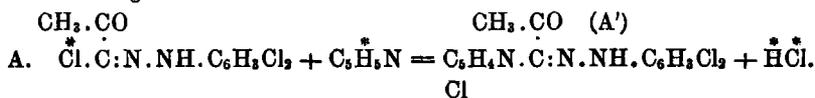
Es konnte festgestellt werden, daß neben Schwefel, Thiosulfat und Sulfat auch je nach den Bedingungen Polythionat entsteht, ferner daß ein Gehalt an Thiosulfat einen beträchtlichen Einfluß ausübt, dagegen war zwischen einem sofort. nach der Fällung oxydierten und einem erst nach 48 Stdn. oxydierten Nickelsulfid kein nennenswerter Unterschied festzustellen, wodurch sich das Verhalten des Nickelsulfids von dem des Kupfersulfids grundsätzlich unterscheidet.

113. C. Bülow und F. Seidel: Über die Einwirkung von Pyridin auf Hydrazon-säure-chloride.

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

(Eingegangen am 2. Februar 1924.)

Bei Lösungsversuchen fanden Bülow und Neber¹⁾, daß sich Brenztrauben-[2,4-dichlor-phenylhydrazon-säure]-chlorid mit Pyridin zu einer carminroten, krystallinischen Substanz umsetzt. Wir sind dieser Beobachtung nachgegangen und konnten feststellen, daß es sich um einen Körper der Bruttoformel $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2$ handelt. Die Reaktion verläuft nach Gleichung A:



Die angenommene Konstitution A' bedurfte einer Stütze; denn es konnte für den Körper auch die Formel I in Betracht gezogen werden.

5.0 g Brenztrauben-[2,4-dichlor-phenylhydrazon-säure]-chlorid werden am Rückflußkühler in 15 ccm Pyridin im gelinden Sieden erhalten. Die Lösung der Substanz erfolgt beim Erwärmen sofort unter Rotfärbung. In die noch heiße Lösung gibt man noch 10 ccm Alkohol und läßt erkalten. So erhält man eine reichliche, krystallinische, dunkelrote Abscheidung. Sie wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Sprit gewaschen und aus verhältnismäßig viel Alkohol umkrystallisiert: feine, verfilzte, carminrote Nadelchen. Ausbeute 2.0 g, Schmp. 186°. (Bülow und Neber²⁾ geben Schmp. 168° an, was auf einem Schreibfehler beruht.) Der Pyridinkörper löst sich leicht in Pyridin, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol, jedoch

¹⁾ B. 46, 2374 [1913].

²⁾ B. 46, 2374—2375 [1913].