

der Tetrachlorkohlenstoff und schließlich das Phenyl-schwefelchlorid abdestilliert. Die Ausbeute kommt bei richtig geleitetem Prozeß der theoretischen nahe. Da das Phenyl-schwefelchlorid sehr wasser-empfindlich ist, muß bei der Darstellung und Destillation die Luftfeuchtigkeit aufs peinlichste ferngehalten werden.

Das Phenyl-schwefelchlorid ist eine rote Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Riecht sehr ähnlich wie Schwefeldichlorid, doch enthält der Geruch auch eine an Thiophenol erinnernde Komponente, Sdp.<sub>2,5</sub> 51—54° (korr.), Sdp.<sub>9</sub> 73—75° (korr.). Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich größtenteils.

0.1702 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 0.1629 g Ag Cl. — 0.1626 g Sbst.: 0.2622 g Ba SO<sub>4</sub><sup>8)</sup>

0.1728 g Sbst.: 0.3195 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 0.1243 g Ag Cl. — 0.1596 g Sbst.: 0.2594 g Ba SO<sub>4</sub><sup>9)</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClS (144.57). Ber. C 49,80, H 3,49, Cl 24,53, S 22,18.

Gef. » 50,19, » 3,35, » 24,25, » 22,15<sup>8)</sup>.

Gef. » 50,43, » 3,38, » 24,37, » 22,32<sup>9)</sup>.

Umsetzung des Phenyl-schwefelchlorids mit Zinkstaub.

Versetzt man eine trockne ätherische Lösung von Phenyl-schwefelchlorid mit Zinkstaub, so tritt nach einigen Minuten lebhaftere Reaktion ein, die Flüssigkeit gerät ins Sieden und wird entfärbt. Das Filtrat vom Zinkstaub hinterläßt beim Eindunsten Diphenyldisulfid.

Umsetzung des Phenyl-schwefelchlorids mit β-Thionaphthol.

Ätherische Lösungen äquivalenter Mengen β-Thionaphthol und Phenyl-schwefelchlorid wurden vereinigt, wobei sofort Reaktion unter geringer Wärmeentwicklung und Entfärbung eintrat. Die Lösung wurde mit Lauge und Wasser vom Chlorwasserstoff, mit Chlorcalcium vom Wasser befreit und eingedampft. Es hinterließ annähernd die berechnete Menge Phenyl-β-naphthyl-disulfid<sup>4)</sup>, das aus Alkohol umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

#### 145. F. Feigl: Über Verbindungen des vierwertigen Nickels mit Dimethylglyoxim, sowie über einen empfindlichen Nickel-Nachweis.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 17. März 1924.)

Bekanntlich sind lange Zeit hindurch, mit Ausnahme der höheren Nickeloxycide, keine Verbindungen erhalten worden, durch welche die Existenz eines Ni(III) oder Ni(IV) erwiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht worden wäre<sup>1)</sup>. Vom Nickel, einem Element der 8. Gruppe des periodischen Systems ist jedoch zu erwarten, daß es gleich dem Kobalt und Mangan auch in höherer Wertigkeitsstufe auftreten müsse; insbesondere vom Co(III) ist eine so große Zahl komplexer Verbindungen bekannt, daß es den Anschein hat, als würde erst eine gleichzeitige Nebenvalenz-Betätigung eine höhere Wertigkeitsstufe in Erscheinung treten lassen. In der Tat haben

<sup>8)</sup> Produkt aus dem Diäthylamid der Benzol-sulfensäure und HCl.

<sup>9)</sup> Produkt aus Thiophenol und Chlor.

<sup>1)</sup> vergl. C. Tubandt und W. Riedl, Z. a. Ch. 72, 219 [1911].

auch K. A. Hofmann und U. Erhardt<sup>2)</sup> ein Salz des 3-wertigen Nickels mit Formoxim,  $\text{CH}_2\text{:NOH}$ , sicherstellen können, dem als hochkomplexe Verbindung die Formel  $\text{Na}_3\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NO})_6$  zukommt. Eine Komplexverbindung des 4-wertigen Nickels fehlte bis jetzt<sup>3)</sup>.

In der Literatur sind Angaben zu finden, daß bei der Nickel-dimethylglyoxim-Fällung nach Brunck<sup>4)</sup> die Anwesenheit von viel Nitraten die quantitative Abscheidung des Nickels beeinträchtigt. Durch zahlreiche Versuche konnte ich feststellen, daß nicht nur Nitrats die Fällung des Nickels unvollständig machen, sondern auch Ferricyanide, Superoxyde, Permanganate und überhaupt sämtliche Oxydationsmittel. Hierbei entstehen rotgefärbte Lösungen, die Nickel enthalten. Eine völlige Verhinderung der Nickel-Fällung mittels Dimethylglyoxims tritt ein, wenn diese in Gegenwart von Bleisuperoxyd und Natronlauge vorgenommen wird. Hierbei erhält man eine intensiv rotgefärbte Lösung, die unter bestimmten Versuchsbedingungen das gesamte Nickel enthält und, wie später gezeigt wird, auch einen empfindlichen Nachweis des Nickels gestattet.

In dieser roten Lösung ist das Nickel in einer höheren Wertigkeitsstufe enthalten, da nach Versetzen mit Jodkalium und Ansäuern eine starke Jod-Abscheidung auftritt; auch ruft eine Probe der roten Lösung auf Benzidin-Papier eine Blau- bis Braunfärbung hervor. Daß sich das Nickel in dieser roten Lösung in komplexer Bindung befindet, beweist die Maskierung dieses Elementes gegenüber Schwefelammonium.

Zur Darstellung der Komplexverbindung wurde folgendermaßen vorgegangen: 5 g  $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , in wenig warmem Wasser gelöst, werden mit konz. Natronlauge (30-proz.) versetzt und zu dem entstehenden Nickelhydroxyd-Niederschlag eine heißgesättigte alkohol. Lösung von 2 g Dimethylglyoxim, sowie 5 g  $\text{PbO}_2$  hinzugefügt. Dabei ist neben einer teilweisen Nickel-dimethylglyoxim-Bildung eine intensive Rotfärbung der Lösung zu beobachten, die beim vorsichtigen Erwärmen und einmaligen Aufkochen dunkelrot bis schwarz wird. (Langes Kochen ist zu vermeiden, da hierbei Zersetzung eintritt). Bei dieser Versuchsanordnung geht der größte Teil des verwendeten Nickels ins Filtrat, das nun zur weiteren Untersuchung verwendet werden kann.

Alle Versuche, den in der Lösung befindlichen Nickelkomplex durch Einengen der Lösung bei höherer Temperatur unter normalem und vermindertem Druck, Einengen im Vakuum bei Zimmertemperatur und schließlich durch Aussalzen zu isolieren, blieben ohne Erfolg, da jedes Erwärmen der Lösung fortschreitende Zersetzung unter Abscheidung von normalem Dimethylglyoxim-nickel zur Folge hat. Einengen der Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur führt darum nicht zum Ziel, weil das Komplexsalz äußerst leicht wasserlöslich ist, darum erst nach dem Verdunsten des letzten Wassers mit allen anderen gelösten Anteilen (freiem Alkali, Alkalisalz und Plumbit) fest erhalten wird und, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, auch nicht umkrystallisierbar ist.

Ansäuern mit Mineral- und Essigsäure bewirkt Entfärbung der roten Lösung und Zersetzung der Komplexverbindung zu ionisiertem Nickelsalz; hingegen ermöglicht vorsichtiges Neutralisieren der alkalischen roten Lö-

<sup>2)</sup> B. 46, 1465 [1913].

<sup>3)</sup> Nach Untersuchungen von W. Schlenk, B. 46, 2230 [1923], scheint auch ein leicht zersetzliches  $\text{NiH}_4$  zu bestehen.

<sup>4)</sup> Z. Ang. 20, 1844 [1908].

sung die Isolierung eines komplexen Salzes. Läßt man nämlich zur roten Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren verd. Säure zufließen, so fällt bei erreichter Neutralität ein dunkelroter Körper aus, der abfiltriert und mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen werden kann; er stellt ein dunkelrotes Pulver dar, das beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich ist, durch verd. Säuren in Ni-Ion und Dimethylglyoxim zerlegt wird und sich in NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> mit blutroter Farbe leicht löst.

#### Analyse und Konstitution:

Die Analyse dieses Körpers ergab Werte, die mit den Prozentzahlen einer Verbindung von der Formel  $\frac{DH}{DH} \text{ Ni:O}$  übereinstimmen<sup>5)</sup>.

Ber. Ni 19.27, N 18.38. Gef. Ni 19.30, 18.80, N 18.65.

Die Vierwertigkeit des Nickels geht aus folgenden quantitativen Versuchen hervor: Der nach obigen Angaben durch Ansäuern isolierte Körper wurde in Natronlauge gelöst. In äquivalenten Teilen dieser Lösung wurde einerseits der Nickelgehalt, andererseits die beim Ansäuern in Gegenwart von Jodkalium unter Zerfall des Komplexes in Freiheit gesetzte Jodmenge, herrührend vom Übergang des höherwertigen Nickels in zweiwertiges, bestimmt.

Nickel-Bestimmung: 10 ccm der Lösung wurden mit etwas Salpetersäure eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in Säure aufgenommen und Nickel als Dimethylglyoxim-nickel gefällt.

Auswaage: 0.0251 g Nickel-dimethylglyoxim = 0.0050 g Ni.

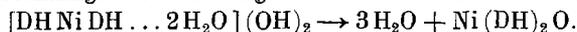
Jod-Bestimmung: 10 ccm der Lösung wurden mit überschüssigem Jodkalium versetzt, mit HCl angesäuert und das freiwerdende Jod bestimmt. Verbrauch wurden 7.8 ccm einer <sup>1</sup>/<sub>50</sub>-Thiosulfat-Lösung; daraus errechnet sich die von Ni(IV) freigemachte Jodmenge mit 0.0198 g Jod. Aus den gefundenen Nickel- und Jodmengen berechnet sich ein Atomverhältnis Ni:J = 1:1.8 statt 1:2, was innerhalb der Fehlergrenzen das Vorhandensein von vierwertigem Nickel beweist.

Ein gleiches Resultat ergab folgender modifizierter Versuch, wobei eine bestimmte Nickelmenge quantitativ in die höherwertige Nickelverbindung übergeführt und deren Oxydationswirkung wie oben ermittelt wurde: 3 ccm Nickelsulfat-Lösung (1 ccm = 0.0121 g Ni) wurden mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht, etwas Ammoniak, 25 ccm 1-proz. alkohol. Dimethylglyoxim-Lösung und ca. 5 g Bleisuperoxyd zugesetzt, vorsichtig bis zum Verschwinden des zuerst auftretenden Nickel-dimethylglyoxims erwärmt, filtriert (der am Filter verbleibende Rückstand war nickel-frei) und zum abgekühlten Filtrat 3 g gelöstes Jodkalium hinzugefügt und angesäuert.

Zur Abtitration des freigemachten Jods wurden 11.80 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat-Lösung verbraucht; daraus berechnet sich . . . 0.1490 g Jod.

Atomverhältnis. Ni:J = 1:1.90.

Die hier isolierte Ni(IV)-Verbindung kann als oxydiertes Nickel-dimethylglyoxim aufgefaßt werden<sup>6)</sup>; sie dürfte durch Dehydratisierung einer zunächst wasserhaltigen Verbindung durch Säure entstanden sein:



Hierfür spricht die folgende Darstellung einer Jodverbindung: Man bereitet, wie früher angegeben, eine rote Lösung des Komplexsalzes (ausgehend von 5 g NiCl<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O und 2 g Dimethylglyoxim), fügt zu dieser eine möglichst konz. Jod-Jodkalium-Lösung, enthaltend 5 g Jodkalium und 6 g

<sup>5)</sup> DH =  $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C : NOH \\ CH_3 \cdot C : NO- \end{array}$

<sup>6)</sup> Dafür spricht, daß man frisch gefälltes Ni-Dimethylglyoxim durch Oxydation mit PbO<sub>2</sub> bei Gegenwart von NaOH und NH<sub>3</sub> quantitativ in Lösung bringen kann.

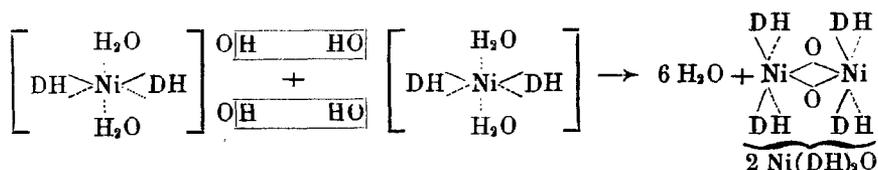
Jod, und erwärmt vorsichtig bis zum Sieden. Es fällt ein dunkler, fein kristallisierter Körper aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Die feinpulverisierte Substanz wird mit konz. Jod-Jodkalium-Lösung einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, um Verunreinigungen von J und  $\text{PbJ}_2$  herauszulösen. Das Jodkalium wird durch Waschen mit Wasser entrernt, hierauf wird filtriert und getrocknet. Man erhält ein dunkelrotes Pulver, das in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_3$  unlöslich, in den beiden letzteren mit purpurroter Farbe löslich ist und von verd. Säuren unter Bildung von Nickel- und Jod-Ion zerlegt wird. Es verpufft beim Erhitzen.

Analyse des Jodkörpers: Ber. auf die Formel  $[\text{DH}\text{Ni}\langle\text{DH}\dots 2\text{H}_2\text{O}\rangle(\text{OK})(\text{J})$ .  
Ber. N 11,97, Ni 12,54, J 27,13. Gef. N 12,51, Ni 11,80, J 26,40.

Die zu niedrigen Ni- und J-Werte, sowie der zu hoch gefundene N-Wert weisen darauf hin, daß der Körper offenbar noch etwas Dimethylglyoxim als Verunreinigung enthält.

Die in der alkalischen roten Lösung befindliche Komplexverbindung besitzt demnach amphoteren Charakter; für die saure Natur spricht die Löslichkeit in Alkali, für die basische der Umstand, daß beim Versetzen der roten Lösung mit Jod-Jodkalium obige jodhaltige Verbindung erhalten wird.

Die dehydratisierende Wirkung der Säuren läßt sich (analog der Bildung von Bichromaten aus Monochromaten) in folgender Weise darstellen:



Die Verwertung der Bildung von Ni(IV)-Dimethylglyoxim zum Nachweis kleiner Nickelmengen.

Eine Probe der auf Nickel zu prüfenden Lösung wird mit starkem Ammoniak versetzt, eine Messerspitze Bleisuperoxyd, einige Tropfen verd. Natronlauge und ca. 8—10 ccm 1-proz. alkohol. Dimethylglyoxim-Lösung zugefügt, kurz aufgeköcht und filtriert: Das Filtrat ist je nach der Nickelmenge tiefrot bis rotgelb gefärbt. Das Filtrat eines Blindversuchs ist schwach gelb gefärbt (diese Farbe dürfte von Zersetzungsprodukten des Dimethylglyoxims durch Bleisuperoxyd herrühren), während Nickelsalz-Lösungen selbst bei größter Verdünnung noch deutlich rotstichige Filtrate ergeben.

Ein Bild von der Empfindlichkeit der Reaktion gibt folgender Vergleich:

Die hier beschriebene Reaktion besitzt eine Erfassungsgrenze<sup>7)</sup> von 2,4 g in 4 ccm:  $2,4[\text{F}_4]$ , Empfindl. = 1:1666000; demgegenüber besitzt die Tschugaeffsche Reaktion eine Empfindlichkeit von 1:400000. Diese Reaktion wird sich voraussichtlich auch zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Ni-Mengen verwenden lassen.

Frau Dr. D. Kulka danke ich an dieser Stelle herzlich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Arbeit.

<sup>7)</sup> Über die Reaktionsbezeichnung siehe F. Feigl, »Mikrochemie« 1, S. 8 [1923].