

fürlichen Messungen von R. H. Bullard und A. C. Hauffmann⁶ entnimmt man für diese Temperaturen p 31,5 und p 84,0 mm, also eine nicht zu große Abweichung. Etwas größere Werte erhält man aus einer Arbeit von H. W. Thompson und J. W. Linnett⁷, nämlich p 36,8 (extrap.) und p 91,2 mm.

Betrachten wir zum Schluß die Mol.-Refraktionen der Tetramethyle der Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems, so ergibt sich mit den neuen Ergebnissen ein glatter Anstieg vom Kohlen-

stoff bis zum Blei, während für die alten Werte die Mol.-Refraktion des Zinns erheblich größer als die des Bleis war. Dieses Herausfallen machte, abgesehen von den anderen oben erwähnten experimentellen Einwänden, den Zahlenwert für das Zinn sehr fragwürdig. Bei den Tetraäthylen dieser Elementreihe bleibt der monoton ansteigende Verlauf der Mol.-Refraktionen erhalten. Damit ordnen sich die neu gemessenen Konstanten in sehr befriedigender Weise dem Gesamtbild ein.

Frl. E. Vitense möchte ich für ihre Mithilfe bei der Darstellung und Reinigung der Verbindungen meinen Dank aussprechen.

⁶ J. physic. Chem. **34**, 741 [1930].
⁷ Trans. Faraday Soc. **32**, 681 [1936].

Neues über die Chemie des Kobalt- und Nickelsulfids¹

Von E. DÖNGES

73. Mitteilung von Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe aus dem Laboratorium für anorgan. Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart²

(Z. Naturforschg. **1**, 221—222 [1946]; eingegangen am 23. März 1946)

Der Sauerstoffgehalt von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid

1. Bei der Fällung von Kobalt- und Nickelsulfid mit Natrium- oder Ammoniumsulfid entstehen Niederschläge, die Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so daß sich $S : Co . OH$ und $S : Ni . OH$ [*basisches Kobalt(III)- und Nickel(III)-sulfid*] bilden. Die Sauerstoffaufnahme wird durch alkalische Reaktion erleichtert.

2. Bei der Behandlung der basischen Sulfide mit Säure löst sich ein Teil des Niederschlags unter Bildung der Salze der zweiwertigen Metalle. Der Übergang der Metalle von der drei- in die zweiwertige Stufe bewirkt eine Ausscheidung von Schwefel im ungelöst zurückbleibenden Rest.

3. Für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Niederschläge wurde die quantitative Umsetzung des aufgenommenen Sauerstoffs mit Schwefel zu Schwefeldioxyd benutzt.

Zur Säurelöslichkeit von gefälltem Kobalt- und Nickelsulfid

Bei der Beurteilung der Löslichkeit bzw. des Schwerlöslichwerdens der Kobalt- und Nickelsulfidfällungen sind folgende Punkte maßgebend:

¹ Zusammenfassung von Forschungsergebnissen aus den Jahren 1941/44.

1. Aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällte krystalline Kobalt- und Nickelsulfid-Niederschläge (vom NiAs-Typ) sind in kalter verd. Salzsäure schwer löslich.

2. Mit Natrium- oder Ammoniumsulfid erhaltene frische Fällungen von Kobalt- und Nickelsulfid sind röntgenamorph und lösen sich in verd. Salzsäure leicht und unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf, soweit sie noch sauerstoff-frei sind.

3. Durch Lufoxidation aus dem mit Natrium- oder Ammoniumsulfid gefällten Co- oder Ni-Sulfid entstehendes dreiwertiges basisches Sulfid geht in verd. kalter Salzsäure nicht mit Schwefelwasserstoff-Entwicklung, sondern unter Schwefelabscheidung etwa zur Hälfte in Lösung. Die Schwerlöslichkeit des zurückbleibenden Restes, der nicht hexagonal-krystallin ist, beruht auf der Schwefelanreicherung.

4. Mit Polysulfidlösung, z. B. mit gelbem Ammoniumsulfid, gefälltes Kobalt- oder Nickelsulfid ist röntgenamorph und von vornherein durch seinen hohen Schwefelgehalt in verd. kalter Salzsäure schwer löslich.

5. Auch mit farblosem, polysulfidfreiem Ammoniumsulfid gefällte Kobalt- und Nickelsulfid-Niederschläge, an denen noch überschüssiges Ammonium-

² 71. und 72. Mitteilg., Z. anorg. allg. Chem. im Druck; 70. Mitteilg., Z. anorg. allg. Chem. **253**, 30 [1945].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sulfid haftet, erfahren beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit durch Oxydation des Ammoniumsulfids (wobei basisches Kobalt- und Nickelsulfid als Sauerstoffüberträger wirksam sind) eine Schwefelanreicherung, die sie in kalter verd. Salzsäure schwer löslich macht, ohne daß sie in die hexagonal-kristalline Form übergegangen sind.

Die Möglichkeit, beim qualitativen Analysengang Kobalt- und Nickelsulfid mit kalter verd. Salzsäure von der übrigen Schwefelammoniumgruppe zu trennen, beruht auf Punkt 4 und 5.

Oxydation von Kohlenoxyd durch sauerstoffhaltiges Kobalt- und Nickelsulfid und durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kobaltsulfid

1. Durch Luftsauerstoff-Oxydation aus Kobalt- und Nickelsulfid entstandenes basisches Kobalt(III)- oder Nickel(III)-sulfid vermag in feuchtem Zustand bei Zimmertemperatur durch den eigenen Sauerstoffgehalt Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd zu oxydieren.

2. Feuchtes basisches Kobalt(III)-sulfid kann bei Zimmertemperatur die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd durch Luftsauerstoff katalysieren.

Umsetzung von feuchtem Schwefel mit Kohlenoxyd zu Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kobalt und Nickelsulfid

Sulfide des Kobalts und Nickels katalysieren schon bei Zimmertemperatur die Reaktion $S + CO + H_2O = H_2S + CO_2$.

Fällung des kubischen Kobaltsulfids Co_9S_8 mit Schwefelwasserstoff aus wäßriger Kobaltsalzlösung

1. Aus schwach mineralsaurer Kobaltsalzlösung fällt durch Schwefelwasserstoff ein Gemisch von hexagonalem CoS (NiAs-Typ) und von kubischem Co_9S_8 , das bisher nur durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Kobalt sowie durch Reduktion von Kobaltsulfid mit Wasserstoff erhalten worden ist.

2. Nach dem Einbringen von Platinelektroden mit einer etwas unter der Zersetzungsspannung der Lösung liegenden Potentialdifferenz konnte mit Schwefelwasserstoff aus den schwach mineral-sauren Kobaltsalzlösungen an der Kathode das kubische Kobaltsulfid Co_9S_8 nahezu ohne Beimengung von hexagonalem Sulfid gefällt werden.

Methylhomologe des 1.2-Cyclopenteno-phenanthrens, III. Mitteilung¹: Synthese des 9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens

Von ADOLF BUTENANDT, HEINZ DANNENBERG und DOROTHEE VON DRESLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Tübingen

(Z. Naturforsch. 1, 222—226 [1946]; eingegangen am 23. Februar 1946)

Zur Synthese des *9.10-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens* (XIII), das wir auf seine cancerogene Wirksamkeit zu prüfen wünschten, haben wir uns an eine im Schrifttum wiedergegebene Darstellung des *9.10-Dimethyl-phenanthrens* (IV) angeschlossen. Th. Zincke und W. Tropp² fanden, daß Phenanthren-chinon (I) sich durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid leicht in 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-dihydrophenanthren (II) überführen läßt. Bei der Abspaltung von Wasser mit Schwefelsäure in Eisessiglösung geht dieses ditertiäre Glykol in das Pinakolin 9.9-Dimethyl-phen-

anthron-(10) (III) über³, aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° unter Retropinakolin-Umlagerung das 9.10-Dimethyl-phenanthren (IV) zugänglich ist⁴. Auf ähnlichem Wege wurde von A. Werner und A. Grob⁵ das 9.10-Diphenyl-phenanthren gewonnen; zur Überführung des intermediär entstehenden Pinakolins 9.9-Diphenyl-phenanthron-(10) in den Kohlenwasserstoff verwendeten sie jedoch die Methode der Zinkstaubdestillation.

² Liebigs Ann. Chem. 362, 248 [1908].

³ A. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 396, 248 [1913].

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2892 [1904].

¹ II. Mitteilg. diese Z. 1, 151 [1946].