

Der Gehalt an Stickstoff entspricht dem des Dichinolyls. Mit Pikrinsäure bildet die Substanz (das  $\alpha$ ,  $\beta'$ -Dichinolyl) ein schwer lösliches Pikrat.

Nach Abdestillieren des Acetons aus der Mutterlösung des Carbostyrils hinterblieb ein dickes Harz. Ein Teil dieses Harzes wurde über Zinkstaub destilliert. Das flüssige Destillat schied beim Erkalten ein wenig Krystalle aus. Beim Destillieren im Wurtzschem Kolben ging es zum Teil bis  $280^\circ$  über. Dieser Teil gab eine scharfe Reaktion auf Indol, aber er enthält vermutlich noch Chinolin. Der andere über  $300^\circ$  siedende Teil liefert beim Erkalten ein dickes Öl.

Aus dem Gesagten folgt, daß die Reaktion des Chinolins mit Bariumoxyd Derivate des Indols und des Chinolins gibt, aber sie verläuft, wenigstens unter den oben beschriebenen Bedingungen, sehr verwickelt.

Die Untersuchung der Hydroxylierungsreaktion wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

### 308. Fritz Ephraim: Über Nickelsulfid.

(Eingegangen am 19. Juni 1923.)

Die Hrn. W. Gluud und W. Mühlendyck haben kürzlich<sup>1)</sup> die interessante Beobachtung gemacht, daß Luftsauerstoff aus in Ammoniak befindlichem Kupfer- oder Nickelsulfid sämtlichen Schwefel in elementarer Form abspaltet, während die Sulfide des Cadmiums, Zinks, Mangans und Kobalts diese Spaltung nicht erleiden. Hierdurch veranlaßt, möchte ich Beobachtungen mitteilen, die gleichfalls die Sonderstellung der Sulfide des Kupfers und Nickels gegenüber denen der anderen erwähnten Metalle darstellen und die möglicherweise mit dem Phänomen von Gluud und Mühlendyck in engerem Zusammenhange stehen.

Der Analytiker kennt die Erscheinung, daß bei Ausfällung der Metalle der Schwefelammonium-Gruppe ein Teil des Nickels leicht in »kolloider Lösung« bleibt. Das Filtrat des Schwefelammonium-Niederschlages ist in diesem Falle tief braunschwarz. Ich konnte nun feststellen, daß diese Erscheinung nur dann eintritt, wenn das angewandte Ammoniumsulfid gelb war; farbloses Ammoniumsulfid bewirkt immer völlige Ausfällung des Nickels. Anderseits löst sich gefälltes Nickelsulfid in schwefelreichem Ammoniumsulfid mit großer Leichtigkeit. Da nun bekanntlich Kupfersulfid gleichfalls in gelbem, nicht aber in farblosem Schwefelammonium löslich ist — aus dieser Lösung läßt sich die prächtig rot gefärbte Verbindung  $(\text{NH}_4)\text{CuS}_4$  erhalten<sup>2)</sup> —, so glaubte ich, die zur Darstellung der Alkali-kupfer-polysulfide gesammelten Erfahrungen auf das Nickelsulfid übertragen zu sollen.

120 ccm  $\text{NH}_3$  (D. 1,90) werden mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt. Die Hälfte der erhaltenen Flüssigkeit wird bei  $40^\circ$  mit 30 g Schwefelblumen digeriert und dann mit der anderen Hälfte vereinigt. Zu dieser Lösung wird eine solche von 10 g krystallisiertem Nickel-sulfat in 100 g Wasser gesetzt. Der sofort ausfallende schwarze Niederschlag löst sich beim Umschwenken unter Luftabschluß rasch größtenteils wieder auf. Die schnell von einem Rückstand filtrierte, tief braunschwarze Flüssigkeit wird in einem fast bis zum Rand gefüllten Erlenmeyer-Kolben, der mit Gummistopfen luftdicht verschlossen ist, mehrere Tage aufgehoben. Schon nach einigen Stunden

<sup>1)</sup> B. 55, 952 [1922], 56, 899 [1923].

<sup>2)</sup> vergl. H. Biltz und P. Herms, B. 40, 976 [1907].

beginnt eine Abscheidung, nach einigen Tagen ist mehr als die Hälfte des angewandten Nickels ausgefallen, doch setzt sich die Krystallisation noch weiterhin reichlich fort.

Der abgeschiedene Körper wurde nach einigen Tagen möglichst rasch abgesaugt. Er bildet sehr kleine, schwarze Körnchen, die auf Ton sehr rasch trocknen, also wohl krystallinisch sind. Leider ist es sehr schwer, ihn in der ursprünglichen Form zu erhalten, denn er ist an der Luft sehr empfindlich. Er erhitzt sich beim Liegen auf dem Tonteller merklich, so daß das Wasser als sichtbarer Dampf entweicht, auch wenn man ihn so rasch als möglich ausgewaschen hat. Wurde das Auswaschen zum Schluß mit Alkohol vollzogen, so wird dabei auch der Alkohol chemisch verändert. Bringt man den Körper dann noch feucht in ein Vakuum, so ist er nach einigen Stunden staubtrocken und immer noch tiefschwarz. Den Eindruck ausgeflockten Kolloides macht er nicht.

Ob die Erhitzung eine Folge von Oxydation ist, ist nicht sicher, aber leicht möglich. Die mit dem Produkt ausgeführten Analysen sind daher mit großer Vorsicht zu deuten, das Verhältnis Nickel zu Schwefel läßt sich jedenfalls aus ihnen ersehen. Ein nicht ausgewaschenes, nur auf Ton abgepreßtes Produkt gab Werte, die zwischen den Formeln  $(\text{NH}_4)_2\text{NiS}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{NiS}_5$  lagen:

$(\text{NH}_4)_2\text{NiS}_4$	Ber.	Ni 28.79,	S 62.44,	$\text{NH}_3$ 8.29.
$(\text{NH}_4)_2\text{NiS}_5$	»	» 24.89,	» 67.51,	» 7.18.
	Gef.	» 23.43,	» 63.97,	» 7.00.

Ein mit Wasser ausgewaschenes Produkt enthielt nur 1.88  $\text{NH}_3$ , 25.41 Ni, aber 73.48 S. Beim Erhitzen an der Luft auf 110° entwich auch viel  $\text{SO}_2$ : der Gewichtsverlust betrug 20.86%.

Sicher ist demnach, daß der Körper ein hochgeschwefeltes Nickelsulfid enthält. Daß es sich dabei um chemisch gebundenen und nicht um adsorbierten Schwefel handelt, ist in Anbetracht der kompakten Form wahrscheinlich. Ob das Ammoniak ein integrierender Bestandteil des Körpers ist, ob dieser also ein Ammoniumsalz oder vielleicht ein Ammoniakat ist, kann nicht als festgestellt gelten.

Bei Verwendung anderer Alkalischwefide an Stelle des Ammoniumsulfides trat eine ähnliche Erscheinung nicht ein, sämtliches Nickel wurde gefällt. Diese Erscheinung spricht zugunsten der Ammoniakat-Natur des Körpers. Salze von Kobalt, Eisen, Zink, Mangan und Cadmium gaben gleichfalls mit Ammoniumpolysulfid keine metallsalz-haltige Mutterlauge, und hierin liegt die Berührungsbeobachtung mit der von Gluud und Mühlendyck.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.