

Aus gleichem Grunde wie Nencki konnte auch ich nicht die Säure krystallwasserfrei erhalten, — die Elementaranalysen der bei 100—130° getrockneten Präparate ergaben keine unter einander genau stimmende Zahlen.

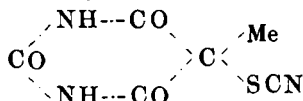
Das für die Sulfodialursäure charakteristische gelbe Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $C_4H_3O_3N_2SK + H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
K	18.11	18.09 pCt.
N	13.24	12.95 »

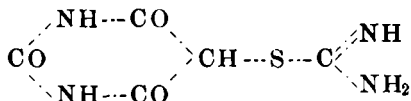
Das Krystallwasser entweicht selbst bei 140° nicht.

Wird die Sulfodialursäure mit wenig Salpetersäure übergossen, so löst sie sich anfänglich mit rosa Farbe darin auf; beim gelinden Erwärmen findet lebhafte Einwirkung statt und die Sulfodialursäure wird in die Nitrobarbitursäure verwandelt.

Der Umstand, dass aus den rhodanbarbitursäuren Salzen und der Sulfopseudoharnsäure dieselbe Sulfodialursäure entsteht, ist für die molekulare Struktur der Sulfopseudoharnsäure maassgebend. Da den rhodanbarbitursäuren Salzen jedenfalls die Strukturformel



zukommt und durch Verseifen daraus Sulfodialursäure entsteht, so muss auch in der Sulfopseudoharnsäure das Schwefelatom sein, welches den Sulfoharnstoffrest mit dem Malonyl der Barbitursäure verbindet und folglich Sulfopseudoharnsäure nach der Formel



zusammengesetzt sein.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki. April 1883.

214. Alex. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie.

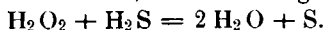
[Aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. April.)

Obschon das Wasserstoffsperoxyd seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, hat dasselbe als Oxydationsmittel wohl noch gar keine Anwendung in den analytischen Laboratorien gefunden. Diese Thatsache dürfte nur aus dem Umstande zu erklären sein, dass concen-

trirtere Lösungen von Wasserstoffsperoxyd zu wenig haltbar sind und die Reindarstellung im Laboratorium zu zeitraubend ist. In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten auf die grosse Desinfektionskraft und auf Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds bei Fermentationskrankheiten hingewiesen und auch angeregt worden, dasselbe als Bleichmittel, an Stelle von Chlorkalk und Natriumhypochlorit zu verwerthen. Dieser Anregung ist es wohl zu verdanken, dass seit einiger Zeit das Wasserstoffsperoxyd fabrikmässig dargestellt und als 2—3procentige Lösung in den Handel gebracht wird. Einige vorläufige Versuche mit diesem Präparat bewiesen bald, dass dasselbe ein ebenso energisches als bequemes Oxydationsmittel bildet, welches ohne Zweifel die bisher angewandten Substanzen: Salpetersäure, Brom, Chlor u. s. w., mehr oder weniger verdrängen wird. Das Hydrogen peroxyd. puriss. medicinale des Handels ist, um die Haltbarkeit desselben zu sichern, mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Zu analytischen Zwecken ist dieses Präparat indess nicht genügend rein, da Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine ziemlich reichliche Fällung von Thonerde u. s. w. hervorbringen. Soll das Wasserstoffsperoxyd zu quantitativen Schwefelbestimmungen angewendet werden, so darf es natürlicherweise auch keine freie Schwefelsäure enthalten. Die chemische Fabrik von Carl Roth & Comp. in Berlin hat auf unsere Veranlassung die Darstellung von reinem, 3—4procentigem Wasserstoffsperoxyd übernommen und liefert dasselbe, entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert, letzteres zur Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff (s. unten).

Ehe wir auf die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der quantitativen Analyse näher eingehen, möchten wir zunächst einiges über das allgemeine Verhalten desselben vorherschenken. Dass Wasserstoffsperoxyd arsenige Säure zu Arsensäure, phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt, ist bekannt. Ferner, dass aus Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Wasser, Schwefel ausgeschieden wird.



Diese letztere Reaktion tritt indessen nicht ein, wenn man das Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung, oder mit anderen Worten, dasselbe auf Schwefelammonium einwirken lässt. Versetzt man Schwefelammonium oder Schwefelnatrium mit Wasserstoffsperoxyd, so tritt sehr bald Erwärmung und nach und nach vollständige Entfärbung ohne jede Abscheidung von Schwefel ein. Die nähere Untersuchung dieser Flüssigkeit zeigt, dass dieselbe schwefelsaures und unterschwefeligsäures Salz enthält. Wird aber die Lösung des Sulfids nach Hinzufügen von Wasserstoffsperoxyd einige Zeit zum Sieden erhitzt, so enthält dieselbe nur schwefelsaures Salz. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung von Wasser-

stoffsuperoxyd, welche in einer Absorptionröhre sich befindet (s. unten), kann man an der Eintrittsstelle die vorübergehende Bildung von Schwefelammonium u. s. w. beobachten; es tritt aber auch hier vollständige Oxydation zu Schwefelsäure ein.

Nicht minder interessant ist das Verhalten der Lösungen von Schwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen in Schwefelammonium. Fügt man zu denselben nach und nach Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so wirkt dasselbe zunächst oxydirend auf das Schwefelammonium ein und es entstehen vorübergehend Niederschläge von Zinnsulfid, Schwefelantimon und Schwefelarsen. Durch einen Ueberschuss des Reagens und Erwärmen geht nun das Zinnsulfid quantitativ in unlösliches Oxyd, das Antimon theilweise in unlösliches Oxyd, theilweise in eine lösliche Antimonverbindung, das Schwefelarsen aber quantitativ in lösliches arsensaures Salz über (s. unten). Bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumzinnsulfid bleibt, je nach der Menge von Schwefelnatrium, welche zur Bildung des Sulfosalzes angewendet wurde, entweder die ganze oder grösste Menge des Zinns in Auflösung.

Das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Schwefelammonium, resp. das Verhalten von Schwefelwasserstoffgas gegen ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung lässt sich also zunächst in der qualitativen Analyse zur Zerstörung dieser Verbindungen, ferner in der quantitativen Analyse zur Bestimmung von gelöstem und gasförmigem Schwefelwasserstoff, resp. zur Bestimmung des Schwefels oder Metalls in Schwefelmetallen vorthelhaft verwerthen. In den Fällen, wo das Schwefelmetall durch direkte Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart von Ammoniak, zersetzt werden kann, geschieht es in dieser Art, anderenfalls, so bei den Schwefelmetallen, welche beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure bestimmte Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln, durch Ueberführung desselben in Schwefelsäure, resp. in Baryumsulfat. In gleicher Weise, wie Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelalkalien durch Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oder Sulfat oxydirt werden, so wird auch schwefelige Säure oder die Lösung eines Sulfits vollständig in Schwefelsäure, resp. schwefelsaures Salz übergeführt. Auch diese Reaktion lässt sich, wie weiter unten gezeigt ist, nach verschiedenen Richtungen hin verwerthen.

Mehrere Schwefelmetalle werden durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd ganz glatt, ohne Abscheidung von Niederschlägen oxydirt, so die Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer, Zink und Thallium. Nach dem Verjagen des Ammoniaks scheidet sich aus der Kupferlösung alles Kupfer als schmutzig grüner, durch Glühen unverändert bleibender Niederschlag aus, während aus der Zinklösung nur ein Theil des Zinks als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Bei Ein-

wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Antimontrisulfid scheidet sich, wie bereits erwähnt, ein Theil des Antimons als weisser Niederschlag ab; die Flüssigkeit enthält aber sämmtlichen Schwefel als Schwefelsäure. Aehnlich verhält sich Wasserstoffsperoxyd gegen Zinnsulfid, welches unter Abscheidung von Oxyd und Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure zersetzt wird. Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die übrigen Schwefelmetalle ist sehr verschieden, so greift dasselbe Schwefelquecksilber, welches bekanntlich durch Salpetersäure kaum verändert wird, sehr energisch an. Nach dem Verjagen des Ammoniaks hinterbleibt ein schwammiger, sich rasch absetzender Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure löslich ist und durch Einwirkung von Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt wird. Nach der Umwandlung des Schwefelquecksilbers durch Wasserstoffsperoxyd ist in der filtrirten Flüssigkeit kein Quecksilber mehr nachweisbar. Schwefelcadmium wird unter Bildung eines gelblich-weißen, in Chlorwasserstoffsäure leicht löslichen Niederschlag zersetzt. Nach beendeter Oxydation findet man einen Theil des Cadmiums als Sulfat in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

Einzelne Schwefelmetalle, deren Lösungen in Säuren durch Ammoniak fällbar sind, werden durch Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Hydroxyden zersetzt, so das Schwefeleisen, welches sofort in gedachter Art oxydirt wird, ferner Schwefelmangan, welches unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung eines Gemenges von Superoxydhydrat mit Oxydhydrat rasch und vollständig zersetzt wird. Beim Erwärmen von Schwefelkobalt mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung wird zuerst lösliches Kobaltsulfat gebildet, welches beim weiteren Erhitzen theilweise, unter Abscheidung eines schmutzig-braunen Niederschlages, weiter angegriffen wird. Schwefelnickel wird unter Ausscheidung eines grünen Niederschlages, welcher ebenfalls nicht alles Nickel enthält, ähnlich wie Schwefelkobalt zersetzt. Die Schwefelmetalle von Silber und Wismuth werden durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd nicht angegriffen. Schwefelblei wird, wie bekannt, leicht zu Sulfat umgewandelt.

Es erübrigt noch, die verschiedenen Niederschläge näher zu untersuchen und auch fest zu stellen, ob das verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle gegen Wasserstoffsperoxyd nicht zur Trennung einzelner Anwendung finden kann.

Die Eigenschaft des Wasserstoffsperoxyds, in alkalischer Lösung Schwefelwasserstoff leicht und vollständig zu Schwefelsäure zu oxydiren, kann nun zunächst zur Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten benutzt werden, Bestimmungen, welche dem Analytiker Schwierigkeiten

bereiten und zu verschiedenen Vorschlägen Veranlassung gegeben haben.¹⁾

Die folgenden Versuche mögen die Einfachheit und Genauigkeit des Verfahrens darthun.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Es wurden gleiche Mengen einer Chlornatriumlösung mit beliebigen Mengen von Schwefelwasserstoffwasser versetzt, eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung zugefügt und so lange gekocht, bis das letztere zersetzt war, d. h. keine Sauerstoffbläschen mehr in der Flüssigkeit aufstiegen. War dies der Fall, so wurde mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt und das Chlorsilber wie gewöhnlich bestimmt. Bestimmte Mengen von Chlornatriumlösung ergaben 0.5455 und 0.5460 g Chlorsilber. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff wurden folgende Werthe erhalten:

Chlorsilber.

0.5460 g
0.5455 g
0.5470 g
0.5455 g
0.5455 g
0.5465 g

Bestimmung der Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Das Verfahren ist ähnlich wie vorher, nur muss das Wasserstoffsuperoxyd statt mit Ammoniak, mit Natriumcarbonat versetzt angewendet werden. Verwendet man ammoniakalische Lösung, so wird Ammoniumnitrit gebildet, welches durch nachheriges Ansäuern mit Salpetersäure zersetzt wird und Abscheidung von Jod bewirkt. Man fügt demnach zu der Flüssigkeit, in welcher Jodwasserstoff zu bestimmen ist, Natriumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd, kocht zur Verjagung des Ueberschusses und setzt zuerst Silbernitrat und dann Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu.

Nach zwei Bestimmungen lieferte die angewendete Jodnatriumlösung 0.2740 und 0.2730 g Jodsilber. Erhalten wurde, bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff:

¹⁾ Siehe unter Anderen H. Topsøe: Methode zur Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Auflösungen, welche Schwefelwasserstoff enthalten. Zeitschr. analyt. Chem. 22, 5.

Jodsilber.

0.2735 g
 0.2735 g
 0.2735 g
 0.2740 g
 0.2745 g

Bestimmung der Bromwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Es wird genau wie zur Bestimmung der Jodwasserstoffsäure verfahren. Die angewandte Bromnatriumlösung gab 0.6395 und 0.6390 g Bromsilber. Neben Schwefelwasserstoff wurde erhalten:

Bromsilber.

0.6390 g
 0.6395 g
 0.6390 g
 0.6390 g
 0.6395 g
 0.6385 g

Wie oben bereits angedeutet wurde, kann in den durch Wasserstoffsperoxyd direkt oxydirbaren Schwefelmetallen die Menge des Metalls aus der gebildeten Schwefelsäure berechnet werden. Diese Methode ist z. B. anwendbar bei den Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon, Zink, Kupfer und Kobalt. Wir haben hierauf bezügliche Versuche mit Arsen- und Antimontrisulfid angestellt.

Reines, getrocknetes Arsentrisulfid wurde in Ammoniak gelöst, mit etwa 50 ccm Wasserstoffsperoxyd versetzt und zur Vertreibung des Ueberschusses an letzterem gekocht. In der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die theoretische Menge von Schwefel im Trisulfid beträgt 39.03 pCt. Gefunden wurde:

Schwefel

38.97 pCt.
 38.86 »
 39.03 »
 39.04 »
 38.99 »
 39.01 »
 39.02 »
 39.02 »
 39.06 »
 39.05 »

Dass durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Arsen-trisulfid alles Arsen zu Arsensäure oxydirt wird und nicht etwa ein Gemenge von Arsensäure und arseniger Säure entsteht, haben wir ebenfalls durch besondere Versuche bestätigt. Nach Oxydation der ammoniakalischen Arsen-trisulfidlösung mit Wasserstoffsperoxyd wurde die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat abgeschieden, der Niederschlag, nach dem Auswaschen, in Salpetersäure gelöst und die Lösung im gewogenen Tiegel zur Trockne verdampft. Der geglihte und gewogene Niederschlag wurde als Magnesiumpyroarsenat in Rechnung gezogen. Die Theorie verlangt 60.97 pCt. Arsen. Erhalten wurde:

Arsen.	
	61.08 pCt.
	61.01 »
	60.80 »

Oxydation von Antimontrisulfid durch Wasserstoff-speroxyd.

Es wurde wie zur Oxydation des Arsen-trisulfids verfahren.

Gefunden wurde:

S c h w e f e l	
28.08 pCt.	Berechnet
28.14 »	28.23 pCt.
28.14 »	

Antimonpentasulfid wird durch Wasserstoffsperoxyd nur unvollständig oxydirt ¹⁾. Wir erhielten anstatt 39.6 pCt. Schwefel, welche die Theorie verlangt, nur 28 bis 31.5 pCt. Das Antimonpentasulfid wurde nach der Vorschrift des Hrn. R. Bunsen ²⁾ durch Lösen von Antimontrisulfid in reiner Kalilauge, Sättigen mit Chlorgas, wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Der Niederschlag wurde der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und schliesslich wiederum mit Alkohol ausgewaschen, genau wie Bunsen vorschreibt. Anstatt mit Chlorgas wurde eine andere Quantität von Antimontrisulfid in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt und im Uebrigen wie vorhin behandelt. Beide Präparate bestanden, wie die unten angeführten Analysen darthun, aus reinem Antimonpentasulfid.

Schwefelmetalle, welche sich durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflösen, können

¹⁾ Ueber die Bestimmung derselben siehe unten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 317.

rasch und genau, durch Ueberführen des letzteren in Schwefelsäure, bestimmt werden. Dieses Princip hat der eine von uns schon seit längeren Jahren zur Bestimmung der Schwefelverbindung im Ultramarin, des Schwefels im Roheisen u. s. w. benutzt und zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs eine Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure angewandt ¹⁾.

Die wenig angenehmen Eigenschaften des Broms einerseits, wie ferner der Umstand, dass der Fällung der Schwefelsäure ein Verjagen des Brom- und Salzsäureüberschusses vorhergehen muss und bei dieser Procedur häufig Abscheidung von Schwefel eintritt, sind Ursache genug diese Methode nur dann anzuwenden, wenn dieselbe nicht durch eine andere zu ersetzen ist. Das Wasserstoffsperoxyd bietet eben den grossen, nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass nach beendeter Manipulation die Fällung der Schwefelsäure sofort erfolgen kann, die Flüssigkeit also keine Substanzen enthält, welche die Abscheidung von reinem Baryumsulfat beeinträchtigen.

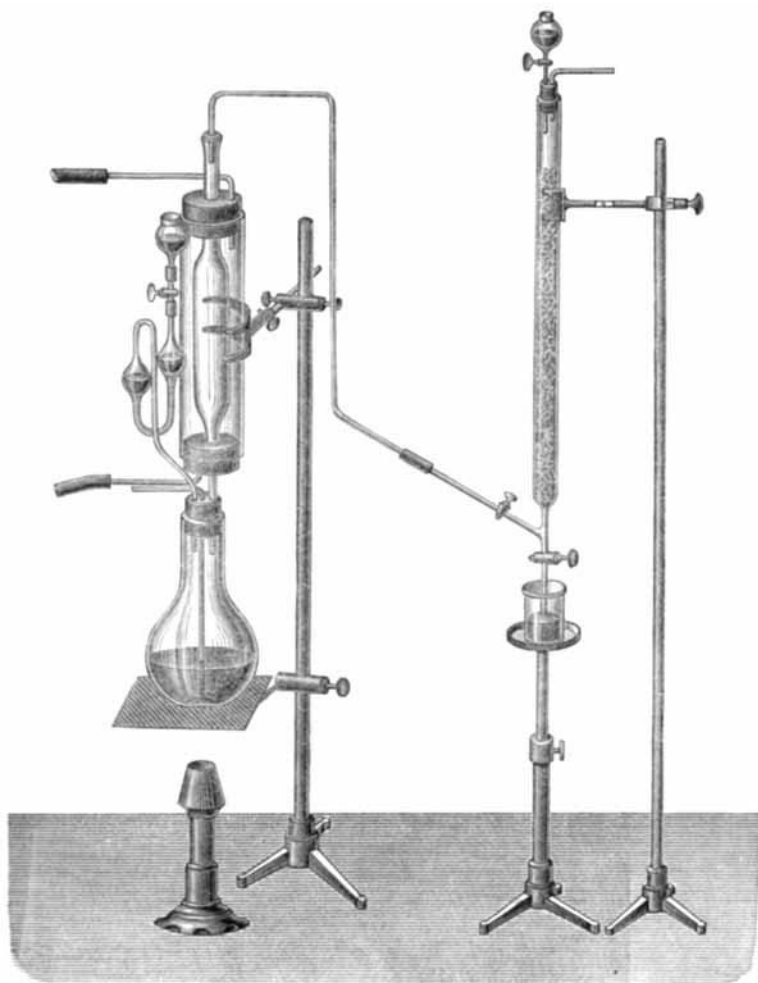
Die Bestimmung des Metalls aus der sich entwickelnden Menge von Schwefelwasserstoff ist grösserer Anwendbarkeit fähig, als die Bestimmung durch direkte Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure. Es resultiren ja bei der Analyse in der Regel keine reinen Schwefelmetalle, sondern Gemenge mit mehr oder weniger freiem Schwefel. So geht z. B. auch der Bestimmung von Antimon und Zinn eine vorherige Trennung durch Behandeln der Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium fast immer voraus, aus welchen Lösungen die Sulfide mit einer reichlichen Menge von Schwefel wiederum abgeschieden werden. Die Bestimmung von Antimon und Zinn in diesen Gemischen ist eben keine leichte Aufgabe, in allen Fällen erfordert dieselbe einen grossen Aufwand an Zeit.

Wir haben eine Anzahl von Schwefelmetallen in gedachter Art zu bestimmen versucht und hinsichtlich der raschen Ausführbarkeit und Genauigkeit sehr zufriedenstellende Resultate erlangt.

Zur Ausführung der Bestimmungen benutzen wir denselben Apparat, welchen der eine von uns zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, resp. Kohlensäure vorgeschlagen und an anderen Orten ²⁾ beschrieben hat. Die Anordnung ergibt sich aus nachstehender Figur. Das kleine Kölbchen, welches zur Aufnahme der zu zersetzenden Schwefelmetalle dient, ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die eine Durchbohrung reicht das Abzugsrohr, in die zweite ein Trichterrohr und in die dritte ein für Kohlensäuregas bestimmtes Einleitungsrohr. Das Abzugsrohr ist mit einem Kühler umgeben, welcher zur Condensation der Chlorwasserstoffsäure dient und steht in Ver-

¹⁾ Classen: Quantitative Analyse, II. Aufl., S. 28.

²⁾ Classen: Quantitative Analyse S. 28 und 239.



bindung mit einem zweiten, aufrecht stehenden Glasrohre, welches mit Glasperlen gefüllt ist und in welchem das Schwefelwasserstoffgas durch beständig herabtropfendes Wasserstoffsperoxyd oxydirt wird. Die im Glasrohre sich ansammelnde Flüssigkeit kann durch einen Glashahn abgelassen werden. Um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit und dem Apparate in die mit Glasperlen gefüllte Röhre überführen zu können, steht das Einleitungsrohr mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung.

Man bringt die zu zersetzende Substanz in das Kölbchen, lässt durch das Trichterrohr etwa 50 cm. verdünnte Salzsäure zufließen und

dann einen mässig starken Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streichen. Gleichzeitig lässt man aus dem Tropftrichter Wasserstoff-superoxyd in ammoniakalischer Lösung ¹⁾ in die mit Glasperlen gefüllte Röhre eintropfen und am unteren Ende abtropfen, in der Art, dass die Röhre zu einem Drittel mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Den Inhalt des Kölbchens erhitzt man nun bis zum Kochen. Nach 15—20 Minuten ist die ganze Operation beendet. Nach dem Ausspülen der Absorptionsröhre mit Wasser säuert man die in einem bedeckten Bechergläse befindliche Flüssigkeit vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure an, kocht zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und fällt mit Chlorbaryum. Wir haben stets beobachtet, dass der Niederschlag von Baryumsulfat viel körniger als sonst erscheint, sich rasch absetzt und besonders leicht filtrirbar ist.

Im Folgenden lassen wir eine Anzahl von Versuchen folgen, welche nach dem vorstehenden Verfahren ausgeführt wurden.

Bestimmung von Antimontrisulfid.

Zu der ersten Reihe von Versuchen wurde reines wasserfreies Antimontrisulfid angewendet und im Apparate direkt zersetzt. Bei einer zweiten Reihe wurde in der Art verfahren, dass das Trisulfid aus der Lösung in Schwefelnatrium mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und der Niederschlag von Sulfid mit Schwefel sammt Filter in das Kölbchen gebracht wurde.

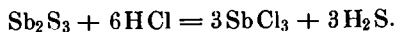
Die in reinem Antimontrisulfid enthaltene Menge Schwefel beträgt 28.23 pCt.

Erhalten wurde:

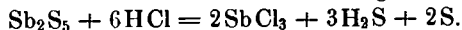
I.	II.
Schwefel	Schwefel
28.24 pCt.	28.15 pCt.
28.21 »	28.29 »
28.22 »	28.49 »
28.19 »	28.14 »
28.18 »	27.90 »
28.37 »	— »

Bestimmung von Antimonpentasulfid.

Antimontrisulfid zersetzt sich mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von 3 Molekülen Schwefelwasserstoff.



Antimonpentasulfid zersetzt sich unter Freiwerden einer gleichen Menge von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



¹⁾ An Stelle einer ammoniakalischen Lösung lässt sich auch eine mit Na_2CO_3 oder Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung benutzen.

Sofern es sich also um Bestimmung von Antimon in Niederschlägen handelt, ist es gleichgültig, ob der zu zersetzende Niederschlag aus Tri- oder Pentasulfid oder aus einem Gemenge beider besteht; es entsprechen $3 \text{ H}_2\text{S}$ oder $3 \text{ S} = 2$ Antimon.

Zur Analyse wurde sowohl das nach der Methode von Hrn. Bunsen dargestellte Pentasulfid (s. oben) als auch solches durch Anwendung von Wasserstoffsperoxyd an Stelle von Chlorgas, erhaltene, angewendet. Ferner wurde aus reinem Natriumsulfantimoniat, nach dem bekannten Verfahren dargestellt, Goldschwefel gefällt¹⁾. Sämmtliche Präparate sind vorher bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet worden.

Die den 3 Molekülen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Schwefel beträgt 23.76 pCt. = 60.39 pCt. Antimon.

Gefunden wurde:

I.	II.
Schwefel	Schwefel
(Sb_2S_5 nach Bunsen)	(Sb_2S_5 durch Oxyd. mit H_2O_2)
23.84 pCt. (= 60.59 pCt. Sb)	23.70 pCt. (= 60.39 pCt. Sb)
23.96 » (= 60.89 » »)	23.66 » (= 60.14 » »)
23.96 » (= 60.89 » »)	—

III.

Schwefel
(Goldschwefel)
23.95 pCt. (= 60.87 pCt. Sb)
23.98 » (= 60.94 » »)
24.06 » (= 61.15 » »)

Bestimmung von Zinnsulfid.

Das Zinnsulfid wurde in Schwefelnatrium gelöst²⁾, durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Auswaschen, sammt Filter in dem beschriebenen Apparat, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

¹⁾ Die Angaben, wie sich Goldschwefel Schwefelkohlenstoff gegenüber verhält, gehen sehr auseinander. Mitscherlich konnte 2 Atome, Braun 1 Atom, Rammelsberg nur 5 pCt. Schwefel extrahiren. Obiger Goldschwefel verlor durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff 9.63 pCt. Das Verhalten des Goldschwefels zu Schwefelkohlenstoff ist jedenfalls auffallend, da es nicht gelingt, den beiden anderen angewandten Präparaten Schwefel zu entziehen. Auch wird Goldschwefel durch Trocknen bei 110° schwarz, eine Erscheinung, welche bei den beiden anderen Präparaten nicht beobachtet wurde, selbst wenn das Trocknen tagelang fortgesetzt wurde.

²⁾ Eine gesättigte wässrige Lösung von krystallisirtem Natriummonosulfid ist dem Schwefelammonium bei weitem vorzuziehen, da die Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen in ersterem viel leichter löslich sind, als in letzterem.

Erhalten wurde:

S c h w e f e l	
34.79 pCt.	Berechnet
34.69 »	35.16 pCt.
34.94 »	

Da Arsensulfid durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbar ist, so lag es nahe, dieses Verhalten zur Bestimmung von Antimon und Zinn neben Arsen zu benutzen. Versuche, welche mit reinem Antimon- und Arsentrisulfid angestellt wurden, lieferten auch recht befriedigende Resultate; man konnte an dem Verschwinden des schwarzen Antimontrisulfids das Ende der Zersetzung leicht erkennen. Als indess zu weiteren Versuchen Gemische von Antimon- und Arsensulfid angewendet wurden, welche aus Lösungen in Schwefelnatrium oder Schwefelammonium ausgefällt waren, fielen, da jeder Anhaltspunkt fehlte, das Ende der Zersetzung zu erkennen, die Resultate für Antimon sehr verschieden aus. Anstatt 28.23 pCt., welche die Theorie verlangt, erhielten wir für Antimontrisulfid 24—33 pCt. Schwefel. Die Bestimmung des rückständigen Arsensulfids aus dem Schwefelgehalte ist desshalb unmöglich, weil es nicht gelingt, den beigemengten Schwefel durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen.

Bestimmung von Schwefelcadmium.

Das zur Analyse angewandte Schwefelcadmium war durch Fällen einer Sulfatlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden. Das bei 100^o getrocknete Präparat erwies sich nicht als ganz rein. Direkte Bestimmungen des Schwefels ergaben 20.70 und 20.60, anstatt 21.12 pCt. Schwefel, welche reines Schwefelcadmium enthält. Durch Ueberführen des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure mittelst Wasserstoffsuperoxyd wurde erhalten:

S c h w e f e l	
20.69 pCt.	
20.60 »	
20.55 »	
20.70 »	
20.68 »	

Bestimmung von Schwefeleisen¹⁾.

Der Gehalt des Präparates an Schwefel wurde durch Ueberführen des Schwefelwasserstoffes in Schwefelsäure mittelst salzsaurem Brom

¹⁾ Während wir schon längere Zeit mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt waren, wurde ich, durch ein Referat in diesen Berichten, auf eine kurze, in den Chem. News 46. 199 enthaltene Mittheilung von G. Craig aufmerksam gemacht. Hr. Craig führt an, dass er schon lange Wasserstoffsuperoxyd zur

festgestellt. Gefunden wurde 27.83 und 27.70 pCt. Schwefel. Mit Wasserstoffsperoxyd erhielten wir:

Schwefel

27.82	pCt.
27.78	»
27.87	»
27.75	»
27.81	»
27.79	»
27.73	»

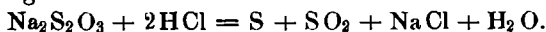
Bestimmung von Baryumsulfit.

Zur Bestimmung von schwefeliger Säure in irgend einem Sulfit wird genau wie zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in einem Schwefelmetall verfahren. Enthält das Sulfit kein Sulfat, so kann die Ueberführung in Schwefelsäure durch direkte Einwirkung einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsperoxyd geschehen. Im anderen Falle treibt man die schwefelige Säure durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus und oxydirt das Schwefeldioxyd wie Schwefelwasserstoff. Baryumsulfit enthält 29.40 pCt. schwefelige Säure. Erhalten wurde:

Schwefelige Säure.

29.38	pCt.
29.29	»
29.37	»

Natriumhyposulfit wird bekanntlich durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefeldioxyd zerlegt.



Das krystallisirte Hyposulfit enthält 5 Moleküle Wasser, 248 Hyposulfit entsprechen demnach 64SO_2 oder 25.80 pCt.

Gefunden wurde:

Schwefelige Säure.

25.74	»
25.70	»
25.79	»

Oxydation des Schwefelwasserstoffs, behufs Bestimmung von Schwefel in Roheisen anwende. Der Apparat, den Hr. Craig zu diesen Bestimmungen anwendet und empfiehlt, ist indess derart, dass von einer Ausführung der Methode keine Rede sein kann. Es würde sich wohl, da Hr. Craig auch den Beweis für die Richtigkeit seines Verfahrens schuldig bleibt, kaum Jemand versucht fühlen, die Methode auszuführen.

Cl.

Diese Methode gestattet die Bestimmung von Natriumhyposulfit, Natriumsulfit und Sulfat nebeneinander. Man zersetzt die abgewogene Substanz mittelst Chlorwasserstoffsäure im Apparat, bestimmt das Schwefeldioxyd, welches dem Sulfit nebst Hyposulfit entspricht, filtrirt den im Kölbchen zurückgebliebenen Schwefel auf gewogenem Filter und fällt im Filtrate die Schwefelsäure als Baryumsulfat. Aus der Menge des Schwefels ergibt sich die des Hyposulfits resp. die des Sulfits.

Aachen, 25. April 1883.

215. Eug. Bamberger: Ueber Dicyandiamid (I).

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 27. April.)

Dem Dicyandiamid, welches durch Polymerisation aus dem Cyanamid entsteht, hat Baumann¹⁾ die Formel $\left\{ \text{NH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} : \text{C} : \text{NH} \right\}$ gegeben, in welcher es als ein Guanidin erscheint, in welchem 2 Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radikal Carbimid ($\text{C}::\text{NH}$)^{II} ersetzt sind. In neuester Zeit²⁾ erscheint neben dieser eine zweite Formel $\left\{ \text{NH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \dots \text{CN} \end{array} \right\}$, welche der Auffassung Ausdruck giebt, dass das Dicyandiamid ein Guanidin ist, in welchem das Cyan die Stelle eines Amidwasserstoffes einnimmt. Ist letztere Formel richtig, so wären Versuche, welche man³⁾ unternommen hat, das unbekannte Cyansubstitut des Guanidins darzustellen, gegenstandslos. Da das vorliegende experimentelle Material in beiden Formeln einen gleich präcisen Ausdruck findet, so habe ich, um zwischen ihnen entscheiden zu können, den chemischen Charakter des Dicyandiamids genauer kennen zu lernen gesucht. Ich theile im Folgenden einen Theil meiner Versuche mit, obwohl dieselben zur Lösung der gestellten Frage nichts beitragen.

Das Dicyandiamid widersteht der zersetzenden Einwirkung des Wassers bei Temperaturen bis nahezu 150⁰; erhitzt man es aber in zugeschmolzenen Röhren 15—20 Stunden auf 160—170⁰ mit etwa der 12fachen Wassermenge, so ist die ursprünglich neutrale Lösung stark

¹⁾ Diese Berichte 1874, 447.

²⁾ Inaug.-Diss. d. Verf., Berlin 1880. Beilstein, Lehrbuch d. organ. Chemie (1881), p. 712. Graham-Otto-Michaelis, Lehrbuch d. Chemie (1882), p. 915.

³⁾ Byk, Inaug.-Diss., Leipzig 1879.