Durch Einwirkung von Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung wird Xylylglyoxylsäure in eine neue, in Wasser leicht lösliche Säure — vermuthlich die p-Xylyloxyessigsäure: $C_8 H_9$ --- C HOH---COOH — übergeführt, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Auch die Perkin'sche Reaction der α-Ketoncarbonsäuren tritt mit voller Sicherheit ein. Nach längerem Erhitzen konnten wir aus der dunkelbraun gefärbten Reactionsmasse (2 Thl. Xylylglyoxylsäure, 5 Thl. Essigsäureanhydrid, 5 Thl. Natriumacetat) eine neue Säure isoliren, die in Nadeln krystallisirend in heissem Wasser, Aether und Petroleumäther ziemlich leicht löslich ist und bei 132° C. (uncorr.) schmilzt. Offenbar ist diese Säure die nach der Theorie zu erwartende Dimethylzimmtsäure; sie sublimirt oberhalb ihres Schmelzpunktes in feinen, kurzen Nadeln. Wir hoffen in Bälde Näheres über dieselbe mittheilen zu können.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass ich auch die Acetylverbindungen des meta- und ortho-Xylols habe darstellen lassen, und dass die Untersuchungen über die Oxydationsproducte auch dieser Ketone im hiesigen Laboratorium von Hrn. Gärtner und Hrn. Claussen fortgesetzt werden.

Freiburg, den 3. Juli 1885.

368. Nicolaus von Klobukow: Ueber eine neue Methode zur quantitativen (maassanalytischen) Bestimmung des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Das im Folgenden zu beschreibende Verfahren verfolgt den Zweck, die Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels in sämmtlichen durch Säuren zersetzbaren Schwefelverbindungen auf maassanalytischem Wege zu ermöglichen.

Bekanntlich bedient man sich zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes in den oben genannten Verbindungen der sogenannten »Oxydationsmethode«, bei welcher die bei der Zersetzung der Substanz auftretenden Producte (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel im elementaren Zustande) durch kräftige Oxydationsmittel, wie Brom, rauchende Salpetersäure etc. zu Schwefelsäure oxydirt werden und diese letztere als Baryumsulfat gewogen wird.

Diese Methode ist bei genauer Ausführung unzweiselhaft eine sehr gute; allein wegen der Schwierigkeiten und Umständlichkeiten, welche die Oxydation bietet, und die jeder zur Genüge kennt; ferner wegen der bekannten Eigenschaft des BaSO₄, gewisse fremde Salze hartnäckig zurückzuhalten, erfordert das Versahren eine besondere Geschicklichkeit des Arbeitenden und nimmt eine geraume Zeit in Anspruch.

Das folgende Verfahren vermeidet fast in allen Fällen diese Uebelstände und soll deshalb kurz beschrieben werden.

Es treten, wie bekannt, als Zersetzungsproducte der Schwefelverbindungen durch Säuren¹): Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefel und in einigen besonderen Fällen Schwefelsäure auf; unter diesen Zersetzungsproducten nun ist es der Schwefelwasserstoff, dessen quantitative Bestimmung durch Titration mit Jod nach den Methoden von Dupasquier und Bunsen sich am leichtesten und bequemsten durchführen lässt. Es belehrten mich aber eigene, bei einer anderen Gelegenheit angestellte Versuche, dass durch Wasserstoff in statu nascendi nicht nur die Schwefligsäure, sondern auch der durch Zersetzung einiger Schwefelverbindungen sich ausscheidende elementare Schwefel, unter gewissen Bedingungen, sich vollständig quantitativ in Schwefelwasserstoff überführen lässt.

Das Princip meiner Methode besteht demnach in der Reduction der Zersetzungsproducte der Schwefelverbindungen durch Säuren (bis auf die Schwefelsäure, welche, falls vorhanden, auf gewöhnlichem Wege bestimmt wird) zu Schwefelwasserstoff und dessen darauf folgender jodometrischen Bestimmung.

Die Ausführung des Versuches ist wie folgt:

Es wird die zu untersuchende Schwefelverbindung in einem geschlossenen Gefässe bei Gegenwart von Zink und Salzsäure zersetzt. Die in einigen Fällen als das eine Endproduct der Zersetzung auftretende Schwefelsäure bleibt im Zersetzungsapparate und wird mit der schon in der ursprünglichen Substanz vorhanden gewesenen

¹) Zur Orientirung mögen die hier in Betracht kommenden Zersetzungen angeführt werden:

^{1.} $Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S$.

^{2.} $\text{Na}_2 S_n + 2 \text{HCl} = 2 \text{NaCl} + \text{II}_2 S + S_{n-1}$.

^{3.} $\text{Na}_2 \text{SO}_3 + 2 \text{H Cl} = \text{SO}_2 + \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{Na Cl}$ (schweflige Säure).

^{4.} $Na_2S_2O_3 + 2HCl = SO_2 + S + H_2O + 2NaCl$ (unterschweflige Säure).

^{5.} $Na_2S_2O_6 + 2HCl = SO_2 + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Dithionsaure).

^{6.} $\text{Na}_2 S_3 O_6 + 2 \text{HCl} = SO_2 + S + H_2 SO_4 + 2 \text{NaCl}$ (Trithionsaure).

^{7.} $Na_2S_4O_6 + 2HCl = SO_2 + 2S + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Tetrathionsäure).

^{8.} $Na_2S_5O_6 + 2HCl = SO_2 + 3S + H_2SO_4 + 2NaCl$ (Pentathionsäure).

Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt, während der als das andere Endproduct der Zersetzung stets auftretende Schwefelwasserstoff in passende Absorptionsapparate gelangt, die mit einer titrirten Jodlösung gefüllt sind, deren Ueberschuss nach der Operation zurücktitrirt wird.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich des folgenden Apparates: Ein geräumiger (etwa 500 cbc fassender) Kolben, in welchem die Zersetzung der Substanz geschah, ward einerseits mit den Absorptionsapparaten, andererseits, mittelst einer bis zum Boden reichenden Röhre, mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate verbunden; ein Kugeltrichter mit Glashahn besorgte die Zuführung der zur Zersetzung angewendeten Säure (Salzsäure).

Was die Absorptionsapparate anlangt, so bestanden sie der Reihe nach aus: 1) einem ziemlich grossen Kolben, in welchem die Gaszuleitungsröhre aus dem Zersetzungskolben bis zum Boden reichte, und welcher die Hauptmenge der titrirten Jodlösung enthielt, 2) aus einem ebenfalls mit titrirter Jodlösung angefüllten Liebig'schen Kaliapparat und 3) aus einem zweiten mit Jodkaliumlösung angefüllten Kaliapparat, In welchem die etwa aus dem vorigen Apparate mitgerissenen Joddämpfe absorbirt werden sollten.

Um nun die Verwendbarkeit der Methode einer Prüfung zu unterwerfen, unternahm ich unter Einhaltung gewisser weiter unten zu beschreibenden Bedingungen Controllversuche mit Verbindungen, bei welchen die öfters genannten Zersetzungsproducte einzeln oder neben einander auftreten, und zwar waren dies: Mehrfachschwefelkalium, schwefligsaures Natrium und unterschwefligsaures Natrium. Zur Controlle diente jedesmal die Bestimmung des Gesammtschwefels in einer gleichen Portion der Lösung mittelst der »Oxydationsmethode«; bei dem unterschwefligsauren Salz ausserdem eine directe Titration mit Jod nach der bekannten Methode von Bunsen.

Die Controllversuche ergaben folgende als höchst befriedigend zu bezeichnende Resultate:

I. Analyse des Mehrfachschwefelkaliums.

In gleichen Volumtheilen (20 ccm, enthaltend 0.3168 g Substanz, berechnet auf (K₂S)₂S) einer frisch bereiteten Lösung war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

- a) Nach der »Oxydationsmethode« . . 0.1207.
- b) Nach der zu prüfenden Methode . . 0.1213. Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Verbindung, erhalten wir in
 - a) . . . 38.09 pCt.
 - b) 38.28 »

Das Mehrfachschwefelkalium wurde auf den einfach gebundenen Schwefel in der Weise geprüft, dass es im oben beschriebenen Apparate durch Salzsäure (bei Abwesenheit von Zink) zersetzt wurde; dabei betrug die Menge des als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefels in einer gleichen Portion (20 ccm) der zu analysirenden Flüssigkeit: 0.0722 g.

Es war somit meine Substanz eine der oben angegebenen Formel annähernd entsprechende Mehrfachschwefelverbindung.

II. Analyse des schwefligsauren Natriums.

In gleichen Volumtheilen (10 ccm, enthaltend 1.0513 g Substanz, berechnet auf Na₂SO₃, 7H₂O) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

- a) Nach der »Oxydationsmethode» . . 0.1335
- b) Nach der zu prüfenden Methode . $\begin{cases} 0.1341. \\ 0.1338. \end{cases}$

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Verbindung, erhalten wir in:

Die von mir angewendete Substanz war nicht ganz frei von mechanisch beigemengtem Wasser, sonst aber chemisch rein, an der Luft getrocknet und enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 95.02 pCt. der Verbindung Na₂SO₃, 7H₂O ¹).

III. Analyse des unterschwefligsauren Natriums.

In gleichen Volumtheilen (10 ccm, enthaltend 0.3739 g Substanz, berechnet auf $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

- a) Nach der »Oxydationsmethode» . . 0.0962.
- b) Nach der directen jodometrischen Bestimmung
- c) Nach der zu prüfenden Methode . . 0.0966.

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Verbindung, erhalten wir in:

- a) 25.73 pCt.
- b) 25.81 >
- c) 25.83 ×

¹⁾ Es krystallisirt bekanntlich das schwefligsaure Natrium je nach der Temperatur mit 6, 8, ja sogar 10 Molekülen Wasser.

Die von mir angewendete Substanz war in etwas feuchtem Zustande; sie enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 96.13 pCt. der Verbindung Na₂ S₂ O₃, 5 H₂ O.

Ich gehe nunmehr zur Erläuterung der praktischen Ausführung des Verfahrens über. Was zunächst die Bedingungen anlangt, bei welchen die schweflige Säure und der bei der Zersetzung mit Säuren sich ausscheidende elementare Schwefel durch nascirenden Wasserstoff in Schwefel wasserstoff übergeführt werden, so sind sie erfahrungsgemäss folgende.

- 1. Schweflige Säure wird durch nascirenden Wasserstoff aus nicht besonders concentrirten Flüssigkeiten bei Abwesenheit von Luft bei gewöhnlicher Temperatur (noch besser beim gelinden Erwärmen) leicht und vollständig, ohne Bildung von Schwefelsäure, in Schwefelwasserstoff übergeführt¹).
- 2. Der durch Zersetzung einiger Schwefelverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren bei Gegenwart von nascirendem Wasserstoff ausgeschiedene Elementarschwefel wird in Lösungen von mittlerer Concentration unter Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur (besser bei einer geringen Abkühlung der Flüssigkeit) vollständig zu Schwefelwasserstoff reducirt. ²)

Was die

Praktische Ausführung der Methode

anbelangt, so besteht sie auf Grund der angeführten Bedingungen in Folgendem: In den Zersetzungskolben wird eine gewisse Menge granulirten, schwefel- und arsenfreien Zinks und die abgewogene Menge der Substanz (bezw. Lösung derselben) hineingebracht und mit einer passenden Menge Wasser verdünnt. Alsdann verschliesst man den Kolben, verbindet ihn mit den übrigen Apparaten und leitet etwa 10 Minuten lang Wasserstoff durch, um die Luft zu vertreiben, worauf man mit der Zersetzung beginnen kann. 3)

¹⁾ Siehe darüber auch die Versuche von Fordos und Gélis: Journ. für pract. Chem. 29, 79 u. f.

²) Eine kurze Andeutung über die Möglichkeit einer solchen Reduction fand ich in Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie 6. Aufl., 1. Bd., S. 216, ferner in Graham-Otto's Lehrbuch d. anorg. Chemie 4. Aufl., 1. Abth., S. 603. Bekannt ist ferner, dass bei der Elektrolyse von Wasser, welches fein zertheilten Schwefel suspendirt enthält, sich Schwefelwasserstoff bildet.

³⁾ Was die Menge des anzuwendenden Zinks anbelangt, so muss es selbstverständlich stets in einem Ueberschusse vorhanden sein; andererseits ist eine zu grosse Menge von Zink nachtheilig, weil eben zur vollständigen Auflösung desselben eine längere Zeit in Anspruch genommen wird. Es ist deshalb

Man beachte dabei folgende zwei Fälle.

I. Fall.

Tritt als Zersetzungsproduct Schwefel allein oder neben der schwefligen Säure u. s. w. auf, so stellt man unter den Zersetzungskolben eine Schale mit kaltem Wasser oder ein Gefäss mit continuirlichem Wasserzufluss und leitet die Zersetzung zunächst möglichst langsam ein; man beobachtet dabei (bei klaren Lösungen), wie sich die Flüssigkeit in Folge der Schwefelausscheidung milchig trübt, dann aber allmählich diese Trübung verschwindet und die Lösung wasserhell Ist dieses Stadium der Zersetzung erreicht, was etwa nach 20-25 Minuten der Fall ist, so entfernt man die Kühlvorrichtung. giebt mehr Säure zu und beschleunigt die Auflösung des überschüssigen Zinks durch gelindes Erwärmen; hat sich das Zink vollständig aufgelöst, so erhitzt man den Kolben einige Zeit bis auf 70-80°. Gleichzeitig verstärkt man den Wasserstoffstrom (welcher, so lange noch Zink vorhanden ist, nicht stark zu sein braucht), wodurch die Flüssigkeit im Zersetzungskolben in lebhaftere Bewegung versetzt wird, was einerseits die Entfernung der letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit beschleunigt, andererseits aber ein etwaiges Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit in den Zersetzungskolben bei einer Abkühlung dieses letzteren unmöglich macht.

H. Fall.

Tritt bei der Zersetzung der zn analysirenden Schwefelverbindung kein Schwefel, sondern nur schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auf, so wird die Abkühlung des Zersetzungskolbens entbehrlich; man leitet die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ein und beschleunigt sie später durch schwaches Erhitzen. Im Weiteren verfährt man genau so, wie das im I. Falle angegeben wurde.

Es ist rathsam, bevor man den Versuch unterbricht, sich mittels einer Probe mit Bleipapier zu überzeugen, ob der Schwefelwasserstoff gänzlich aus dem Zersetzungskolben vertrieben ist, welche Probe man etwa an der Verbindungsstelle zwischen der Gasableitungsröhre und dem ersten Absorptionsapparate vornimmt.

Die Dauer des ganzen Versuches ist in der Regel 1½-2 Stunden; nach Vollendung desselben werden die Absorptionsapparate in ein gemeinschaftliches Gefäss entleert und der Ueberschuss der Jodlösung mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitrirt. Die Flüssigkeit im Zersetzungskolben enthält nun sämmtliche Schwefelsäure, welche als

rathsam, durch einen kleinen qualitativen Vorversuch die erforderliche Menge des Zinks annähernd zu bestimmen, wobei man zugleich über den Verlauf der ganzen Reaction ein Urtheil bekommt.

Zersetzungsproduct der gegebenen Substanz auftreten konnte, sowie die in dieser letzteren ursprünglich vorhandene Schwefelsäure; man bestimmt sie in bekannter Weise als Baryumsulfat. Als Maassflüssigkeiten dienen Zehntel-Normallösungen von Jod und unterschwefligsaurem Natrium, welche auf einander genau eingestellt sind; die zur Zersetzung dienende Salzsäure ist von der Concentration 1:1 zu nehmen. 1)

Belegversuche.

Um die Anwendbarkeit der geschilderten Methode einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wurde eine grössere Reihe von Analysen verschiedener Schwefelverbindungen vorgenommen. Ausser den bereits oben angeführten Analysen von Mehrfachschwefelkalium, schwefligsaurem Natrium und unterschwefligsaurem Natrium mögen an dieser Stelle noch die Analyse eines dithionsauren Salzes, sowie die eines tetrathionsauren angegeben werden. Auf letztgenannte Verbindung richtete ich mein besonderes Augenmerk, weil bei der verhältnissmässig schwierigen Zersetzbarkeit der tetrathionsauren Salze durch Salzsäure die Anwendbarkeit der Methode für diese Schwefelverbindungen zweifelhaft scheinen könnte.

IV. Analyse des dithionsauren Kaliums.

In gleichen Volumtheilen (20 ccm, enthaltend 0.3871 g Substanz berechnet auf K₂ S₂ O₆) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

- a) Nach der Oxydationsmethode . . . 0.1041
- b) Nach der zu pr
 üfenden Methode als Summe
 des als Schwefelwasserstoff entwichenen
 und des als Schwefels
 äure im Zersetzungskolben zur
 ückgebliebenen Schwefels . . 0.1044

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Substanz, erhalten wir in:

- a) 26.89 pCt.
- b) 26.96 »

¹⁾ War der zu untersuchenden Schwefelverbindung ein unlöslicher, fremder Körper beigemengt, so dass man den Gang der Zersetzung mit dem Auge nicht verfolgen konnte, und hat man irgend einen Grund zu vermuthen, dass sich im Rückstande noch etwa unreducirter, elementarer Schwefel befindet, so untersuche man den genannten Rückstand mikroskopisch auf Schwefel. Ferner richte man sein Augenmerk auf die nach dem Auflösen des Zinks etwa zurückbleibenden Kohletheilchen, welche, wie mich bei einigen misslungenen Versuchen die Beobachtung lehrte, mit Vorliebe die Schwefeltheilchen zurückhalten.

Die angewandte, chemisch reine, jedoch etwas feuchte Substanz enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 92.76 pCt. der Verbindung K₂S₂O₆.

Beim Vergleichen der Summanden, welche die Mengen des als Schwefelsäure und des als Schwefelwasserstoff bestimmten Schwefels ausdrücken, ergab sich, dass sie, der Theorie widersprechend, einander nicht gleich sind, sondern sich von einander um einige Procente unterscheiden — eine Erscheinung, mit deren näherer Erforschung ich mich gegenwärtig beschäftige.

V. Analyse des tetrathionsauren Natriums.

In gleichen Volumtheilen (20 ccm, enthaltend 0.2389 g Substanz berechnet auf $Na_2\,S_4\,O_6$) war die gefundene Gesammtschwefelmenge in Gramm:

- a) Nach der Oxydationsmethode . . . 0.1117
- b) Nach der zu prüfenden Methode als Summe des als Schwefelwasserstoff entwichenen und des als Schwefelsäure im Zersetzungskolben zurückgebliebenen Schwefels . . 0.1122

Oder, berechnet in Procenten des Gesammtschwefels in der analysirten Substanz, erhalten wir in:

- a) 46.75 pCt.
- b) 46.96 »

Die angewendete Substanz wurde von mir chemisch rein dargestellt und über Schwefelsäure getrocknet; sie enthielt, zurückgerechnet auf das Gewicht des aufgelösten Salzes, 98.59 pCt. der Verbindung Na₂S₄O₆, war also nicht vollständig wasserfrei.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Methode für sämmtliche durch Säuren zersetzbare Schwefelverbindungen Anwendung finden kann und zwar bei Schwefelmengen zwischen den Grenzen 0.005—0.150 g in der zu untersuchenden Verbindung.

Einen Umstand möchte ich noch zum Schluss hervorheben. Es zeigte sich nämlich fast in allen Fällen der Bestimmung nach meiner Methode im Vergleiche mit der »Oxydationsmethode« eine (zwar sehr kleine) positive Differenz der Resultate.

Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich wohl am wahrscheinlichsten dadurch erklären, dass selbst im sogenannten reinen Zink Spuren von Schwefel (Arsen) vorhanden sind, welche die Resultate etwas zu hoch ausfallen lassen; in zwei Fällen bekam ich mit Anwendung eines scheinbar chemisch reinen Zinks sogar etwas zu kleine Resultate. Zink allein im Apparate in grösseren Mengen zersetzt und auf Schwefelwasserstoff jodometrisch geprüft, zeigte Spuren der Bildung dieses letzteren.

Was die Anwendung der Methode für praktische Zwecke anlangt, so möchte ich z. B. auf die Bestimmung des Gesammtschwefels in schwefelhaltigen Laugen, Sodarückständen, ferner auf die Anwendung zur Analyse der Polysulfide des Ultramarins u. s. w. aufmerksam machen. Einige der letztgenannten Anwendungen werden zur Zeit im hiesigen Laboratorium einer Prüfung unterworfen.

Die in neuester Zeit von Osmond¹) in Vorschlag gebrachte Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefels als Schwefelwasserstoff kann gewissermaassen als Ergänzung der eben geschilderten Methode für Verbindungen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden, dienen.

München, den 4. Juli 1885. Chemisches Laboratorium a. d. Kgl. technischen Hochschule.

369. Nicolaus von Klobukow: Ueber eine bequeme Darstellungsweise der Tetrathionsauren Alkalisalze.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Prüfung der von mir in Vorschlag gebrachten Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefels ²) beschäftigte ich mich unter Anderem mit der Darstellung des tetrathionsauren Natriums, da ein fertiges Präparat mir nicht zur Verfügung stand. Es gelang mir nach mehreren Versuchen eine höchst einfache und so zu sagen elegante directe Darstellungsweise der genannten Verbindung ausfindig zu machen, die ich an dieser Stelle kurz beschreiben möchte. Meine Darstellungsmethode beruht auf der Bildung der Tetrathionsäure nach der bekannten einfachen Reaction von Fordos und Gélis, ³)

$$2 Na_2 S_2 O_3 + 2 J = Na_2 S_4 O_6 + 2 Na J,$$

welche bereits von den genannten Chemikern, namentlich aber von Kessler 4) vorgeschlagen wurde, jedoch in Bezug auf die Ausführung den übrigen, sonst durchweg umständlichen Methoden dennoch nachsteht.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 43, 70. — Diese Berichte XVIII, Ref. 343.

²⁾ s. d. vorherg. Abhandlung.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. 28, 471 u. f.

⁴⁾ Journ, f. pract. Chem. 47, 33 u. f.