

wird, und welches beim Eintragen in wässriges Ammoniak in eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, sehr explosive, narkotisch riechende, neutrale Substanz verwandelt wird, die unlöslich ist in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, aus welchem sie in schwach gelblich gefärbten, 4—6seitigen Tafeln oder Prismen krystallisirt, und die ohne Zweifel das dem Diazobenzolimid entsprechende Parabidiazobenzolimid (Hexazobenzol) von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N_3 \\ \swarrow \\ N_3 \end{matrix}$ darstellt. Näheres über diese interessante Substanz werde ich später mittheilen.

71. S. Eliasberg: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der Maassanalyse.

[Aus dem unorganischen Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie haben seiner Zeit A. Classen und O. Bauer in diesen Berichten¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht. Dieselben beobachteten die Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefelsäure in alkalischem Wasserstoffsperoxyd und gründeten unter Anderem hierauf eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in allen denjenigen Schwefelmetallen, welche durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas sich auflösen. Diese Methode, welche in letzter Linie auf eine gewichtsanalytische Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure hinausläuft, verlangt infolge dessen ein schwefelsäurefreies Wasserstoffsperoxyd, welches heute noch einen relativ hohen Handelspreis hat. Erwägt man, dass bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs mit Natriumhydroxyd enthaltendem Wasserstoffsperoxyd schwefelsaures Natrium entsteht, und dass zur Bildung des letzteren eine bestimmte Menge von Natriumhydroxyd erfordert wird, so kommt man leicht zu dem Schlusse, dass die gewichtsanalytische Methode sich in eine maassanalytische umgestalten lässt. Hierzu braucht man nur das genau neutralisirte Wasserstoffsperoxyd mit einer gemessenen Menge von Alkali zu versetzen und nach erfolgter Oxydation des Schwefelwasserstoffs den Rest des nicht

¹⁾ Diese Berichte VI, 1061.

neutralisirten Alkalis mit einer titrirten Säure zurück zu bestimmen. Die gesuchte Schwefelmenge ergibt sich durch Multiplication der gefundenen Schwefelsäure mit dem Factor 0.3249.

Zur Ausführung des Verfahrens wurde der von Prof. Classen angegebene Apparat¹⁾ mit der Abänderung benutzt, dass zur Aufnahme des alkalischen Wasserstoffsperoxyds zwei mit einander verbundene Kölbchen dienten.²⁾ Man verfährt in der Art, dass man die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das Kochkölbchen bringt, die zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dienenden Gefässe mit genau neutralisirtem Wasserstoffsperoxyd theilweise anfüllt, in jedes Gefäss eine abgemessene Menge titrirtes Alkali zugiebt und nun mit der Gasentbindungsröhre verbindet. Man lässt hierauf Salzsäure³⁾ in das Kochkölbchen einfließen, verdrängt die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure oder Wasserstoffgas, sperrt alsdann das Gas ab und erhitzt so lange, bis keine unzersetzte Substanz mehr wahrzunehmen ist. Um das Schwefelwasserstoffgas vollständig in die Absorptionsröhre überzuführen, leitet man wiederum Kohlensäure oder Wasserstoffgas ein und setzt das Kochen noch fort, bis das entweichende Gas auf Bleipapier keine Reaction ausübt. Die ganze Operation nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Den Inhalt der Absorptionsgefässe bringt man in ein Becherglas, erhitzt einige Zeit gelinde und titrirt nach dem Erkalten das nicht neutralisirte Alkali zurück. Als Indicator eignet sich am besten das von Lunge empfohlene Dimethylanilinorange, welches bekanntlich gegen Kohlensäure unempfindlich, und auch bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd verwendbar ist.

Analytische Belege.

Angewendet	Berechnet
Sb ₂ S ₃	S
0.4660 g	0.1328 g = 28.51 pCt.
0.5471 g	0.1550 g = — ›
0.5128 g	0.1462 g — — ›
Gefunden	Gefunden
S	Sb ₂ S ₃
0.1323 g = 28.39 pCt.	0.4640 g = 99.58 pCt.
0.1555 g = 28.42 ›	0.5454 g = 99.68 ›
0.1454 g = 28.35 ›	0.5090 g = 99.44 ›

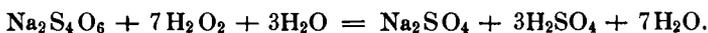
¹⁾ Classen: Quantitative Analyse, 3. Aufl. Diese Berichte XVI, 1069.

²⁾ Die Drechsel'schen Absorptionsflaschen sind hierzu sehr geeignet.

³⁾ Um das Ueberdestilliren von Salzsäuregas zu verhüten, darf die anzuwendende Säure eine gewisse Concentration nicht überschreiten. Es eignet sich am besten eine Säure vom spec. Gew. 1.1 mit einem Gehalt von circa 20.24 pCt.

Analyse des unterschwefeligen Natriums.

Es war zu erwarten, dass die Methode auch zur Bestimmung der Salze der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels anwendbar ist, deren Base zur Sättigung der durch Oxydation gebildeten Schwefelsäure nicht ausreicht. Folgende Gleichungen mögen dieses veranschaulichen:



Die hierauf bezüglichen Versuche haben die Erwartung bestätigt. Zur Analyse des Natriumhyposulfits versetzt man die Lösung desselben in einem Kölbchen mit neutralisirtem Wasserstoffsuperoxyd, giebt eine abgemessene Menge titrirtes Alkali hinzu, und erhitzt gelinde etwa eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten titirt man den Ueberschuss von Alkali zurück. Die gefundene Schwefelsäure mit dem Factor 2.5316 multiplicirt, giebt die gesuchte Menge Hyposulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Angewendet	Gefunden
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.0 g	0.9944
1.0 g	0.9962.

Dieselbe Menge nach dem Bunsen'schen Verfahren mittelst Jod bestimmt, ergab 0.9955.

Das Salz war demnach noch etwas feucht, aus welchem Grunde dasselbe zwischen Filtrirpapier getrocknet und nochmals bestimmt wurde. 1.7990 g desselben lieferte 1.7978 g = 99.93 pCt.

Bei der Einfachheit des Verfahrens und der vielfachen Verwerthung des Natriumhyposulfits in der Maassanalyse dürfte dasselbe zur Titerstellung einer Lösung des genannten Salzes Anwendung finden.

Analyse des tetrathionsauren Natriums.

Das zur Analyse benutzte Salz wurde im Wesentlichen nach dem von v. Klobukow¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Die Behauptung, dass unter den von v. Klobukow angeführten Bedingungen, absolut kein trithionsaures Natrium entstehen soll, kann ich nicht bestätigen. Löst man nämlich den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag, welcher zum grössten Theil krystallinisch ist, in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol, so entsteht zuerst ein flockiger Niederschlag. Reines trithionsaures Natrium zeigte unter denselben Verhältnissen ein gleiches Verhalten. Filtrirt man von dem flockigen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1869.

Niederschlage¹⁾ ab, so schiessen nach einiger Zeit Krystalle des tetrathionsauren Natriums an.

Zur Analyse des Salzes verfährt man wie beim Hyposulfit.

Angewendet	Gefunden
0.5911 g	0.5186 g = 87.73 pCt.
0.7048 g	0.6216 g = 86.87 »
0.6071 g	0.5313 g = 87.51 »
0.6980 g	0,6993 g = 87.74 »

Da ich über den Gehalt an Krystallwasser dieses Salzes keine Angaben fand, so wurde das Wasser durch Erhitzen mit Bleichromat und Kupferoxyd im Platinschiffchen in einem Verbrennungsrohre, unter Ueberleiten von trockener Luft und Aufnahme des Wassers in Chlorcalcium, besonders bestimmt. Drei Versuche ergaben 12.31, 12.25 und 12.23 pCt. Wasser. Die Formel $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 11.75 pCt. Das Salz enthielt demnach noch etwas hygroskopisches Wasser, in Folge dessen auch die obigen Resultate um eine entsprechende Menge zu niedrig ausfielen.

Aachen, den 11. Februar 1886.

72. Alex. Classen und Rob. Ludwig: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

(Sechste Mittheilung.)

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Gelegentlich einer früheren Mittheilung²⁾ ist bemerkt worden, dass die Abscheidung des Arsens durch den electrischen Strom weder aus wässriger noch aus chlorwasserstoffsaurer oder mit Ammoniumoxalat versetzter Lösung vollständig gelingt. Andererseits war es bisher nicht möglich, aus einer Antimon und Arsen enthaltenden Lösung das Antimon arsenfrei elektrolytisch zu fällen³⁾. Neuerdings hat sich gezeigt, dass die Trennung leicht bewerkstelligt werden kann, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Arsen in Form von Arsensäure oder einer dieser Oxydationsstufe entsprechenden Verbindung in Lösung sich befindet.

¹⁾ Die Menge desselben ist nur gering, weshalb von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen wurde.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1630.

³⁾ *ibid.* XVIII, 1110.