

Die Cumidine bilden ebenfalls nur primäre Phosphate. Ich habe sowohl das flüssige Cumidin des Handels als auch das feste Cumidin untersucht. Das Phosphat von festem Cumidin gab bei der Analyse folgendes Resultat:

2 g Cumidinphosphat wurden mit essigsauerm Ammon und Wasser auf 200 cc gebracht. Davon wurden 34 cc gegen 20.2 cc Uranlösung titrirt. 1 cc Uran entsprach 0.0051 g P_2O_5 .

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N \cdot H_3PO_4$
P_2O_5	30.3	29.2 pCt.

Secundäres Cumidinphosphat müsste 19.2 pCt. P_2O_5 enthalten.

Aus dem eigenthümlichen Verhalten der Toluidine gegen Phosphorsäure lässt sich noch eine Consequenz ziehen, die mir nicht ganz uninteressant zu sein scheint. Da Paratoluidin mit Phosphorsäure ein secundäres Phosphat, Orthotoluidin dagegen ein primäres bildet, so verhält sich Paratoluidin gegen Phosphorsäure, wenn ich mich so ausdrücken darf, wie ein Element mit dem Atomgewicht 214, Orthotoluidin dagegen wie ein Element mit dem Atomgewicht 107. Wenn man also in einem Gemisch von Paratoluidinphosphat und Orthotoluidinphosphat die Phosphorsäure quantitativ bestimmt, so findet man durch Rechnung den Gehalt an Paratoluidin und Orthotoluidin, eine Methode, die sonst nur bei Elementen mit verschiedenem Atomgewicht anwendbar ist.

575. Gerhard Krüss und Hans Solereder: Ueber die Reducirbarkeit der anorganischen Sulfosalze durch Wasserstoff.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 23. Octbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der anorganischen Sulfosalze gegen Wasserstoff in der Glühhitze ist von jeher von hervorragendem Interesse bei ihrem Studium gewesen und ist es jetzt um so mehr, als die vergleichende Forschung auf anorganischem Gebiete bestimmte Beziehungen zwischen dem Grade der Reducirbarkeit von Verbindungen verschiedener Elemente durch Wasserstoff und den Atomgewichten der Elemente selbst aufzudecken sich bemüht. Wir stellten es uns deshalb zur Aufgabe, die Kenntniss über die Reduction von anorganischen Sulfosalzen zu

erweitern und begannen mit der Untersuchung der von dem Einen von uns früher dargestellten Molybdänsulfosalze¹⁾. Zuvor war es jedoch förderlich, die Erfahrungen, welche man über die Reducionsfähigkeit von Sulfosalzen, sowie über die Reducirbarkeit der diesen Sulfosalzen entsprechenden Sulfosäuren bis jetzt machte, zusammenzustellen, denn es erschien nicht unmöglich, dass durch Betrachtung der bisherigen Versuche sich schon allgemeinere Gesichtspunkte gewinnen liessen. Im Voraus sei erwähnt, dass ein derartiger Vergleich verschiedene Widersprüche aufdeckte, dass wir jedoch hoffen, durch Versuche diese Widersprüche gehoben und deshalb eine richtigere Anschauung über die Reducirbarkeit anorganischer Sulfosalze gewonnen zu haben.

Fast Alles, was wir über die Reduction von Sulfosalzen wissen, verdanken wir Schneider. Derselbe theilte mit²⁾, dass das Schwefelkalium-Schwefelthallium³⁾ — $K_2S.Tl_2S_3$ — im Wasserstoffstrome zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür reducirt wird, während Carstanjen⁴⁾ angiebt, dass Thalli-, wie Thallosulfid durch Wasserstoff zu Metall reducirt werden. Es zeigt also nach Schneider das Thalliumsulfosalz gegenüber der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffes ein beständigeres Verhalten als die entsprechende Sulfosäure.

Ein ähnlicher Fall begegnet uns nach Schneider bei den Alkaliplatindoppelsalzen⁵⁾ von der Zusammensetzung: $2Na_2S.2PtS\{PtS_2$ und $K_2S.3PtS\}PtS_2$. Schneider glaubt, dass bei der Reduction der genannten Sulfosalze ein Gemenge von Platin und einem Sulfosalz von der Zusammensetzung $R_2S.PtS_2$ zurückbleibt. Nun hinterlässt das Platindisulfid, allein im Wasserstoffstrom erhitzt, reines Platin, da dasselbe schon ohne Einwirkung von Wasserstoff bei gewöhnlichem Erhitzen nach E. Davy⁶⁾, Berzelius⁷⁾, Böttger⁸⁾, sowie nach Schneider⁹⁾ je nach der Höhe der Temperatur in metallisches Platin, oder niedere Sulfide dieses Metalles übergeht; auch Letztere werden nach Mittheilungen genannter Autoren im Wasserstoffstrome leicht zu Metall reducirt. Es verhält sich also die Sulfosäure auch im Kalium-

1) G. Krüss: Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns. Diese Berichte XVI, 2044; XVII, 1769; Ann. Chem. Pharm. 225, 1.

2) Journ. f. pr. Chem. 2, 168.

3) Die Bezeichnungsweise ist die von Schneider gebrauchte; sie wurde beibehalten, um Irrthümern vorzubeugen.

4) Journ. f. pr. Chem. 102, 65 u. 129.

5) Journ. f. pr. Chem. 2, 141 und 3, 118.

6) Schw. Journ. 10, 382.

7) Lehrb. 2, 473; 5. Aufl.

8) Journ. f. pr. Chem. 3, 274.

9) Pogg. Ann. 138, 607; J. B. 1869, 203.

wie Natrium-platinsulfoplatinat anders, als wenn sie allein der Einwirkung des Wasserstoffes ausgesetzt wird.

Im Gegensatze hierzu wird das den Alkalisalzen analog zusammengesetzte Silberplatinsulfoplatinat $Ag_2S \cdot Ag_2S \cdot PtSPtS \{ PtS_2$ bei gleicher Behandlung zu einem Gemenge von metallischem Silber und Platin reducirt. Es geht deshalb aus diesen Arbeiten Schneider's schon hervor, dass das Verhalten von Sulfosalzen gegen Wasserstoff nicht von dem ihrer Sulfosäuren gegen dasselbe Reductionsmittel abhängig sein muss, denn sonst hätte auch z. B. das Kaliumplatinsulfoplatinat zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Platin reducirt werden müssen¹⁾. So lieferte Schneider das Tetraplatinsulfoplatinat²⁾ bei der Reduction reines metallisches Platin. Gleiches Verhalten wie die Alkalisulfoplatinate zeigten die Sulfopalladate; auch sie liessen sich durch Wasserstoff nicht so weit reduciren, wie das Verhalten ihrer einzelnen Bestandtheile gegen Wasserstoff erwarten liess. Dahingegen verhielten sich die Sulfosäuren in dem Sulfozinkat $K_2S \cdot 3ZnS^3)$, im Sulfozadmiumsals $K_2S \cdot 3CdS^4)$, im Schwefelkaliumschwefeleisen $K_2S, Fe_2S_3^5)$, wie im Schwefelnatriumschwefelwismuth $Na_2S \cdot Bi_2S_3^6)$ und in den Kupfersulfosalzen des Kaliums und Eisens⁷⁾ nach Schneider bei der Reduction ebenso wie im freien Zustande. Dem analog wurde der

¹⁾ Es könnte ja sein, dass die Verschiedenartigkeit der Basis in der Zusammensetzung des Sulfosalzes einen Einfluss auf die Reducionsfähigkeit desselben ausübt, ähnlich wie auf die Bildung bestimmter Sulfosalze. So entstehen unter gleichen Versuchsbedingungen nach Schneider:

Die Kupfersulfosalze (Journ. f. pr. Chem. 108, 34):



die Palladiumsulfosalze (Journ. f. pr. Chem. 3, 117):



die Platinsulfosalze (Journ. f. pr. Chem. 2, 141 u. 3, 118):



ferner nach G. Krüss (Ann. Chem. Pharm. 225, 6 u. 14):



Da diese Versuche zeigen, dass der Grad der Sulfurirung von der Basis abhängig sein kann, so erscheint es auch nicht unmöglich, dass die Entziehung des Schwefels aus Sulfosalzen ebenfalls durch die Art der Basis beeinflusst wird.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. 7, 224.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. 3, 33.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Journ. f. pr. Chem. 108, 16.

⁶⁾ Journ. f. pr. Chem. 108, 32.

⁷⁾ Journ. f. pr. Chem. 108, 34.

Plagionit von Wöhler¹⁾ im Wasserstrome zu reinem Antimonblei reducirt.

Immerhin zeigen alle diese Versuche, wie wenig man nach den bisherigen Erfahrungen voraussagen kann, wie sich ein Sulfosalz bei Erhitzung im Wasserstoffstrome verhalten wird, denn wir kennen sowohl Beispiele dafür, dass die Sulfosäure in Sulfosalzen ebenso weit reducirt werden kann wie in freiem Zustande, als auch Beispiele, bei denen dieses nicht der Fall ist.

Reduction des normalen Kaliumsulfomolybdates K_2MoS_4 .

Molybdäntrisulfid wird wie das Molybdändisulfid nach den Angaben von O. v. d. Pfordten²⁾ durch Erhitzung im Platin- oder Porzellanrohr, wie im Rose'schen Tiegel mittelst Wasserstoff zu metallischem Molybdän reducirt. Da noch keine Mittheilung darüber vorhanden ist, ob auch Molybdänsulfosalze nach der Einwirkung von Wasserstoff in der Hitze Metall hinterlassen, oder ob die Reduction nicht so weit geht, so war nach dem oben Gesagten auch die eventuelle Darstellung niederer Molybdänsulfosalze auf trockenem Wege nicht ausgeschlossen. Der Versuch sollte hierüber entscheiden.

Normales Kaliumsulfomolybdat wurde nach der vor einigen Jahren von dem Einen von uns mitgetheilten Methode³⁾ dargestellt. Um sicher zu sein, dass ganz reines Kaliumsulfomolybdat beim Versuche zur Verwendung kam, wurde in dem zur Reduction zu benutzenden Präparate vorher je eine Molybdän- und Schwefelbestimmung vorgenommen:

	Gefunden	Berechnet für K_2MoS_4
Mo	31.51	31.77 pCt.
S	42.39	42.30 »

Bei der Schwefelbestimmung wurde nicht wie bisher verfahren, sondern die von E. Corleis⁴⁾ zur Analyse von Sulfowolframaten benutzte Methode verwendet. Sie beruht auf derselben Wechselwirkung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff, welche schon von Dupasquier, wie von Bunsen zur Sulphhydrometrie⁵⁾ verwerthet wurde. Diese Methode liefert in der That ausgezeichnete Resultate, insbesondere bei wenig angewandter Substanz.

0.3192 g dieses normalen Kaliumsulfomolybdates wurden in ein Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Verbrennungsofen erhitzt, während ein langsamer Strom von reinem und trockenem Wasserstoff durch die Röhre ge-

¹⁾ Gmelin-Kraut, 3, 287.

²⁾ Diese Berichte XVII, 731.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2049.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation, 9.

⁵⁾ Mohr, Titrimethoden 4. Aufl., 306.

leitet wurde¹⁾. Der Versuch wurde ca. 75 Stunden unter allmählicher Steigerung der Temperatur fortgesetzt; von Zeit zu Zeit wurde mit Bleiacetatlösung auf entweichenden Schwefelwasserstoff geprüft. Der Verlauf der Reduction war ein continuirlicher. Nachdem die Reduction ca. 65 Stunden gedauert, wurde der Rückstand zum ersten Male gewogen; sein Gewicht betrug 0.2613 g. Wäre die Reduction nur bis zum Sulfomolybdit, einem Sulfosalz des Molybdändisulfides, K_2MoS_3 , gegangen, so hätte der Rückstand noch 0.2854 g wiegen müssen. Dieser Punkt war also schon weit überschritten, ein Zeichen, dass ein reines Sulfomolybdit auf trockenem Wege nicht erhalten werden kann.

Der Versuch wurde weitere 10 Stunden unterhalten, worauf der Rückstand nur mehr 0.2403 g wog. Sein Gewicht hätte 0.2516 g betragen müssen, wenn die Reduction eventuell nur bis zu einer Verbindung K_2SMoS gegangen wäre. Der Versuch zeigte jedoch eine grössere Gewichtsabnahme, ergab also, dass ein Theil der Sulfosäure im Kaliumsulfomolybdat schon zu Metall reducirt worden war. Es folgt hieraus, dass die vollständige Reduction aller Sulfosäure im Sulfosalz zu Metall nur eine Frage der Zeit ist, dass sich die Sulfosäure MoS_3 im gebundenen wie im freien Zustande gleich gegen die Einwirkung des Wasserstoffes in der Hitze verhält.

Dieser Reduktionsversuch wurde wie fast alle anderen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre ausgeführt. Wenn hierdurch auch etwas mehr Zeit zur Durchführung der Versuche als bei Anwendung von Porzellan- oder Platinröhren erforderlich war, so konnte doch auf diese Weise der Verlauf der Reaction besser beobachtet, besser controllirt werden, ob der Verlauf ein gleichmässiger war, ob event. theilweise Sublimation der Substanz aus dem Schiffchen heraus oder bei zu schneller Reduction vielleicht Verstäuben der Substanz eintrat. Nur wenn trotz Anwendung eines Glasrohres keine dieser Erscheinungen beobachtet wurden, betrachteten wir einen Versuch als vollkommen einwurfsfrei.

Reduction des normalen Ammoniumdisulfomolybdates, $(NH_4)_2MoO_2S_2$.

Wenn auch von vornherein wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks, bezw. Schwefelammoniums die Reduction eines Ammoniumsulfosalzes anders verlaufen muss als die eines Sulfosalzes einer fixen Sulfobasis, deshalb die Bildung eines niederen Sulfosalzes ausschliesst, so erschien die Reducirung des normalen Ammoniumdisulfomolybdates doch von Interesse, weil hierbei event. ein Oxy sulfid des Molybdäns

¹⁾ Der Wasserstoff war vor dem Eintritt in die Reduktionsröhre durch Anwendung von Natronlauge, Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Schwefelsäure gereinigt und getrocknet worden.

erhalten und die relative Festigkeit der Bindung zwischen Molybdän und Sauerstoff einerseits und Molybdän und Schwefel andererseits näher untersucht werden konnte.

Das zur Reduction erforderliche Ammoniumdisulfomolybdat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung von Ammoniummolybdat nach den früher mitgetheilten Angaben¹⁾ des Einen von uns erhalten. Einige Versuche zeigten, dass die Darstellung dieses Salzes sich noch günstiger gestaltet, wenn das verwendete Ammoniak etwas weniger concentrirt ist, als früher angegeben wurde. Zur Darstellung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ löst man am besten 10 g käufliches molybdänsaures Ammonium in 30 ccm Wasser und 40 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0.97 und leitet in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Nach ungefähr 20 Minuten fällt das Sulfosalz in reichlicher Menge in schönen, gelben Nadeln ohne Beimengung des normalen Ammoniumsulfomolybdates aus. Durch Titration wurden in 0.2158 g Substanz 42.40 pCt. Molybdän gefunden — berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$: 42.11 pCt. Molybdän.

Der Reduction wurde zuerst mit 3.2473 g Substanz im Glasrohre vorgenommen. Das gelbe Sulfosalz, im Wasserstoffstrome gelinde erhitzt, wird alsbald ziegelroth, dann schwarz, ohne zu schmelzen; reichliche Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Wasser sind im Rohre zu beobachten. Das entweichende Gas bräunt Curcuma, schwärzt jedoch Bleiacetatlösung nicht, sondern erzeugt in derselben einen Niederschlag von basischem Salz. Alsdann entstand im Rohre Schwefelsublimat und Abscheidung von Schwefelwasserstoff. Nachdem die Reduction $3\frac{1}{2}$ Stunden gewährt hatte, wog der Rückstand noch 2.2947 g, also 70.66 pCt. des angewandten Sulfosalzes. Obwohl damit noch nicht der Punkt (70.17 pCt. des Sulfosalzes) erreicht war, an welchem der Rückstand dem Gewichte nach bei einer Existenzfähigkeit von MoO_2S aus diesem hätte bestehen können, so war durch die beschriebenen Beobachtungen — Entwicklung von Ammoniak und Wasser — schon im Voraus constatirt, dass dieses Oxysulfid nicht entstehen kann. Wäre ein Molybdänoxysulfid MoO_2S entstanden, so hätte die Reaction in folgender Weise verlaufen müssen: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2 = \text{MoO}_2\text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Das durch gelindes Erwärmen erhaltene Product wurde auf's Neue $2\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserstoffstrome erhitzt, worauf der Rückstand noch 2.2617 g, mithin 69.64 pCt. des Sulfosalzes wog. Derselbe hatte also nur um Geringes — 1.02 pCt. — an Gewicht verloren²⁾. Mehrere Versuche zeigten, dass das Disulfosalz, im Wasserstoffstrome erhitzt, anfangs viel an Gewicht verliert. Hat der Reductionsrückstand einmal

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2047.

²⁾ Dieser Reductionsrückstand enthielt kein Ammoniak mehr.

ein Gewicht entsprechend 69—70 pCt. des angewandten Sulfosalzes erreicht, so schreitet die Reduction im Glasrohr nur mehr langsam fort. Es stand deshalb kaum zu erwarten, dass es bei Behandlung im Glasrohre gelingen würde, die Reduction soweit fortzusetzen, bis der Reductionsrückstand nur mehr ca. 63 pCt. — entsprechend der event. Bildung des zweiten möglichen einfachen Molybdänoxysulfides MoOS — beträgt. Es wurde deshalb ein fernerer Versuch im Rose'schen Tiegel und unter Benutzung des Gebläses ausgeführt.

1.4578 g Ammoniumdisulfomolybdat, im Wasserstoffstrome bei niederer Flamme eines einfachen Brenners einige Zeit erhitzt, nahmen schnell an Gewicht ab. Nach weiterem Erhitzen von $4\frac{1}{2}$ Stunden bei hoher Flamme betrug die Gewichtsabnahme nur 0.17 pCt.; es wurde deshalb die Reduction über dem Gebläse fortgesetzt. Aber auch dann schritt dieselbe nur langsam fort, wie folgende Tabelle zeigt:

Zeitdauer der Reduction	Gewicht des Reductionsrückstandes	Entsprechende Procente des Gewichtes vom angewandten Sulfosalz	Zeitdauer der Reduction	Gewicht des Reductionsrückstandes	Entsprechende Procente des Gewichtes vom angewandten Sulfosalz
1	1.0063 g	69.02	$\frac{1}{2}$	0.9373 g	64.31
$1\frac{1}{2}$	0.9791 g	67.16	$\frac{1}{2}$	0.9335 g	64.03
$1\frac{1}{2}$	0.9488 g	65.08	$\frac{3}{4}$	0.9283 g	63.67
$\frac{3}{4}$	0.9436 g	64.73	$\frac{3}{4}$	0.9207 g	63.16

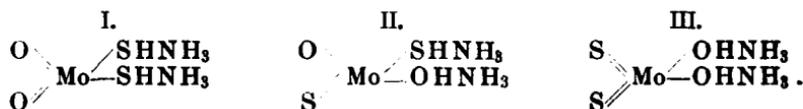
Es war jetzt der Punkt erreicht, an welchem bei einer eventuellen Existenzfähigkeit eines MoOS der Reductionsrückstand hätte ausschliesslich aus diesem bestehen können, denn die Entstehung dieses Oxysulfides verlangt eine Reduction des angewandten Sulfosalzes dem Gewichte nach auf 63.15 pCt.

Der schwarze, krystallinische Rückstand wurde nach Oxydation mittelst reiner Kalilauge und Bromwasser zu zwei Schwefelbestimmungen verwendet: 0.2115 g des Reductionsrückstandes ergaben 0.5862 g Baryumsulfat, mithin 0.0805 g Schwefel = 38.06 pCt. Schwefel. 0.1517 g der zweiten Portion gaben 0.4200 g Sulfat, mithin 0.0576 g = 37.96 pCt. Schwefel. Der Schwefelgehalt des Molybdänoxysulfides MoOS hingegen beträgt nur 22.22 pCt. Aus diesen beiden Analysen geht deshalb mit Bestimmtheit hervor, dass auch das Oxysulfid MoOS durch Reduction des Ammoniumdisulfomolybdates nicht erhalten werden kann.

Von einer weiteren Reduction wurde Abstand genommen, da die Analyse zeigte, dass der Rückstand zum grösseren Theile aus Molybdändisulfid bestand, dem wohl niedere Oxyde, sowie metallisches Molybdän beigemischt waren. Eine fernere Behandlung im Wasser-

stofftrome hätte deshalb ausschliesslich Metall liefern müssen. Wenn auch der Verlauf dieser Reduktionsversuche kein Oxysulfid lieferte, so war er doch deshalb interessant, weil auch er zeigte, dass Molybdän eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel, als zum Sauerstoff besitzt. So kommt denn auch in der Natur das Molybdän am häufigsten mit Schwefel verbunden als Molybdänglanz vor.

Der Umstand, dass sich bei Reduktion des Ammoniumdisulfomolybdates zuerst Wasser und Ammoniak und nicht Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entwickelt, giebt uns einigen Aufschluss über die Constitution des Sulfosalzes. Für dieselbe können wir uns folgende drei Möglichkeiten denken:



Fall I ist sehr unwahrscheinlich, denn bei gelindem Erwärmen giebt das Disulfomolybdat auch ohne Einwirkung von Wasserstoff fast ausschliesslich Ammoniak und Wasser ab. Es ist das wohl ein Zeichen, dass zum mindesten ein Ammoniummolekül an Sauerstoff gebunden ist. Wahrscheinlich ist, dass beide Ammoniummoleküle mit dem Sauerstoff verbunden sind, da sonst das bei geringer Erwärmung entweichende Gas aus Bleiacetat Schwefelblei hätte fallen müssen. Es erscheint hiernach die Formel III als die wahrscheinlichste.

Spätere Untersuchungen über das Verhalten des Ammoniumdisulfomolybdates im indifferenten Kohlensäurestrom werden über die Zusammensetzung der Oxysulfosalze weiteren Aufschluss geben.

Reduction des Schwefelkalium-Schwefelthalliums, $\text{K}_2 \text{Tl}_2 \text{S}_4$.

Wie anfangs dieser Mittheilung erwähnt, führte Schneider schon einen Reduktionsversuch dieses Sulfosalzes aus.¹⁾ Nach ihm entweicht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf $\text{K}_2 \text{Tl}_2 \text{S}_4$ nahezu die Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff, und der Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür.

Da grade dieser Versuch Schneider's, ebenso wie seine Reduktion des Kaliumplatin-Sulfoplatinats Veranlassung gegeben hatten, Versuche zur Darstellung niederer Sulfomolybdate vorzunehmen und letztere negative Resultate ergaben, so wiederholten wir diesen Versuch Schneider's. Molybdänsulfide wie -oxyde liefern bei Behandlung im Wasserstoffstrom Metall; ebenso zeigten die mitgetheilten Versuche gleiches Verhalten der entsprechenden Sulfomolybdate an.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 2, 168.

Alles Schwefelthallium wird ferner nach Carstanjen¹⁾ im Wasserstoffstrome zersetzt; ausserdem ist Thalliumsulfür unter Luftabschluss gleich metallischem Thallium sublimirbar. Dagegen soll sich das Thalliumsulfid, wie im $K_2 Tl_2 S_3$ an eine Basis gebunden, nach Schneider anders verhalten, beständiger gegen die Einwirkung des Wasserstoffes sein.

Schwefelkallium - Schwefelthallium wurde nach den Angaben Schneider's durch Schmelzen von Thalliumsulfat mit Kaliumcarbonat und Schwefel, sowie nachheriges Schlemmen der zerkleinerten Schmelze erhalten. In der bei 100° getrockneten Substanz wurde nach der Oxydation durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure das Thallium als Thallojodid bestimmt:

Angewandte Gramm Substanz	Gefundene Gramm Thallojodid	Entsprechende Gramm Thallium	Gefundene Procente Thallium	Für $K_2 Tl_2 S_4$ berechnete Procente Thallium
0.3572	0.3831	0.2359	66.04	66.40

Das zum Versuch verwandte Product zeigte also die gewünschte Zusammensetzung $K_2 Tl_2 S_4$. 0.8322 g dieses Sulfosalzes wurden in einem Schiffchen abgewogen und im Wasserstoffstrome behandelt. Schon nach kurzer Zeit und gelindem Erwärmen schwindet der Inhalt des Schiffchens zusammen, die Masse schmilzt und bläht sich. Die Reduction wurde unter allmählicher Steigerung der Temperatur 6 Stunden fortgesetzt, wobei sich im Rohre Sublimat, sowie glänzende Spiegel bildeten. Dieselben erwiesen sich bei der Analyse als ein Gemenge von Thallosulfid und metallischem Thallium. Der Reductionsrückstand im Schiffchen wog nur mehr 0.6119 g, betrug also 73.53 pCt des angewandten Sulfosalzes. Interessant war es ferner zu sehen, dass die Zersetzung des Schwefelkalium-Schwefelthalliums durch Wasserstoff keine gleichmässige war; ein Theil des Sulfosalzes hatte sich schon weiter reducirt, während ein kleiner Theil desselben noch unzersetzt vorhanden war.

Der Inhalt des Schiffchens wurde trotz der abermaligen Bildung von Spiegeln im Rohre weiter reducirt, bis sein Gewicht 0.5509 g = 66.19 pCt des angewandten Sulfosalzes betrug²⁾. Dieser Reductions-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 102, 65 und 129.

²⁾ Geringe Mengen des durch die Reduction in Freiheit gesetzten Schwefelkaliums waren beim Erhitzen über das Schiffchen hinaus an die Wandungen der Glasröhre gekrochen, was jedoch auf die analytische Entscheidung, ob im Rückstand Thallosulfid oder metallisches Thallium vorhanden war, keinen Einfluss hatte.

rückstand wurde analysirt, und wir erhielten: 0.1978 g Baryumsulfat = 0.0271 g Schwefel, sowie 0.7124 g Thallojodid = 0.4387 g Thallium.

Von dem Schwefel des Reduktionsrückstandes war jedenfalls ein Theil in noch vorhandenem Schwefelkalium gebunden. Aber selbst wenn wir vom Kaliumsulfid absehen, so verhält sich nach der Analyse der Schwefelgehalt des Rückstandes zum Thalliumgehalt wie 271:4387 = 1:16.2, während der Schwefelgehalt zum Thalliumgehalt im Thallo-sulfid sich wie 32:407 = 1:12.7 verhält. Mithin ist im Reduktions-rückstande bedeutend mehr Thallium, als der Formel Tl_2S entspricht, vorhanden; derselbe besteht fast ausschliesslich aus Schwefelkalium und metallischem Thallium. Es verhält sich also auch das Schwefelkalium-Schwefelthallium wie die Molybdänsulfosalze und wird nicht nach Schneider nur zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür reducirt.

Es sollte hierauf noch der Reduktionsversuch des Schwefelkalium-platin-Sulfoplatinats von Schneider wiederholt werden; die Versuche scheiterten jedoch an der Darstellung dieser Verbindung. Es konnten weder nach der Schneider'schen Methode, noch einstweilen auf anderem Wege analysenreine Producte dieses Sulfosalzes erhalten werden. Deshalb konnte eine Reduction des Kaliumplatin-sulfoplatinats auch keine zuverlässigen Resultate geben.

Fasst man die gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich:

I. Durch die Reduction von Molybdänsulfosalzen durch Wasserstoff können Salze eines niederen Molybdänsulfides nicht erhalten werden, denn das normale Kaliumsulfomolybdat, sowie das Ammoniumdisulfomolybdat werden bei dieser Behandlung allmählich und continuirlich bis zu einem Gemenge von Molybdän und Schwefelkalium, bezw. bis zu Molybdän reducirt.

II. Durch die Reduction von Ammoniumdisulfomolybdat kann ein Oxy-sulfid des Molybdäns nicht gewonnen werden, denn das Molybdän besitzt zum Schwefel eine grössere Verwandtschaft als zum Sauerstoff.

III. Das Schwefelkalium-Schwefelthallium wird im Wasserstoffstrome allmählich zu einem Gemenge von Thallium und Schwefelkalium reducirt, verhält sich wie die anderen untersuchten Sulfosalze.

IV. Das Verhalten der genannten Molybdän- und Thalliumsulfosalze beim Erhitzen im Wasserstoffstrome ist mithin analog dem Verhalten ihrer Sulfosäuren bei derselben Behandlung. Das Gleiche ist nach Schneider bei folgenden Sulfosalzen der Fall:

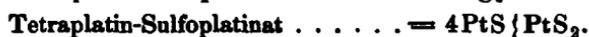
Schwefelkalium-Schwefelzink . . . = $K_2S \cdot 3ZnS$

Schwefelkalium-Schwefelcadmium = $K_2S \cdot 3CdS$

Schwefelkalium-Schwefeleisen . . . = $K_2S \cdot Fe_2S_3$

Schwefelkalium-Schwefelwismuth . = $K_2S \cdot Bi_2S_3$

Kalium- (Natrium)-kupfersulfuret-



Aus Obigem geht also wohl hervor, dass Schneider nicht immer seine Reductionsversuche bis zur Gewichtsconstanz der Reductionsrückstände fortsetzte, er führt dieses wenigstens auch an keiner Stelle seiner umfangreichen Untersuchungen über Sulfosalze an. Wir können deshalb unser Wissen über das Verhalten der Sulfosalze im Wasserstoffstromen dahin zusammenfassen, dass die Sulfoäuren in Sulfosalzen durch Wasserstoff ebensoweit reducirt werden können, als wenn sie allein der Einwirkung dieses Gases unterworfen werden.

Bleibt die Sulfosäure im Wasserstoffstromen unverändert, so ist dieses auch bei ihren Sulfosalzen der Fall. — Beispiele: $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{ZnS}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{CdS}$ u. s. w. Wird das saure Sulfid im Wasserstoffstromen an und für sich schon zu Metall reducirt, so geschieht dasselbe, falls dieses mit einer Sulfobasis zu einem Sulfosalze vereinigt ist. — Beispiele: K_2MoS_4 , $\text{K}_2\text{Tl}_2\text{S}_4$, $\text{K}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ u. s. w. Wird schliesslich die Sulfosäure durch Wasserstoff nur zu einem niederen, im Wasserstoffstromen beständigen Sulfid reducirt, so entsteht bei Reduction der entsprechenden Sulfosalze ebenfalls dieses niedere Sulfid oder Sulfosalze desselben, falls es selbst noch die Eigenschaften einer Sulfosäure besitzt. — Beispiele: $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{Cu}_2\text{S} \{ \text{Cu}_2\text{S}_2$, $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$.

576. Gerhard Krüss: Ueber einen Universalspectralapparat für qualitative und quantitative chemische Analyse.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren liess ich mir für spectralanalytische Untersuchungen einen Apparat anfertigen, dessen Construction in vielen Punkten von den bisher üblichen Formen abwich. Dieselbe ermöglichte es, mit ein und demselben Instrumente qualitative, wie quantitative Untersuchungen jeder Art, sowie Messungen, deren Genauigkeit nicht weit hinter guten goniometrischen Bestimmungen zurückblieben,