

393. W. Schmitz-Dumont: Zur Kenntniss des unlöslichen Schwefels.

(Eingegangen am 11. August.)

Von Bellamy findet sich unter dem Titel: »Reaction secondaire entre l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de soude« in den *Compt. rend.* Bd. 91, S. 330 eine kurze Mittheilung betreffend einen Unterschied im chemischen Verhalten des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels gegenüber dem löslichen. Wird nämlich zur Darstellung von Natriumthiosulfat aus neutralem Sulfit und Schwefel die unlösliche Modification verwandt, so treten nach seiner Beobachtung folgende Erscheinungen auf, welche bei Benutzung von löslichem Schwefel ausbleiben:

1. Während des Kochens entwickelt sich Schwefelwasserstoff.
2. Die heiss filtrirte Lösung wird beim Stehen milchig und scheidet zugleich mit dem auskrystallisirenden Thiosulfat eine merkliche Menge Schwefel ab.
3. Der unlösliche Schwefel wird in weit grösserer Menge gelöst.

Da bisher keine chemischen Unterschiede der beiden Schwefelmodificationen bekannt waren, so schien es von Interesse, die Angaben Bellamy's zu prüfen, zumal da die beobachteten Erscheinungen — von ihm als secundäre Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Thiosulfat interpretirt — theoretisch nicht recht verständlich sind.

Als nun mit sorgfältig von Säure und Schwefelkohlenstoff befreitem Schwefel (beide Modificationen nach bekanntem Verfahren aus Schwefelblumen dargestellt) und reinem frisch umkrystallisirten Na_2SO_3 , 7 aq die Versuche unter Anwendung wechselnder Substanzmengen mehrfach wiederholt wurden, ergab sich in gleicher Weise bei Verwendung von löslichem, wie von unlöslichem Schwefel Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welche auch nach mehrstündigem Kochen andauerte. Abscheidung von Schwefel im Sinne Bellamy's trat bei keinem der Versuche auf; selbst nicht während der Krystallisation des Thiosulfats. Erst bei längerem Stehen der Lösung an der Luft zeigte sich allmählich eine schwache Trübung, wie dies bei jedem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser der Fall ist.

Demgegenüber lag die Annahme auf der Hand, dass es sich hierbei um nichts anderes, als die von C. F. Cross und A. Higgin¹⁾ festgestellte Bildung von Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von kochendem Wasser auf Schwefel handele; doch war immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei Gegenwart von Sulfit oder Thiosulfat eine weitere Reaction mit dem unlöslichen Schwefel Schwefel-

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 35, 249. Diese Berichte XV, 1195.

wasserstoff in grösserer Menge erzeugt und dass nur diese von Bellamy bemerkt wurde, während die geringe, nur aus Umsetzung von Wasser und Schwefel herrührende Quantität bei Versuchen mit löslichem Schwefel ihm entging.

Quantitative Bestimmung des in aufeinander folgenden Zeiträumen entwickelten Schwefelwasserstoffes aus löslichem, bez. unlöslichem Schwefel beim Kochen mit Wasser einerseits und mit Wasser und Sulfit andererseits musste hierüber entscheiden.

Dementsprechend wurden zunächst je 5 g der beiden Modificationen zu je 250 g luftfreiem kochendem Wasser gegeben und der binnen 15 Minuten langem Kochen entweichende Schwefelwasserstoff in Silberlösung aufgefangen; weiter eine Stunde gekocht, wieder während 15 Minuten das Gas aufgefangen und so fort. Das verdampfende Wasser wurde durch nachfliessendes, luftfreies, siedendes Wasser ersetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber wurde als Silber gewogen und auf Schwefelwasserstoff berechnet.

Schwefel

	löslicher	unlöslicher
1.	0.0451 g Ag = 0.0071 g H ₂ S	0.0450 g Ag = 0.0070 g H ₂ S
2.	0.0380 g Ag = 0.0059 g H ₂ S	0.0337 g Ag = 0.0053 g H ₂ S
3.	0.0292 g Ag = 0.0047 g H ₂ S	0.0320 g Ag = 0.0050 g H ₂ S

Aus diesen Zahlen geht mit genügender Sicherheit hervor, dass beim Kochen mit Wasser die beiden Modificationen keinen Unterschied zeigen hinsichtlich der Bildung von Schwefelwasserstoff.

In gleicher Weise wurde verfahren bei einer zweiten Versuchsreihe, in welcher zu 250 g Wasser 5 g Schwefel und 26 g Na₂SO₃, 7 aq, d. i. zwei Drittel der zur völligen Lösung des Schwefels erforderlichen Menge, gesetzt wurden.

Schwefel

	löslicher	unlöslicher
1.	0.0200 g Ag = 0.0032 g H ₂ S	0.0175 g Ag = 0.0027 g H ₂ S
2.	0.0138 g Ag = 0.0022 g H ₂ S	0.0134 g Ag = 0.0021 g H ₂ S
3.	0.0095 g Ag = 0.0015 g H ₂ S	0.0092 g Ag = 0.0014 g H ₂ S

Auch diese Zahlen zeigen durchaus übereinstimmenden Verlauf der Reaction auf beiden Seiten. Wie vorauszusehen, sind etwa zwei Drittel des Schwefels direct durch Umsetzung mit dem Sulfit der Einwirkung des Wassers entzogen worden und demgemäss betragen die hier entwickelten Mengen Schwefelwasserstoff nur gegen ein Drittel der in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen. Die in beiden Versuchsreihen sich zeigende Abnahme der entwickelten Gas-mengen erklärt sich aus dem Zusammenballen und dadurch verkleinerte Reactionsoberfläche des Schwefels.

Somit dürften nun endgültig die unter 1. und 2. erwähnten Unterschiede als nicht bestehend erwiesen sein.

Betreffend Punkt 3, die höhere Löslichkeit des unlöslichen Schwefels in Sulfitlösung, wurden noch folgende Versuche angestellt, obgleich sich schon aus den vorstehenden Zahlen schliessen lässt, dass gleiche Mengen der beiden Modificationen in Lösung gehen.

1. Je 50 g $\text{Na}_2\text{SO}_3, 7\text{aq}$, entsprechend 6 g Schwefel, wurden mit je 10 g der beiden Schwefelmodificationen und 300 ccm Wasser gekocht, nach 15 Minuten der rückständige Schwefel abfiltrirt, über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum getrocknet und gewogen. Es hinterblieben

8.021 g löslicher 6.110 g unlöslicher Schwefel.

2. Angewandt die gleichen Mengen, eine Stunde gekocht; zurück blieben

4.506 g löslicher 4.327 g unlöslicher Schwefel.

3. Angewandt die gleichen Mengen, zwei Stunden gekocht; zurück blieben

4.400 g löslicher 4.312 g unlöslicher Schwefel.

Diese Zahlen zeigen 1. dass nur die Schnelligkeit der Lösung durch Sulfit verschieden ist, nicht aber die Quantität des aufgenommenen Schwefels; 2. dass die gelösten Mengen 5.60 g und 5.69 g dem theoretisch zur Bildung von Thiosulfat geforderten Gewicht Schwefel entsprechen; nicht aber, wie nach Bellamy's Angaben vermuthet werden könnte, bei der unlöslichen Modification ein Ueberschreiten der theoretischen Menge stattfindet.

II. Chem. Institut der Universität Berlin.

394. C. Willgerodt: Ueber die Constitution der Nitrosoazoverbindungen.

(Eingegangen am 11. August.)

Um einen Einblick in den Bau der »Nitrosoazoverbindungen« zu erhalten, sind von mir eine Reihe von Körpern nitrit worden, deren Nitroproducte bis zu einem gewissen Grade Aufschluss über die Function des Stickstoffs der in Rede stehenden Substanzen zu geben vermögen.

Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol und beide Nitrodinitrosoazobenzole ¹⁾ liefern, wenn sie eine Stunde lang mit der 20fachen

¹⁾ Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher und Aerzte zu Bremen 1890, S. 65.