

Die Reaktion wird immer so durchgeführt, daß man in einem Reagensglas die zu untersuchende Substanz in heißem Eisessig auflöst, mit einer ebenfalls heißen Lösung von Carbazol mischt, einige Tropfen rauchender Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure zusetzt und nun einige Zeit erwärmt. Bei Anwendung von freiem Formaldehyd entsteht sofort ein dicker, weißer, wäßriger Niederschlag, dessen Farbe nach längerem Stehen in blau übergeht, wogegen bei anderen Methylenverbindungen die Reaktion manchmal erst nach längerem Kochen eintritt.

Das oben erwähnte krystallinische Kondensationsprodukt aus Dimethylengluconsäure und Carbazol wurde auf folgende Weise erhalten: 1 g Dimethylengluconsäure wurden in heißer 50-prozentiger Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 2,5 g Carbazol in 12 g Eisessig und einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und etwa 10 Minuten gekocht. Das sich hierbei ausscheidende, in feinen, farblosen Nadeln krystallisierte Produkt wurde nun abgesaugt und aus heißem Anilin umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt oberhalb 280°, ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Anilin, fast unlöslich und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure gelb mit einem grünlichen Stich.

$C_{25}H_{18}N_2$ . Ber. C 86.70, H 5.21, N 8.09.

Gef. » 86.69, » 5.81, » 8.00.

Chem. Laborat. der K. K. Böhmisches Techn. Hochschule Prag.

#### 64. E. Votoček: Nachweis von schwefligsauren Salzen neben Thiosulfaten und Thionaten.

[Sitzungsber. der Königl. Böhm. Gesellsch. der Wissensch. in Prag 1906, XI.]

(Eingegangen am 9. Januar 1907.)

Der Nachweis von schwefligsauren Salzen für sich bietet dem Chemiker keine Schwierigkeiten, auch dann nicht, wenn es sich um geringe Mengen derselben handelt, denn es steht eine große Zahl von geeigneten Reaktionen zu diesem Zwecke zu Gebote.

Schwieriger wird diese Aufgabe, wenn es sich um den Nachweis geringer Mengen bei Gegenwart einer Reihe anderer Schwefelverbindungen, hauptsächlich der Thiosulfate handelt. Zur Prüfung wurde in diesem Falle seit längerer Zeit die bekannte Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium und Zinksalzen, die von Bödeker<sup>1)</sup> aufgefunden

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 117, 193.

wurde, verwendet, denn mit diesem Reagens liefern auch ziemlich verdünnte Lösungen von neutralen schwefligsauren Salzen eine rote Färbung, während Thiosulfate ohne Einwirkung sind. Die Empfindlichkeit der Bödekerschen Reaktion läßt sich durch Zusatz von Spuren gelben Blutlaugensalzes oder nach W. P. Bloxam<sup>1)</sup> durch Zusatz von geringen Mengen Ammoniak einigermaßen erhöhen, doch ist dieselbe nach den Erfahrungen von W. Autenrieth und A. Windaus<sup>2)</sup> nicht sehr verläßlich. Es wird nämlich ihre Empfindlichkeit bei Gegenwart von Thiosulfaten bedeutend herabgesetzt, event. unterbleibt die Reaktion überhaupt, so daß sie sich zum Nachweise geringer Mengen von schwefligsauren Salzen bei Gegenwart großer Mengen von Thiosulfat nicht eignet. Die oben genannten Autoren suchten deshalb nach einer neuen Methode, indem sie die Löslichkeit des Strontiumthiosulfates gegenüber der relativen Unlöslichkeit des schwefligsauren Strontiums ausnützen und dieses letztere durch Zusatz von Strontiumsalzlösungen niederschlagen. Das gefällte schwefligsaure Strontium wird mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Jodjodkaliumlösung oxydiert. Der Niederschlag von  $\text{SrSO}_4$ , event. nach Zusatz von Bariumsalz jener von  $\text{BaSO}_4$  weist auf Gegenwart von schwefliger Säure hin; das Thiosulfat wird in dem Filtrate von  $\text{SrSO}_4$  in der üblichen Weise nachgewiesen.

Ich gebe nun hier eine sehr einfache und schnelle Methode zum Nachweise von schwefligsauren Salzen neben Thiosulfaten, Dithionaten, Trithionaten und Tetrathionaten an. Dieselbe basiert auf der Beobachtung, daß Lösungen von normalen schwefligsauren Salzen sehr schnell, fast augenblicklich mit verdünnten Lösungen zahlreicher Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (Fuchsin, Malachitgrün u. a.) reagieren. Es findet gleich nach dem Vermischen der Lösungen eine Entfärbung statt, da Sulfite der Farbbasen entstehen, die nur eine geringe Farbenintensität besitzen und bei genügender Verdünnung praktisch farblos sind. Diese Reaktion ist zum Unterschiede von der bekannten mit freier schwefliger Säure oder mit der Bisulfidlösung fast momentan, woran eben ihre Anwendbarkeit in der qualitativen Analyse beruht. Fügt man zu der so gewonnenen farblosen Lösung eine genügende Menge von Aldehyd hinzu (am besten eine wäßrige Lösung von Acetaldehyd), so tritt die bekannte intensive Violettfärbung auf. Bei grünen Farbstoffen (Malachitgrün usw.) erscheint dann freilich eine Grünfärbung.

Ich habe nun gefunden, daß Thiosulfate, Dithionate, Trithionate und Tetrathionate die Lösung der genannten Farbstoffe nicht entfärben; es ist also möglich, diese Reaktion zum Nachweis von Sulfid

<sup>1)</sup> Chem. News **72**, 63 [1895].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. **37**, 290 [1898].

neben diesen Salzen zu benützen. Auch die Gegenwart von Bicarbonaten, Sulphydraten, Phosphaten u. a. beeinträchtigt die Reaktion nicht, da eine Entfärbung von Fuchsin durch dieselbe nicht eintritt. Dagegen verhalten sich die Sulfide (Mono- und Polysulfide), wie die normalen Sulfite: sie entfärben die verdünnte Fuchsinlösung, sowie andere Farbstofflösungen, und nach Zusatz von Acetaldehyd wird die ursprüngliche Farbe wieder regeneriert. Es müssen also die Schwefelionen durch Zink- oder Kadmiumionen gefällt werden, bevor man die oben angeführte Reaktion auf  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen vornehmen kann.

Statt der reinen Fuchsinlösung hat sich noch besser ein geeignetes Gemisch von Fuchsin und Malachitgrün bewährt. Es bleiben nämlich bei größeren Konzentrationen der Farbstoffe schwache Farbtöne (bei Fuchsin rosa, bei Malachitgrün grünlich), die durch geeignete Mischung der Farbstoffe kompensiert werden, so daß die verdünnte Lösung dem Auge vollkommen farblos erscheint.

Es wurde eine Lösung von 3 Volumteilen der Fuchsinlösung (0.25 g Fuchsin auf 1 l Wasser) und 1 Volumteil Malachitgrünlösung (0.25 g Malachitgrün auf 1 l Wasser) verwendet.

Die Prüfung wird auf folgende Weise ausgeführt:

Zu 2 oder 3 cem der zu prüfenden Lösung (in einem Probierglase) werden 1, 2, 3 und mehr Tropfen der Fuchsin-Malachitgrün-Lösung allmählich zugefügt. Wenn normales Sulfid vorhanden ist, findet augenblicklich Entfärbung des Reagenses statt. Zur farblosen Lösung wird dann eine genügende Menge wäßriger Acetaldehydlösung zugesetzt, worauf das Gemisch sofort eine violette Färbung annimmt, die um so intensiver ist, je mehr Farbstofflösung vorher zugesetzt wurde.

Enthält die Lösung freies Alkali, so wird dasselbe durch einen Strom von Kohlensäure in Dicarbonat übergeführt, worauf dann die Prüfung in der beschriebenen Weise ausgeführt werden kann. Falls die Lösung sauer ist (bei Gegenwart von Bisulfid oder freier  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), stumpft man die Säure durch Zusatz von reinem Bicarbonat (ein Überschuß desselben schadet nicht) ab und prüft mit dem Fuchsin-Malachitgrün-Reagens. Die Probe ist sehr empfindlich: eine wäßrige Lösung, die nur 0,00006 g schwelliger Säure in 1 cem als normales Natriumsulfid enthielt, entfärbte augenblicklich den zugefügten Tropfen der Farbstofflösung von angeführter Konzentration und nahm nach Zusatz von Acetaldehyd eine schön violette Färbung an. Damit ist jedoch die Empfindlichkeitsgrenze noch nicht erreicht, denn auch bei verdünnteren Lösungen ist noch eine Entfärbung bemerkbar.

Wenn man die von mir beschriebene Entfärbungsprobe benutzt, so vereinfacht sich die qualitative Untersuchung von Lösungen, die beim Ansäuern Schwefel ausscheiden, bedeutend. Beispiele dieser Art:

## I. Die untersuchte Lösung

- a) entfärbt das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens und nimmt dann durch Acetaldehyd eine violette Färbung an;
- b) färbt sich mit einer alkalischen Nitroprussidnatriumlösung violett;
- c) nach Durchschütteln mit  $\text{CdCO}_3$ , Filtrieren und Sättigen mit Kohlensäure wird weder die Farbstofflösung entfärbt, noch beim Ansäuern Schwefel ausgeschieden.

Sie enthält:  
Poly- oder eventuell Mono-  
sulfid, aber kein Sulfat.

## II. Die Lösung

- a) entfärbt nicht d. Fuchsin-Malachitgrün-Reagens,
- b) färbt sich nicht mit Nitroprussidnatriumlösung.

Sie kann enthalten:  
Thiosulfat oder Di-, Tri-,  
Tetrathionat.

## III. Dieselbe

- a) entfärbt das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens, wird aber
- b) durch eine alkalisierte Nitroprussidnatriumlösung nicht gefärbt.

Sie enthält: Sulfat und  
Thiosulfat

## IV. Die Lösung

- a) entfärbt das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens
- b) färbt sich violett durch eine alkalisierte Nitroprussidnatriumlösung
- c) mit einem Überschuß von  $\text{CdCO}_3$  geschüttelt, filtriert und mit Kohlensäure gesättigt, entfärbt sie die Farbstofflösung, scheidet aber mit Säuren keinen Schwefel ab.

Die Lösung enthält:  
Monosulfid und Sulfat.

## V. Die Lösung

- a) wird durch alkalisiertes Natriumnitroprussid violett gefärbt,
- b) entfärbt die Farbstofflösung, und
- c) mit einem Überschuß von  $\text{CdCO}_3$  geschüttelt und filtriert, dann mit Kohlensäure gesättigt, entfärbt sie das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens nicht.

Die Lösung enthält:  
Monosulfid und Thiosulfat.

## VI. Die Lösung

- a) entfärbt das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens,
- b) färbt sich durch alkalisierte Nitroprussidnatriumlösung violett, und
- c) mit  $\text{CdCO}_3$  geschüttelt, filtriert und mit Kohlensäure gesättigt, entfärbt sie das Farbstoffreagens und scheidet beim Ansäuern Schwefel ab.

Die Lösung enthält:  
Monosulfid, Sulfat und  
Thiosulfat.

Auch in der Gasanalyse läßt sich das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens zum Nachweise von schwefliger Säure neben Schwefelwasserstoff verwenden. Diese Gase können, wie bekannt, nebeneinander existieren, wenn sie trocken und durch größere Mengen eines indifferenten Gases

verdünnt sind. Um schweflige Säure neben Schwefelwasserstoff nachzuweisen, leitet man das Gas durch eine U-Röhre mit heißer  $\text{CdSO}_4$ -Lösung, dann durch eine U-Röhre mit der Fuchsin-Malachitgrün-Lösung, der etwas Natriumbicarbonat zugesetzt ist. Wird dieses Reagens entfärbt und nimmt dasselbe mit Acetaldehyd eine violette Färbung an, so weist dies auf die Gegenwart von schwefliger Säure hin. Ich gedenke, diese Anwendung noch näher zu untersuchen.

Endlich füge ich bei, daß man mittels des Fuchsin-Malachitgrün-Reagens auch verdünnte Lösungen von Sulfhydrat und Sulfiden unterscheiden kann, denn die ersteren entfärben die Farbstofflösung nicht, während die letzteren dies tun.

Ob man das Fuchsin-Malachitgrün-Reagens oder eine andere Lösung von Triphenylmethanfarbstoffen auch zur direkten maßanalytischen Bestimmung der Sulfite neben Thiosulfaten verwenden kann, darüber sollen weitere Versuche entscheiden.

Ich beabsichtige, gemeinschaftlich mit meinem Kollegen, Doc. J. Hanuš, meine Probe auch dem Nachweis von schwefliger Säure oder Sulfiten in der Nahrungsmittelchemie anzupassen.

Über die Wirkung der normalen Sulfite auf Lösungen von Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen gedenke ich später zu berichten.

Aus dem Chem. Labor. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule in Prag.

### 65. Heinrich Wieland: Eine neue Knallsäuresynthese. Über den Verlauf der Knallsäurebildung aus Alkohol und Salpetersäure.

[Mitteil. aus dem chem. Labor. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 15. Januar 1907; mitgeteilt in der Sitz. von Hrn. W. Löb.)

Die kürzlich mitgeteilte Beobachtung, daß die Benznitrolsäure sich außerordentlich leicht in salpetrige Säure und das unbeständige Benzonitriloxyd spaltet<sup>1)</sup>:



veranlaßte mich, auch die Zersetzungserscheinungen der Methyl-nitrolsäure,  $(\text{H})(\text{O}_2\text{N})\text{C}:\text{N}:\text{OH}$ , zu studieren, in der Absicht, dabei auf das unbekannt einfache Nitriloxyd,  $\text{H}.\text{C}:\text{N}:\text{O}$ , das Isomere der Cyansäure und der Knallsäure, oder auf seine Umformungsprodukte zu stoßen. Dabei konnte ich die Bildung dieser interessanten Substanz vorerst nur wahrscheinlich machen, indem die Methylnitrolsäure beim Kochen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2523 [1906].