

der auf die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführende Fehler bei Anwendung der gasometrischen Methode im Durchschnitt etwa 4.5 % ausmacht, während er sich durch Benutzung des oxydimetrischen Verfahrens auf etwa 1 % herabdrücken läßt.

Zusammenfassung.

Werden Hydrazinsulfat und Ammoniummetavanadat in geeigneter Weise bei Gegenwart von Schwefelsäure zur Umsetzung gebracht, so tritt in einem von den Versuchsverhältnissen abhängigen Umfange eine sekundäre Reaktion ein, die zur Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak führt. Unter den von uns ermittelten besten Bedingungen erreicht die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure 13.55 % der sich aus der Gleichung:



berechnenden Quantität. Die höchsten Ausbeuten an Ammoniak entsprachen 21.3 % der nach derselben Gleichung zu erwartenden Menge. Die von Hofmann und Küspert in Vorschlag gebrachte Anwendung von Ammoniummetavanadat zur Bestimmung des Hydrazins ist theoretisch mit einem prozentualen Fehler behaftet, der numerisch äquivalent ist der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure, wenn man die Nitrometer-Methode in Anwendung bringt, aber bei Benutzung des oxydimetrischen Verfahrens erheblich kleiner wird. Beim Gebrauch eines Lungeschen Nitrometers entsprach der in Rede stehende Fehler bei der gasometrischen Methode ungefähr 4.5 %; er sank aber auf 1 %, sobald man sich des oxydimetrischen Verfahrens bediente.

Cornell-University, Juni 1907.

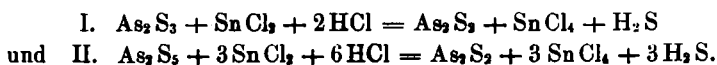
567. R. Ehrenfeld: Über die Reduktion des Arsentri- und -pentasulfids zum Arsendisulfid.

[Mitteilung aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.]

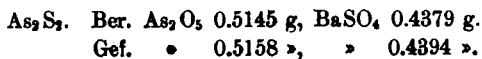
(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Es ist eine wiederholt beobachtete Tatsache, daß der Anfänger in der qualitativen Analyse hin und wieder Antimon statt Arsen findet, sobald auch Zinn in der Probe vorliegt. Die Lösung von kohlensaurem Ammonium, mittels welcher die Sulfide der Zinngruppe digeriert werden, liefert beim Ansäuern einen roten, statt des gelben Niederschlages. Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden

in den Jahren 1896—1901 von Hrn. J. Jarka im hiesigen Laboratorium ausgeführt, jedoch ohne endgültiges Resultat, das meines Wissens bis jetzt in die Literatur Eingang gefunden hätte. Inzwischen ist nun von Winter¹⁾ die rote Modifikation des Arsentrisulfids entdeckt worden (1905), und somit war die Frage angeregt, ob der im Laufe der qualitativen Analyse gefundene rote Schwefelarsenniederschlag entweder die gleiche rote Modifikation des Arsentrisulfids darstellte, oder ob vielleicht eine Reduktion des Arsentrisulfids zum Disulfid vorliege. Die im folgenden beschriebenen Versuche haben nun tatsächlich den Beweis erbracht, daß eine derartige Reduktion sowohl am Arsentri- als -pentasulfid glatt erfolgt, wenn diese Stoffe unter den geeigneten Bedingungen mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung behandelt werden, wobei die Reaktion nach der Gleichung verläuft:



1 g frisch gefällten Arsentri- oder -pentasulfids wird mit 20 ccm rauchender Salzsäure übergossen, 40 ccm einer Lösung von 250 g kristallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure, mit Wasser auf einen Liter verdünnt, hinzugefügt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, wobei das Sulfid eine tiefrote Färbung annimmt, die beim Abkühlen ins Gelbliche verblaßt. Wird nun filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, dann erweist er sich bei der näheren Prüfung auch als vollkommen zinnfrei. Im Toluolbad zur Gewichtskonstanz getrocknet, stellt der Stoff ein dunkelorange gelbes Pulver dar, das beim Kochen mit Lauge unter Abscheidung von metallischem Arsen zerlegt wird. Zur Arsenbestimmung wird die Einwaage (0.5 g) mit Wasser übergossen, vorsichtig rauchende Salpetersäure hinzugefügt, abgedampft und diese Operation wiederholt, so daß der so schwach als möglich gegläute Rückstand (As_2O_3) konstantes Gewicht aufweist. Zur Schwefelbestimmung werden 0.2 g mit Königswasser abgedampft, und die salzsaure Lösung des Rückstandes mit Chlorbarium gefällt.



Auch die nach Winter²⁾ durch Eindampfen einer kolloiden Lösung von Arsentrisulfid dargestellte rote Modifikation läßt sich ganz analog leicht zum Disulfid reduzieren.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 43, 228.

²⁾ a. a. O.

Trotz einiger Schwierigkeiten läßt sich der Reduktionsvorgang auch mit befriedigender Annäherung quantitativ verfolgen. 0.4 g Arsentrisulfid werden in der oben angegebenen Weise unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure bis zum Auftreten der tiefen Rotfärbung reduziert und hierbei der abgespaltene Schwefelwasserstoff mittels $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in einer Zehnkugelhöhre aufgefangen, der eine Waschflasche mit Natriumthiosulfatlösung nachgeschaltet ist.

Ber. H_2S 0.0624 und 0.0576 g }
 Gef. > 0.0633 > 0.0594 > } nach Reaktionsgleichung I.

Die gefundenen Zahlen liegen höher als die berechneten, weil das entstehende Arsendisulfid etwas angegriffen wird. Denn ein weiteres Kochen im Kohlensäurestrom, Unterbrechen der Reaktion von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Stunde und Nachmessen des Titors der Jodlösung ergab immer noch eine fortwährende Abspaltung von ca. 2 mg Schwefelwasserstoff. Wird jedoch das durch Reduktion mittels Zinnchlorür aus dem Arsentrisulfid dargestellte Disulfid unter genau denselben Verhältnissen bloß mit Wasser gekocht, dann ändert sich der Titer der Jodlösung nicht in bestimmbarer Menge. Somit erscheint tatsächlich der beim Kochen von Realgar mit Wasser zu Anfang entstehende Schwefelwasserstoff¹⁾ von beigemengtem Auripigment herzurühren.

Auch die bei der Reduktion verbrauchte Menge von Zinnchlorür konnte befriedigend titrimetrisch festgestellt werden, indem 0.3 g Arsentrisulfid mit 10 ccm einer 1.4-n. salzsauren Zinnchlorürlösung unter Zusatz von 10 ccm rauchender Salzsäure im lebhaften Kohlensäurestrom am Rückflußkühler bis zur tiefen Rotfärbung gekocht wurden. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom wurde unter Zusatz einiger Kubikzentimeter einer Cadmiumsalzlösung zur Bindung etwaigen Schwefelwasserstoffs auf 100 ccm aufgefüllt und in aliquoten Teilen des klaren Filtrats das restierende Zinnchlorür jodometrisch bestimmt. Die entsprechende Differenz gibt die folgenden Mengen an verbrauchtem Zinnchlorür:

Ber. Sn Cl_2 0.2358 und 0.2540 g }
 Gef. > 0.2288 > 0.2440 > } nach Reaktionsgleichung I.

Die etwas zu niedrigen Resultate sind auf zwei Umstände zurückzuführen: 1) wird das Arsendisulfid unter Bildung von As_2O_3 angegriffen, das dann jodometrisch mit bestimmt wird (durch Behandeln von As_2S_3 durch Reduktion aus dem Trisulfid dargestellt unter genau den gleichen Verhältnissen mittels Zinnchlorür, ließ sich eine wenn auch geringe Zunahme im jodometrisch bestimmten Titer der Reduktionsflüssigkeit nachweisen);

¹⁾ Clermont und Frommel, Compt. rend. 87, 331.

2) wird das entstehende Zinnchlorid durch den Schwefelwasserstoff, wenn auch nur in Spuren, wieder zu Zinnchlorür reduziert. Wie leicht ersichtlich, haben diese beiden Umstände die Tendenz, das jodometrisch ermittelte Resultat herabzudrücken.

Endlich wurde noch versucht, die Reduktion des Arsentrisulfids durch Arsen-, Antimon- und Phosphortrichlorid, sowie durch Eisen- und Chromchlorür zu bewerkstelligen, d. h. durch Metallchloride, welche, analog dem Zinnchlorür, noch weitere Chloratome anzulagern vermögen, wodurch, den beiden oben angegebenen Reaktionsgleichungen gemäß, die indirekte Abspaltung eines Schwefelatoms in Form von Schwefelwasserstoff zu erwarten steht. Die Versuche fielen jedoch völlig negativ aus, indem das Arsentrisulfid, mit den angegebenen Reagenzien im Kohlensäurestrom am Rückflußkühler unter Zusatz von rauchender Salzsäure einige Stunden gekocht, entweder unverändert blieb, oder im Falle des Arsentrichlorids reichlich gelöst wurde, um beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert abgeschieden zu werden.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß, wenn Schwefelkohlenstoff mit salzsaurer Zinnchlorürlösung im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 100° erhitzt wird, beim Öffnen des erkalteten Rohres zwar ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt, die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs jedoch unverändert geblieben ist. Es scheint sich somit in diesem Falle nur die Reaktion: $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$ teilweise abzuspielen.

593. A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Strukturformel des »Triphenylmethyls«.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Das Erscheinen der Abhandlung von A. von Baeyer¹⁾ über die Struktur von Triphenylmethylhaloidverbindungen zwingt mich, über Versuche zu berichten, welche von mir in demselben Gebiet behufs Aufklärung der Struktur des »Triphenylmethyls« ausgeführt wurden.

Die Resultate dieser Versuche wurden von mir in der Sitzung der chemischen Sektion der »British Association for the advancement of sciences« am 5. August mitgeteilt, als ich die erwähnte Abhandlung von Baeyer noch nicht kannte. Ein Teil fällt fast völlig mit Baeyers

¹⁾ Diese Berichte 40, 3083 [1907].