

Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen

von

Rudolf Benedikt und Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1891.)

Schon Zeisel¹ hat beobachtet, dass seine Methoxylbestimmungsmethode für die Untersuchung schwefelhaltiger Methyläther nicht anwendbar ist: „Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hiezu Anlass — mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Aber auch, wenn der schwefelwasserstoffhaltige Jodmethyldampf durch die Lösung eines durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalls hindurchgeleitet wurde, waren die Resultate nicht brauchbar; die erhaltene Jodmenge blieb beträchtlich hinter der theoretisch geforderten zurück.“

Wir haben nun mit dem von Benedikt und Grüssner beschriebenen Apparate eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um Klarheit darüber zu erhalten, ob die Gegenwart von Schwefel die Methoxylbestimmung in allen Fällen oder nur dann stört, wenn sich der Schwefel in bestimmter Bindung befindet.

Die Kugeln des Apparates wurden mit zehnpromcentiger Jodeadmiumlösung und rothem Phosphor gefüllt, wodurch in allen Fällen der Schwefelwasserstoff fast vollständig zurückgehalten wurde. Die ganz geringe Menge Schwefelsilber, welche sich zuweilen noch mit dem Jodsilber-Silbernitrat niederschlägt, löst sich leicht, wenn man das Jodsilber genau nach Zeisel's Vorschrift mit verdünnter Salpetersäure erwärmt.

¹ Monatshefte für Chemie, 1886, S. 409.

Methylschwefelsaures Kali, $K(CH_3)SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

1. 0·2873 g Substanz lieferten 0·3430 g Jodsilber, entsprechend 76·2% methylschwefelsaures Kali.

2. 0·1540 g Substanz gaben 0·2134 g Jodsilber, entsprechend 93·7% methylschwefelsaures Kali.

Bei beiden Versuchen war reichliche Abscheidung von freiem Schwefel, welcher sich zum Theile in Form eines weissen Beschlages an den Kolbenhals ansetzte, und von Jod bemerkbar. Um dies zu vermeiden, brachten wir bei dem folgenden Versuch $\frac{1}{2}$ g rothen Phosphor mit der Substanz zusammen in das Siedekölbchen. Nun traten weder Joddämpfe auf, noch fand Schwefelabscheidung statt, das Resultat war aber trotzdem unbefriedigend.

3. 0·1690 g Substanz gaben bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ g Phosphor 0·2123 g Jodsilber, entsprechend 85·09% methylschwefelsaures Kali.

Beim Entleeren des Apparates zeigte die durch Schwefelcadmium und Phosphor getriebte Jodcadmiumlösung deutlichen Mercaptangeruch. Es erschien daher wahrscheinlich, dass der Verlust an Methyl durch Mercaptanbildung entstehe. Wir haben nun zunächst Quecksilbermercaptid untersucht.

Quecksilbermercaptid.

Dasselbe erzeugte beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure sowohl in der Jodcadmium-, als in der alkoholischen Silbernitratlösung weisse Niederschläge, welche in ganz verdünnter, warmer Salpetersäure vollständig löslich waren. Es hatte sich somit weder Schwefelcadmium, noch Jodsilbernitrat ausgeschieden, die Niederschläge bestanden aus Cadmium- und Quecksilbermercaptid. Mercaptan wird demnach durch Jodwasserstoffsäure von 1·70 specifischem Gewicht nicht angegriffen.

Kaliumsulfat und Schwefelsäure.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kaliumsulfat wurde der Bequemlichkeit halber ebenfalls mit dem Methoxylbestimmungsapparate studirt, dessen Kugeln aber zu diesem Zwecke entleert waren, so dass er nur als Rückflusskühler diente. An das Ende des Rohres, welches sonst in die Silberlösung

taucht, wurde eine Peligot'sche Röhre angesetzt, welche zur Absorption des Schwefelwasserstoffes mit ammoniakalischer Kupferlösung gefüllt war. Nach Beendigung des Versuches wurde die Kupferlösung schwach angesäuert, das Kupfersulfid abfiltrirt und durch Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Sulfür übergeführt.

1. 0·3053 *g* Kaliumsulfat lieferten 0·0355 *g* Kupfersulfür, entsprechend 4·28% Schwefel. Im Kölbchen fand sich geschmolzener Schwefel vor. Die verdünnte und filtrirte Lösung gab mit Chlorbaryum keine Trübung, somit war die gesammte Schwefelsäure reducirt worden.

Von den 18·37% Schwefel, welche das Kaliumsulfat enthält, sind demnach 4·68% als Schwefelwasserstoff entwichen, 13·69% als Schwefel abgeschieden worden.

2. 0·4055 *g* Kaliumsulfat, mit 10 *cm*³ Jodwasserstoffsäure und 0·5 *g* rothem Phosphor erhitzt, gaben nur vorübergehend Schwefelabscheidung, welche bei weiterem Kochen verschwand. Das Gewicht des Kupfersulfürs betrug 0·1716 *g*, entsprechend 17·90% Schwefel. Da das Kaliumsulfat 18·37% Schwefel enthält, ist somit nahezu die gesammte Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt worden.

Freie Schwefelsäure verhält sich gegen Jodwasserstoffsäure genau wie Kaliumsulfat. Baryumsulfat löst sich in Jodwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel allmählig auf.

Nitro Eugenol, $C_{10}H_{11}NO_4$.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, ob die Gegenwart schwefelhaltiger Substanzen auch störend wirkt, wenn dieselben der methoxylhaltigen Substanz nur beigemischt sind. Zu diesem Zwecke wurde Nitro Eugenol mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat gekocht.

1. 0·2162 *g* Nitro Eugenol, mit 0·4588 *g* Kaliumsulfat, 0·5 *g* rothem Phosphor und 10 *cm*³ Jodwasserstoffsäure erhitzt, lieferten 0·2010 *g* Jodsilber, entsprechend 11·84% Methoxyl (berechnet 14·83%).

Die Gegenwart schwefelhaltiger Zusätze wirkt somit in der That störend ein.

‡ R. Benedikt u. M. Bamberger, Einw. v. Jodwasserstoffsäure.

2. 0·2792 g Nitroceugenol, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gekocht, gaben 0·3042 g Jodsilber, entsprechend 14·37% Methoxyl (berechnet 14·83%).

Daraus geht hervor, dass man den rothen Phosphor auch direct zusammen mit der Substanz in das Siedekölbchen bringen kann, was den Vortheil hat, dass keine Joddämpfe aufsteigen und durch dieselben weder der Apparat verschmutzt, noch die Korke angegriffen werden. Jodfreie Jodwasserstoffsäure wirkt nämlich bei der Temperatur, welche am Ende des Kolbenhalses herrscht, nicht mehr auf die Korke ein, was umso wichtiger ist, als die Korksubstanz selbst beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl liefert.

Paraphenolsulfonsaures Kali.

Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoff und Schwefel. Ein Versuch in etwas grösserem Maassstabe, welchen Herr Dr. Strache ausführte, zeigte, dass dabei leicht und vollständig Phenol zurückgebildet wird.

Es wurde nämlich der Inhalt des Siedekölbchens mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Schichte mehrmals mit Wasser gewaschen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallinisch erstarrende, leicht schmelzbare Masse vom charakteristischen Geruche des Phenols, welche sich in Tribromphenolbrom überführen liess.

Die Jodwasserstoffsäure hat demnach die Sulfonsäure schon bei gewöhnlichem Druck in Phenol und Schwefelsäure zu spalten vermocht und diese zu Schwefelwasserstoff und Schwefel reducirt.

Eine ähnliche Wirkung übt bekanntlich concentrirte Salzsäure bei erhöhtem Druck und höherer Temperatur auf Sulfonsäuren aus. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Reaction dann Anwendung finden wird, wenn man das Arbeiten im zugschmolzenen Rohr vermeiden will, oder wenn die sich bildende Schwefelsäure oder die Salzsäure selbst bei der erforderlichen hohen Temperatur Nebenwirkungen auf die Substanz ausüben.

Wir behalten uns das Studium dieser Reaction vor.
