Die cursiv gedruckten Angaben beziehen sich auf die Verdünnungen $\frac{1}{10000}$, die gesperrt gedruckten auf die Verdünnungen $\frac{1}{100000}$, die übrigen auf die Verdünnung $\frac{1}{1000}$.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs hat A. Goldberg¹⁾ Studien angestellt.

Behandelt man Schwefelkohlenstoff unter Druck mit alkoholischer Ammoniaklösung, so treten folgende Umsetzungen ein.

Es tritt jedoch keine vollständige Umwandlung des nach 1. gebildeten dithiocarbaminsauren Ammons in Rhodanammium und Schwefelwasserstoff ein, sondern es bleibt eine mehr oder minder grosse Menge des dithiocarbaminsauren Ammons unzersetzt.

Lässt man nach erfolgter Umsetzung ammoniakalische Zinklösung einwirken, so liefert sowohl das dithiocarbaminsaure Ammon als auch der Schwefelwasserstoff Schwefelzink, so dass ein Molecül Schwefelkohlenstoff CS_2 einem Molecül Schwefelzink ZnS entspricht.

Die Bildung des Schwefelzinks erfolgt nach folgenden Gleichungen:

Die Endproducte der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und ammoniakalischer Zinklösung sind demnach Schwefelzink und Rhodanammium.

Die Umsetzung mit dem alkoholischen Ammoniak erfolgt im Einschmelzrohr oder im Druckfläschchen. Ein zweistündiges Erhitzen auf 60° genügt vollkommen, ebenso schadet ein Erwärmen bis auf 100° nicht.

Man wendet 1 g Schwefelkohlenstoff, circa 5—6 cc wässriges Ammoniak von 0,910 specifischem Gewichte und etwa 25 cc absoluten Alkohol

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 75.

an. Die Druckfläschchen umgibt man zum Schutze gegen etwaiges Zerspringen mit einer Blechhülse.

Nach erfolgter Umsetzung und vollständigem Erkalten — die Lösung muss gelb gefärbt sein — spült man den Inhalt des Fläschchens in ein Becherglas, verdünnt auf das mehrfache Volumen, fügt einen Ueberschuss einer titrirten ammoniakalischen Zinklösung hinzu, erwärmt unter Umrühren bis zum Kochen und bestimmt den Ueberschuss an Zink mittelst auf die Zinklösung eingestellter Schwefelnatriumlösung unter Benutzung von Nitroprussidnatrium als Indicator.

Zweckmässig bringt man den Inhalt der Druckfläschchen auf ein bestimmtes Volumen und verwendet einen etwa 0,2 g Schwefelkohlenstoff entsprechenden Antheil zur Bestimmung.

Die ammoniakalische Zinklösung stellt man zweckmässig aus Zinksulfat dar, in den Filtraten vom abfiltrirten Schwefelzink kann man dann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach Volhard¹⁾ das Rhodanammonium bestimmen. Die Zinklösung enthalte 10—15 g Zink im Liter.

Die angeführten Beleganalysen sind recht befriedigend.

Fünf Versuche unter Anwendung von 5 cc Schwefelkohlenstoff, 20 cc wässrigem Ammoniak und 100 cc absolutem Alkohol — bei zwei Versuchen waren ausserdem je 5 cc reines Benzol zugegeben — führten auch zu richtigen Resultaten.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur liefert rothgelbe Lösungen. Diese Lösungen verbrauchen aber geringere Zinkmengen, so dass die Resultate zu niedrig ausfallen. Es ist dies wohl auf die Bildung trithiokohlensauren Ammons zurückzuführen.

Behandelt man den Schwefelkohlenstoff, wie angegeben, bei etwa 60° mit alkoholischem Ammoniak und dampft die Lösungen zur Trockene, so erhält man weniger Rhodanammonium als der Theorie entspricht. Es muss demnach das dithiocarbaminsaure Ammon eine weitergehende Dissociation erleiden.

Nur wenn man dem Inhalt des Druckfläschchens von vornherein eine zur Bindung des entstehenden Schwefelwasserstoffs ausreichende Menge ammoniakalischer Zinkoxydlösung zusetzt und dann das Erhitzen bei 60—100° vornimmt, findet man in den Filtraten vom

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 13, 242.

Schwefelzink nach gutem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser den richtigen Gehalt an Rhodanammonium¹⁾).

Anstatt mit alkoholischer Ammoniaklösung kann man auch mit wässriger Lösung operiren. Die Umsetzungen erfolgen nur langsamer. Auch hier wurden in Betreff des gebildeten Rhodanammoniums dieselben Beobachtungen gemacht wie bei Anwendung von alkoholischer Ammonlösung.

Die erwähnten Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff dürfen nicht bei 100 ° C. übersteigenden Temperaturen vollzogen werden. Bei 150—180 ° findet eine vermehrte Schwefelwasserstoffabspaltung statt, so dass viel zu hohe Resultate erhalten werden.

Leitet man Schwefelkohlenstoffdämpfe in 3 Péligo't'sche Röhren, von denen die erste mit alkoholischer Ammonlösung, die zweite mit wässriger Ammonlösung und die dritte mit Wasser beschickt ist, so findet eine vollständige Absorption der Gase statt. Zum Zwecke der Bestimmung behandelt man den Inhalt der Péligo't'schen Röhren im Druckfläschchen. Es lässt sich demnach auch Schwefelkohlenstoff in Gasmischungen nach dieser Methode bestimmen. Ein Gehalt an Schwefelwasserstoff neben Schwefelkohlenstoff liesse sich in der Weise nachweisen, dass man einerseits mit titrirter Zinklösung die Gesamtmenge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs und des aus dem Schwefelkohlenstoff gebildeten bestimmte, und dann andererseits im Filtrate vom Schwefelzink durch Titration des Rhodanammoniums die Menge des Schwefelkohlenstoffs allein constatirte²⁾).

Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzolvorlauf empfiehlt der Verfasser folgende einfache technische Methode.

In einen Erlenmeyer-Kolben von 250 cc Inhalt, dessen 25—35 cm langer Hals eine lichte Weite von 12—15 mm besitzt und auf eine

1) Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs würde sich hiernach in der angegebenen Weise einfacher gestalten, da die Titration nach Volhard entschieden der einer Zinklösung mit Schwefelnatrium vorzuziehen ist. Man könnte dann wohl auch die Bestimmung nach den am Anfange des Referats gegebenen Bedingungen ausführen und hätte, anstatt den Ueberschuss an zugesetzter Zinklösung zu bestimmen, in dem Filtrat vom Schwefelzink nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Titration nach Volhard vorzunehmen. Der Verfasser wendet merkwürdiger Weise diese Methode nur bei der gleichzeitigen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff an, s. u. P. D.

2) Vergl. Anmerkung 1.

Strecke von 12—15 *cm* in $\frac{1}{10}$ respective $\frac{1}{20}$ *cc* eingetheilt ist, bringt man 10 *cc* des Benzolvorlaufs, 25 *cc* wässeriges Ammoniak von 0,91 specifischem Gewicht und 50 *cc* absoluten Alkohol. Den Kolben lässt man mit aufgesetztem, eingeschliffenem Glasstopfen, der noch mit einem Gummibändchen festgehalten wird, 3 Stunden lang stehen. Hierauf hebt man die restirenden Kohlenwasserstoffe mittelst einer Kochsalzlösung von 1,1 bis 1,2 specifischem Gewicht in den calibrirten Hals des Kolbens und liest das Volum der Kohlenwasserstoffe ab = *a cc*.

In einem gleichen Kolben wiederholt man dieselbe Operation, nur ohne Zusatz von Ammoniak. Das abgelesene Volumen sei *b cc*, dann sind *b—a* die Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff in 10 *cc* Benzolvorlauf. Ist *d* das specifische Gewicht des letzteren, so ist der Gehalt an Schwefelkohlenstoff in Gewichtsprocenten

$$= \frac{(b-a) \cdot 1,271 \cdot 100}{10 \cdot d}$$

$$= (b \cdot a) \frac{12,71}{d}.$$

Die Abscheidung des Schwefelkohlenstoffs als Xanthogenat (10 *cc* Vorlauf + 10 *cc* absoluten Alkohols + 10 *cc* Natronlauge von 1,4 specifischem Gewicht) führte nicht zu richtigen Resultaten, da die Ablesung in Folge starker Gerinnelsbildung erschwert war, und ausserdem das Xanthogenat beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen in Lösung zu halten scheint.

Nach Lobry de Bruyn soll eine Lösung von Hydroxylamin in Schwefelkohlenstoff sich erst gelb färben und im Verlauf von 10 Tagen krystallisirten Schwefel abscheiden. Die Versuche des Verfassers, auf Grundlage dieser Reaction eine Methode zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs zu gründen, führten nicht zu genügend sicheren und einwandfreien Resultaten; ich begnüge mich deshalb mit dem Hinweis auf diesen Theil seiner Arbeit.