bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen, wo ich einige andere Zersetzungsproducte des Chlorphosphorstickstoffs zu beschreiben gedenke.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen;

von Dr. H. Debus.

Bei meinen Arbeiten über die Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats habe ich wiederholt beobachtet, daß die bekannten Methoden, den Schwefel in flüchtigen Körpern zu bestimmen, nicht nur in der Ausführung große Schwierigkeiten darbieten, sondern auch wenig befriedigende Resultate liefern. Nach vielen Versuchen, diese Uebelstände zu beseitigen, bin ich bei einem Verfahren stehen geblieben, welches nicht allein bei allen festen und flüssigen Substanzen mit Leichtigkeit angewandt werden kann, sondern auch hinsichtlich der Schärfe seiner Resultate nichts zu wünschen übrig läßt.

Wenn ein Körper durch Behandlung mit irgend einem Reagenz, wie z. B. des Thialdin mit salpetersaurem Silberoxyd, seinen Schwefel in einer bestimmbaren Form abgiebt, so ist natürlich die Ermittlung der Menge dieses Elements mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Substanzen, denen diese Eigenschaft abgeht, und deren Siedepunkt unter der Zersetzungstemperatur des chlorsauren Kali's oder Salpeters liegt, pflegt man in der Regel so zu analysiren, daß man die Dämpfe derselben über glühende Gemenge von einer oxydirend wirkenden Verbindung mit kohlen-saurem Kali oder Natron leitet. Verbrennt man die Körper mit einer Mischung von chlorsaurem Kali oder Salpeter und kohlen-saurem Kali, so ist das Verbrennungsrohr

mit einer Sauerstoffatmosphäre angefüllt, welche sich mit dem Dampf der zu verbrennenden Substanz mischt, und letztere zerstört, indem die Elemente derselben oxydirt werden. Es ist nun nicht selten, daß sich die brennbaren gasförmigen Verbindungen mit dem Sauerstoff in solchem Verhältniß mengen, daß Explosionen unvermeidlich sind. Wenn man nun bei schwer flüchtigen Körpern diesen Uebelstand ziemlich leicht dadurch beseitigen kann, daß man die relative Menge des Sauerstoffs vergrößert und sehr langsam verbrennt, so gelingt dieß nur sehr schwierig bei leicht flüchtigen Verbindungen. Denn gegen das Ende der Verbrennung, wo die Menge des entwickelten Sauerstoffs bedeutend abnimmt, beobachtet man sehr oft, daß entweder Substanz unverbrannt fortgeht, oder Explosionen entstehen.

Fresenius schreibt in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse S. 340 eine Mischung von Salpeter und kohlsaurem Baryt als Verbrennungsmittel vor. Zu den erwähnten Schwierigkeiten gesellt sich bei diesem Verfahren noch eine kaum zu vermeidende Fehlerquelle. Bei dem Schmelzen des Salpeters wird Kali frei, das bei der hohen Temperatur das Glas angreift und mit den Bestandtheilen des letztern und dem Baryt, in Salzsäure unlösliche Silicate erzeugt, welche den zugleich gebildeten schwefelsauren Baryt verunreinigen. Zeise verbrannte die Verbindungen, deren Schwefelgehalt ermittelt werden sollte, mit einem Gemenge von Kupferoxyd und kohlsaurem Kali. Nachdem die Verbrennung beendet, wurde zur Oxydation von etwa gebildetem Schwefelmetall einige Zeit Sauerstoffgas über die Mischung im Verbrennungsrohr geleitet. Ich habe in vielen Fällen, wo ich mich dieser Methode bediente, zu wenig Schwefel erhalten. Dagegen aber einen schwarzen *schwefelhaltigen* Rückstand, der bei Digestion des geglühten Inhalts der Verbrennungsröhre mit Salzsäure unlöslich zurückblieb. Wahrscheinlich war dieß ein Gemenge von einem Oxyd mit einem

Oxysulfür des Kupfers. Außerdem hat man bei diesem Verfahren noch mit einem andern Hinderniß zu kämpfen. Das Kupferoxyd läßt sich nämlich nur sehr schwer reinigen. Eine kleine Verunreinigung desselben durch irgend eine Schwefelverbindung kann aber, da man oft 12—20 Grm. des Oxyds anwenden muß, das Resultat durchaus unbrauchbar machen. Denn angenommen, man habe in das Verbrennungsrohr 15 Grm. Kupferoxyd, welches $\frac{10}{1000}$ Schwefel enthält und 0,5 Grm. zu verbrennende Substanz eingefüllt. Die 15 Grm. Kupferoxyd enthalten demnach 0,015 Grm. Schwefel, der, auf 0,5 Grm. Substanz berechnet, einen Fehler von 3 pC. im Schwefelgehalt bedingt.

Rauchende Salpetersäure, Königswasser, oder Salzsäure mit chlorsaurem Kali lassen sich bei flüchtigen Verbindungen nicht gut anwenden, da letztere bei dem nöthigen Erwärmen leicht verdampfen und sich der Einwirkung des Oxydationsmittels entziehen. Unger *) beobachtete bei der Analyse der rohen Soda, daß die Schwefelverbindungen derselben nicht ohne Verlust an Schwefel mit rauchender Salpetersäure oxydirt werden können.

Die folgende, für alle Fälle, namentlich aber zur Analyse flüchtiger Verbindungen sich eignende Methode, hat mir sehr befriedigende Resultate geliefert.

Ein Aeq. saures chromsaures Kali, das man durch UmkrySTALLISIREN gereinigt hat, wird mit 2 Aeq. reinem kohlensauren Kali oder Natron in Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Man erhält eine citronengelbe Masse aus einem Aeq. neutralem chromsauren Kali und $\frac{1}{2}$ Aeq. kohlen-saurem Kali oder Natron bestehend. Dieselbe wird gepulvert und, um die letzten Antheile Wasser zu entfernen, in einem hessischen Tiegel scharf geglüht und dann noch warm in ein

*) Diese Annalen Bd. LXI, S. 132.

an dem einen Ende zugeschmolzenes, an dem andern so weit ausgezogenes Glasrohr eingefüllt, daß man aus demselben das chromsaure Kali bequem, ohne etwas zu verlieren, in das Verbrennungsrohr eingießen kann. Diese Vorsichtsmaßregel ist bei Anwendung des kohlsauren Kali's nothwendig, weil dasselbe Wasser aus der Luft anzieht und bei dem nachherigen Erhitzen im Verbrennungsrohr wieder abgibt, wodurch die Röhren leicht gesprengt werden. Nachdem das chromsaure Kali in dem erwähnten, mittelst eines Korks verschlossenen Glasrohr erkaltet ist, bringt man von demselben eine 3 bis 4" lange Lage in ein so vorgerichtetes Verbrennungsrohr, wie man es zu organischen Elementaranalysen anzuwenden pflegt, gießt darauf die Substanz und dann wieder eine einige Zoll hohe Lage der Mischung von chromsaurem und kohlsaurem Kali. Hat man feste Körper zu analysiren, so werden diese vermittelt eines Eisendrahts, der an dem einen Ende wie ein Korkzieher gewunden ist, indem man den Draht im Verbrennungsrohr dreht und zugleich schnell hin und her bewegt, mit dem chromsauren Kali innig gemischt. Man füllt nun den noch leeren Theil der Verbrennungsröhre mit dem Gemenge von chromsaurem und kohlsaurem Kali an, legt dieselbe in einen Ofen und erhitzt wie bei einer organischen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, entwickelt man aus einer kleinen Retorte Sauerstoffgas und leitet dasselbe ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde in langsamem Strom über die glühende Mischung. Nach dem Erkalten wird die Röhre von anhängender Asche gereinigt, über einem Bogen Papier in mehrere Stücke zerschnitten, diese in ein Becherglas gelegt und ungefähr mit soviel Wasser übergossen, wie zur Lösung der geglühten Masse erforderlich ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark sauer gemacht, etwas Alkohol zur Reduction der Chromsäure zugesetzt und auf dem Sandbad so lange gelinde erwärmt, bis die Auflösung die Farbe des Chromchlorids angenommen hat. Man filtrirt nun die Flüssigkeit

von dem durch die Verbrennung erhaltenen, in Säuren unlöslichen Chromoxyd ab, wäscht letzteres im Anfang mit salzsäurehaltigem Wasser, darauf mit Alkohol und trocknet dasselbe. Das grüne Filtrat, welches fast die ganze Menge der Schwefelsäure enthält, wird einstweilen bei Seite gestellt, und das auf dem Filter gesammelte Chromoxyd, welches immer eine kleine Menge, oft 1 bis 2 pC., Schwefelsäure in der Form eines basischen Salzes hartnäckig zurückhält, getrocknet. Man bringt darauf das Chromoxyd in einen Platintiegel, verbrennt das Filter und wirft die Asche desselben in das Platingefäß zu der Chromverbindung. Die letztere wird nun mit einer Mischung von 1 Thl. chloresurem Kali und 2 Thln. kohlsaurem Kali mittelst eines Glasstabs innig gemengt, und alsdann bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali geglüht. Die geschmolzene Masse wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Chromsäure durch Alkohol reducirt und die Flüssigkeit dem zuerst erhaltenen und auf die Seite gestellten Filtrat zugefügt. Die vereinigten Auflösungen werden nun zum Kochen erhitzt die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt und aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts der Schwefel berechnet.

Ich habe bei den von mir ausgeführten Bestimmungen mit dem Verbrennungsrohr einen mit chemisch reiner verdünnter Kalilösung gefüllten Kaliapparat verbunden, um etwa in dem ersteren nicht zurückgehaltene Schwefelverbindungen zu condensiren. In allen Fällen war keine Spur einer Schwefelverbindung aus dem Verbrennungsrohr ausgetreten.

Das kohlsaure Natron, welches man als chemisch rein aus den Fabriken bezieht, enthält sehr oft 0,001 bis 0,002 unterschwefligsaures Natron. Bestimmungen, mit solchem Material ausgeführt, geben den Schwefelgehalt oft um 3 bis 4 pC. zu hoch.

Die folgenden Bestimmungen sind nach der beschriebenen Methode ausgeführt.

I. 0,154 Grm. reiner Schwefel gaben 1,12 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,223 Grm. Schwefel gaben 1,618 Grm. schwefelsauren Baryt.

	I.	II.
Schwefel	99,76	99,50.

0,256 Grm. Xanthogenamid, welches bei 150° in Mercaptan und Cyanursäure zerfällt, gaben 0,563 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	berechnet	gefunden
Schwefel	30,4	30,2.

0,174 Grm. einer nach der Formel : $C_{12} H_{10} O_4 S_3$ zusammengesetzten Verbindung gaben 0,320 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Schwefel	24,76	25,28.

Ueber einige Rhodan - Verbindungen ;

von *John Hull* *).

1. *Kupferrhodanür-Rhodanid*. Die Versuche, Verbindungen von Kupferrhodanür oder Rhodanid mit Rhodankalium hervorzubringen, haben der Erwartung nicht entsprochen. Das Rhodanür löst sich zwar in einiger Menge in einer concentrirten Lösung von Rhodankalium auf, aber es gelang nicht, daraus eine bestimmte Verbindung zu erhalten. Aus der concentrirten Lösung wird durch Wasser weißes Rhodanür krystallinisch ge-

*) Aus dessen Dissertation : Beiträge zur Kenntniß der Rhodan - Verbindungen. Göttingen 1850.