Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfocyankalium bei höheren Temperaturen.

Von

JAROSLAV MILBAUER.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit¹ wurde darauf hingewiesen, daß die Temperatur, bei welcher geschmolzenes Sulfocyankalium sich blau färbt, bei 405° liegt. In der nachfolgenden Studie soll diese Erscheinung noch eingehender behandelt werden.

Schon NÖLLNER² hat darauf hingewiesen, daß Sulfocyankalium beim Schmelzen blau wird und daß diese Färbung dem Schwefel zuzuschreiben sei, der in einer besonderen Modifikation durch Zersetzung des Schwefelcyanids entsteht.

Nach GILLES³ dissoziiert Sulfocyankalium in der Wärme und es entstehen Cyankalium und Schwefel, letzterer erscheint unter besonderen Verhältnissen blau. Wird zu schmelzendem Sulfocyankalium ein wenig Schwefel zugesetzt, so wird die blaue Färbung dunkler; bei Zusatz von Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat zur Schmelze verschwindet die Färbung alsbald.

Die blaue Schwefelmodifikation bemerkte zuerst WÖHLER⁴ bei Reduktion von Eisenoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff. VOGEL, SCHIFF u. a. bestätigten diese Erscheinung.

In neuer Zeit führte ORLOW⁵ einige Fälle der Entstehung der blauen Schwefelmodifikation an und nahm als Grund ein Schwefelmolekül S_8 analog Ozon O_3 an.

¹ *Z. anorg. Chem.* **1904**, 433.

² *Chem. News* **83**, 373.

³ *Lieb. Ann.* **108**, 20.

⁴ *Lieb. Ann.* **86**, 373.

⁵ *Chem. Centrbl.* **1901** II, 522.

Um die Frage zu entscheiden, ob beim Schmelzen von Sulfocyanalkalium Dissoziation stattfindet, würde im folgenden dieses in verschiedenen indifferenten Gasen bei Rotglut und höher erhitzt, um zu bewirken, daß der entstehende Schwefel leichter vom Cyanalkalium getrennt und nachgewiesen werden könnte. Auch durch Erhitzen unter vermindertem Drucke suchte ich diesem Ziele näher zu kommen. Endlich dehnte ich meine Studien auch auf Gase aus, die bei Rotglut auf Sulfocyanalkalium einwirken.

Erhitzen von Sulfocyanalkalium unter vermindertem Drucke.

Die Versuche wurden mit vollkommen reinem, zweimal aus 96%igen Alkohol umkristallisierten, im Vakuum bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Sulfocyanalkalium ausgeführt. Eine bestimmte Menge kam in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre A (Fig. 1) aus schwerschmelzbarem Glase, diese wurde dann

Fig. 1.

am anderen Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen, mit Asbestpapier umwickelt und in ein eisernes, einseitig geschlossenes Rohr gesteckt. An das offene Ende des letzteren war ein hohler, zylinderförmiger Metallkühler angelötet, um das Röhrenende abzukühlen und den Kautschukpfropfen zu schützen. Mittels einer Glasröhre mit kugelförmiger Erweiterung wurde die Verbindung des ganzen Apparates mit einer guten Luftpumpe vermittelt. Die beigegefügte Figur 1 zeigt die Einrichtung. Auf diese Weise war es möglich, die Glasröhre sogar während eines halbtägigen Glühens intakt zu erhalten. Zum Glühen diente ein kleiner ERLÉNMEYER'Scher Ofen. Die Operation wurde einmal bei einem Drucke von 150 mm während 5 Stunden, das zweite Mal bei einem Drucke von 60 mm während 4 Stunden durchgeführt. Der nach der Gleichung: $\text{KSCN} = \text{KCN} + \text{S}$

entstehende Schwefel sollte am Röhrenende, resp. in der kugelförmigen Erweiterung aufgefangen werden. Eine Ablagerung von Schwefel wurde im Verlaufe der Versuche erst bei Steigerung der Temperatur zur hellen Rotglut beobachtet, also bei einer Temperatur, die weit über jener liegt, bei welcher das schmelzende Schwefelcyankalium sich blau färbt. Nach beendeter Erhitzung wurden in beiden Fällen im ausgezogenen Röhrenende unwägbare Mengen eines weißlichen Sublimats und gelber Kügelchen beobachtet, welche Schwefel enthielten und in Schwefelkohlenstoff löslich waren. Der Rückstand enthielt neben unzersetztem Sulfocyankalium Spuren von Sulfid und Cyankalium.

Abgewogen: 1.002 g KCNS. Im Rückstande

Gefunden: 0.0208 g KCN

0.0246 g K_2S und

0.9273 g KCNS; es wurden mithin 7.46 % Sulfocyankalium zerlegt.

Ähnlich war der Vorgang im zweiten Falle.

Verwendet: 2 g KCNS. Nach dem Erhitzen im Rückstande gefunden 0.0091 g KCN, 0.0105 g K_2S und 1.960 g KCN, wurde also 2.0 % KCNS zerlegt.

Diese Beobachtungen führten zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Eine vollständige Dissoziation im Vakuum findet unter diesen Umständen nicht statt.

2. Die unbedeutende Menge des so gebildeten Kaliumsulfids und Schwefels kann auf Rechnung einer kleinen, nicht entfernten Sauerstoffmenge gesetzt werden nach der Gleichung:

3. Das gebildete Cyankalium dürfte darauf hindeuten, daß entweder eine geringe Dissoziation stattfand, oder daß das so gebildete Kohlenoxyd im später auszuführenden Sinne reagiert.

Erhitzung im Stickstoffstrom.

Reiner Stickstoff wurde nach TISHBORN¹ dargestellt und durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Chromsäure geleitet und im Gasometer gesammelt. Aus diesem wurde das Gas durch alkalische Pyrogallollösung geleitet, weiter mit Chlorcalcium und

¹ *Chem. News* 59, 171.

konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und endlich durch eine kurze, mit glühenden Kupferspiralen gefüllte Röhre geführt.

Die Röhre, in welcher das Sulfocyankalium geglüht wurde, war an einer Stelle etwas ausgezogen; beide Enden waren ein wenig erhöht, so daß auf das Sulfocyankalium das Gas in einer großen Fläche einwirken konnte. Die entweichenden Gase wurden durch Wasser und Kalilauge geleitet.

Nach halbstündiger Erhitzung zur hellen Rotglut im Stickstoffstrome wurde gleichfalls im Stickstoffstrome abkühlen gelassen. Außer der schneeweißen Schmelze enthielt die Röhre am nicht erhitzten Ende eine unbedeutende Menge von gelben aus Schwefel bestehenden Tropfen. Die Röhre wurde quantitativ ausgespült und die so erhaltene Lösung analysiert. Dieselbe enthielt Sulfocyankalium nebst Spuren von Kaliumcyanid. Aus 2 g KCNS resultierten 1.9732 g KCNS und 0.0184 g KCN. Es wurden demnach unbedeutende Mengen Schwefelcyankalium 1.35% im ersten, 2.62% im zweiten Versuche zersetzt.

Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, daß Stickstoff in der Rotglut auf Sulfocyankalium nicht einwirkt, es fand nur eine unbedeutende Dissoziation gemäß der Gleichung $\text{KCNS} = \text{KCN} + \text{S}$ statt.

Erhitzen im Kohlenoxydstrome.

Kohlenoxyd, durch Zersetzung von Ameisensäure durch Schwefelsäure gewonnen, wurde aus einem Gasometer durch Kalilauge und alkalische Pyrogalllösung gewaschen, und mittelst Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknet. Die Röhre wurde vorerst im vorderen Teile, wo das Kohlenoxyd eintrat, hierauf in der Mitte, wo das eingewogene Sulfocyankalium sich befand, erhitzt. Der letzte Teil der Röhre wurde überhaupt nicht erhitzt. Die Röhre wurde mit einem Aspirator mit Wasser, das mit reinem Paraffinöl überschichtet war, verbunden; nachdem die Luft durch Kohlenoxyd verdrängt war, wurde eine halbe Stunde lang zur intensiven Rotglut erhitzt.

5 g des untersuchten KCNS ergaben in der Schmelze 4.992 g KCNS und Spuren von KCN. Das entweichende Gas enthielt eine Schwefelverbindung. Dasselbe wurde mit Sauerstoff gemischt und die Mischung durch eine mit erhitztem Platinasbest gefüllte Röhre geleitet; die Verbrennungsprodukte wurden durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Der Inhalt der Waschflasche, als auch das zum Ausspülen der Röhre verwendete Wasser wurde auf Schwefelsäure geprüft. Es wurden 5.2 mg Baryumsulfat erhalten, entsprechend 0.7 mg Schwefel.

Aus der Anwesenheit einer gasförmigen Schwefelverbindung, wahrscheinlich COS, kann auf eine unbedeutende Dissoziation des Sulfocyankaliums geschlossen werden.

Erhitzung im Wasserstoffstrome.

Nach J. PLAYFAIR¹ resultiert beim Erhitzen von Sulfocyankalium im Wasserstoffstrome Cyankalium mit einer fast gleichen Menge von Kaliumsulfid.

CONBOY, HESLOP und SHORES² teilen mit, daß Wasserstoff in der Hitze auf Sulfocyankalium nach der Gleichung

einwirkt und daß auf diese Weise ca. 70 % Kaliumcyanid resultieren. Dabei reagiert auch, wie SANDMANN³ beobachtete, der Schwefelwasserstoff auf Cyankalium:

In den gasförmigen Produkten wurde auch Ammoniak aufgefunden, dessen Bildung durch Verwendung feuchten Sulfocyankaliums verursacht wurde.

Zu den folgenden Versuchen wurde trockenes Sulfocyankalium verwendet. Das Wasserstoffgas wurde durch Chromschwefelsäure, hierauf durch alkalische Kupferlösung gereinigt, dann über glühende Kupferspiralen geleitet und endlich durch Calciumchlorid und hierauf durch Schwefelsäure getrocknet. Später wurde das Gas durch Alkalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und Überleiten über metallisches Natrium, das sich in einer kurzen, schwach bis zur Hydridbildung erhitzten Röhre befand, gereinigt. Es wurde bei lichter Rotglut über eine Schicht von Sulfocyankalium während 3 Stunden geleitet. Die flüchtigen Produkte wurden in konzentrierter Natronlauge aufgefangen. Nach stattgefundener Abkühlung im Wasserstoffstrome wurde der lichtrote Rückstand analysiert und die in der Lauge absorbierten Produkte bestimmt. Der Rückstand war ein Gemisch von Cyankalium und Kaliumsulfid. Unter den flüchtigen Produkten wurden Schwefel- und Cyanwasserstoff, aber kein Ammoniak nachgewiesen.

¹ J. Soc. Chem. Ind. 11, 16.

² J. Soc. Chem. Ind. 20, 320—322; vergl. Chem. Centrbl. 1901 I, 1278.

³ J. Soc. Chem. Ind. 20, 820; vergl. Chem. Centrbl. 1902 II, 18.

Verwendet wurden 1.3824 g KCNS.

Im Rückstande waren 0.582 g K_2S und 0.455 g KCN.

An gasförmigen Produkten wurde bestimmt:

0.3675 g H_2S und 0.1951 g HCN.

Ein ähnliches Resultat ergab ein zweiter Versuch:

Verwendet 1.501 g KCNS; im Rückstande gefunden 0.5026 g KCN und 0.4524 g K_2S ; in dem gasförmigen Produkten: 0.3961 g H_2S und 0.2181 g HCN.

In den Schmelzen waren Cyankalium und Kaliumsulfid im Molekularverhältnis 2:1 enthalten, in den gasförmigen Produkten ist das Verhältnis von Schwefelwasserstoff zum Cyanwasserstoff 3:2, woraus die Reaktionsgleichung sich ergibt:

Von Interesse ist, daß nach A. W. HOFFMANN bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Rhodanwasserstoffsäure ähnliche Produkte entstehen

Einwirkung von Wasserdampf auf Sulfocyankalium bei höherer Temperatur.

Vorläufige Versuche in Röhren von schwerschmelzbarem Glase, die jedoch durch den über 400° erhitzten Wasserdampf durchwegs zersprangen, ergaben, daß Sulfocyankalium durch Wasserdampf völlig zersetzt wird, und flüchtige Produkte resultieren, unter denen Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak konstatiert werden konnten. Der nichtflüchtige Rückstand enthielt Kaliumsulfid und Kaliumkarbonat. Während der Arbeit konnte beobachtet werden, wie die Schmelze eine Weile sich blau färbt, nach und nach dunkler und endlich dunkelbraun wurde. Nach der Abkühlung ist die Reaktionsmasse rot.

Für die weiteren Versuche wurde ein eigens dazu konstruierter Apparat verwendet.

In einem Autoklav wurde Wasser unter einem Druck von zwei Atmosphären zum Kochen erhitzt, der Dampf wurde durch den kupfernen, zur Rotglut erhitzten Vorwärmer (a) geleitet; dann durch die gebogene Porzellanröhre (b)¹ auf einen kleinen Porzellantiegel (c),

¹ Die Verbindung des Metallrohres (a) mit dem Porzellanrohre (b) wurde durch eine über die zusammenstoßenden Enden geschobene anliegende Messinghülse und die Abdichtung durch umwickeltes mit Wasser benetztes Asbestpapier erzielt.

der in einem größeren Tontiegel auf einer Schicht ausgeglühten reinen Sandes stand. Der Porzellantiegel war mit einer durchbohrten Glimmerscheibe (*d*) bedeckt, der große Tontiegel mit einer größeren (*e*), die in den Tiegel mit Gips derart gedichtet war, daß eine unbedeckte runde Öffnung zur Beobachtung der stattfindenden Reaktion übrig blieb. Endlich war der Tontiegel mit dem Hauptdeckel (*f*) versehen. Gegenüber der Eintrittsöffnung des Dampfrohres befand sich eine Öffnung zum Einsatz der Porzellanröhre (*g*).

Fig. 2.

Die Dichtung der beiden Porzellanröhren in der Tiegelfwand geschah durch Gips. Die flüchtigen Produkte gelangten durch einen kurzen LIEBIGSchen Kühler (*h*) in Absorptionsgefäße, von denen nur das erste VOLHARDSche in der Abbildung gezeichnet ist.

Beim ersten Versuch wurden in den Porzellantiegel 3.4166 g Sulfocyanalkalium abgewogen, der ganze Apparat zusammengestellt und alle Teile, durch welche der Dampf geleitet werden sollte, erwärmt; der Tontiegel wurde durch einen Revolverbrenner erhitzt. Sobald das geschmolzene Sulfocyanid die blaue Färbung annahm, wurde der stark überhitzte Dampf eingelassen. Während der erfolgten Zersetzung entwickelten sich Gase und die Schmelze färbte sich fast schwarz; die Erhitzung dauerte etwa 40 Minuten.

Die Reaktionsmasse enthielt 0.9681 g K_2S und 1.2155 g K_2CO_3 . Das Molekularverhältnis dieser so gebildeten Stoffe war 1:1.

Im zweiten Falle wurden 7.5502 g KCNS verwendet und die flüchtigen Produkte in konzentrierter Kalilauge und wässriger Schwefelsäure aufgefangen. Der feste Rückstand enthielt 2.6801 g K_2CO_3 und 2.132 g K_2S . Im Destillat wurden gefunden: 2.5605 g CO_2 , 1.9766 g H_2S und 1.3107 g NH_3 .

Das Verhältnis zwischen K_2S und K_2CO_3 erwies sich wie im ersten Falle, im Destillat näherte sich das Molekularverhältnis $NH_3 : CO_2 : H_2S = 4 : 3 : 3$.

Hieraus folgt nachfolgender Verlauf der Reaktion:

Diese Versuche erklären die schon früher bemerkte Zersetzung von feuchtem¹ Sulfocyankalium und die Bildung von alkalischem Sulfide bei der Schmelzung.

Sodann wurde eine Reihe weiterer Versuche über den Einfluß von Wasser unter Druck auf Sulfocyankalium ausgeführt. Einerseits wurde versucht, festzustellen, wie sich $1/10$ n. KCNS-Lösung unter Druck verhält, andererseits wurde eine größere Menge von Sulfocyankalium mit einigen Tropfen Wasser in einer geschlossenen Röhre im Bombenofen erhitzt. Eine $1/10$ n. Sulfocyankaliumlösung wurde beim fünfstündigen Erhitzen in einem geschlossenen Glasrohr auf 170° — 180° C nicht im geringsten zersetzt, ebenso auch zeigte eine Lösung, deren 1 ccm 24.8 mg jener Verbindung enthielt auf 180 — 190° C nach fünfstündigem Erhitzen keinerlei Zersetzung.

Die Versuche, die Erhitzung über 200° zu steigern, mißlangen, da jedesmal die Glasröhren während des Versuches zertrümmert wurden.

Beim Erhitzen in einem geschlossenen Rohre von 2 g 100 %igen Sulfocyankalium mit $1/2$ ccm Wasser sechs Stunden auf 200° wurde nach erfolgter Abkühlung beim Öffnen der Röhre ein unbedeutender Druck bemerkt. Gefunden waren Sulfid, Ammoniak neben überschüssigem Sulfocyankalium.

Es wurden gefunden: 0.0182 g K_2S , 0.0095 g $(NH_4)_2S$ und 1.9733 g KCNS.

Die Zersetzung erlitt nur eine unbedeutende Menge (1,34 %) des Sulfocyankaliums und dies wahrscheinlich nach der Gleichung

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Sulfocyankalium.

Schwefelwasserstoff wurde aus Antimonglanz mittelst Salzsäure hergestellt. Das sich entwickelnde Gas wurde durch einen Kühler,

¹ Z. anorg. Chem. 42 (1904), 434.

durch eine mit Schwefelnatrium beschickte Waschflasche, hierauf durch eine lange, mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre und endlich durch eine in einen Verbrennungsofen gelegte Röhre aus schwer-schmelzbarem Glase geleitet. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden in konzentrierter Natronlauge aufgefangen. Erhitzt wurde nur die Stelle, wo sich das Sulfocyankalium befand und, der Teil der Röhre vor demselben. Der Rückstand nach dem Erhitzen war in der Hitze dunkelbraun, nach dem Erkalten rot; in dem kühlen Röhrenteil war ein gelber Anflug von Schwefel zu beobachten, in den Waschflaschen wurde Cyanwasserstoff aufgefunden.

In einem Falle wurden: 1.7275 g KCNS verwendet; die Erhitzung dauerte bei heller Rotglut fast 4 Stunden. Der Rückstand erhielt 0.9706 g K_2S und Spuren von KCNS. In den Waschflaschen waren 0.4722 g HCN.

Ein zweites Mal wurden 0.2159 g KCNS verwendet; die Erhitzung dauerte in Rotglut etwa 1 Stunde. Der Rest enthielt 0.081 g K_2S und 0.0719 g KCNS. In der Absorptionsflüssigkeit wurde 0.0417 g HCN gefunden.

Das im Reste gefundene Kaliumsulfid und der im Destillat enthaltene Cyanwasserstoff waren im Molekularverhältnis 1 : 2.

Die Reaktion verläuft mithin folgendermaßen:

Es ist jedoch auch möglich, daß die Reaktion in zwei Phasen verläuft: nämlich

Schmelzung von Sulfocyankalium im Kohlendioxydstrome.

Eine abgewogene Menge von Sulfocyankalium wurde im Porzellanschiffchen zu gelinder Rotglut im trockenen Kohlendioxydstrome erhitzt.

Nach $\frac{1}{2}$ stündiger Erhitzung war die Schmelze nach dem Abkühlen reinweiß und enthielt neben überschüssigem Sulfocyankalium Kaliumcyanat; im kalten Ende des Rohres war eine geringe Menge gelber Schwefeltropfen.

Verwendet: 1.1575 g KCNS; in dem Rückstande wurden gefunden 1.0916 g KCNS und 0.0405 g KCNO; der Zersetzung verfielen mithin 5.7% KCNS.

In einem zweiten Falle resultierte eine Schmelze mit 96.53% KCNS und 3.40% KCNO.

¹ SANDMANN, *J. Soc. Chem. Ind.* 20, 120; vergl. *Chem. Centrbl.* 1900 II, 18.

Das Kaliumcyanat konnte auf zweierlei Weise entstehen:

a) entweder durch teilweise Dissoziation, wobei das Cyankalium mit Kohlendioxyd unter Bildung von Kaliumcyanat und Kohlenoxyd reagierte:¹

b) oder es fand blofs die folgende Reaktion statt:

In den nachfolgenden Versuchen wurden auch die flüchtigen Produkte berücksichtigt.

0.7171 g KCNS wurden 1 Stunde hindurch im Kohlendioxydstrome erhitzt, das Gas aufgefangen und nach Entfernung des überschüssigen Kohlendioxyds das gebildete Kohlendioxyd mit saurer Kupferchlorürlösung absorbiert.

Die Schmelze enthielt: 0.6182 g KCNS und 0.0685 g KCNO. Absorbiert wurden 19 cem Kohlenoxyd bei 22.5° und 748 mm Barometerstand, was einem Quantum von 20.9 mg CO entspricht.

Die Molekularmengen des resultierenden Kaliumcyanats und Kohlenoxyds sind annähernd proportional. In einem analog ausgeführten Versuch wurde nur die Stelle, wo das Sulfocyankalium sich befand, erhitzt, und dies aus dem Grunde, um die Zersetzung des Karbonylsulfids in Kohlenoxyd und Schwefel zu verhüten. Die Erhitzung in heller Rotglut dauerte etwa 2 Stunden.

Verwendet: 0.4729 g KCNS. Das Karbonylsulfid wurde nach Entfernung des überschüssigen Kohlendioxyds im KLASONSchen Absorptionsmittel² absorbiert und wurden 100.7 cem COS beim Barometerstande von 748 mm und 22.5° gefunden, entsprechend 0.2393 g COS.

Die Reaktionsschmelze enthielt: 0.0295 g Schwefel

das erhaltene COS enthielt: 0.1276 g Schwefel

Im ganzen 0.1571 g Schwefel

Das in Verwendung gekommene

Sulfocyankalium enthielt: 0.1559 g Schwefel

Differenz: 0.0012 g Schwefel

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Sulfocyankalium.

Die Versuche wurden wie bei Anwendung von Kohlendioxyd ausgeführt. Die Erhitzung fand bei heller Rotglut statt. Die

¹ EILOART, *Chem. Centrbl.* 1886, 770.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 1882, 79.

flüchtigen Produkte wurden in eine VOLHARDSche Waschflasche geleitet.

Beim ersten Versuche wurden 0.3958 g KCNS verwendet. Die Erhitzung dauerte 1 Stunde.

Das Sulfoeyankalium schmolz kurze Zeit hindurch mit blauer Farbe, färbt sich hierauf dunkelbraun und wurde endlich wieder hell. Die Reaktionsmasse wurde im Schwefeldioxydstrome erkalten gelassen. Dieselbe ist reinweiß. Am kühlen Ende des Glasrohres war ein mächtiger Anflug von Schwefel. Das Reaktionsprodukt ist reines Kaliumsulfat. Gewonnen wurden 0.3528 g K_2SO_4 .

Bei einem weiteren Versuche wurden 10 g KCNS verwendet und nur kürzere Zeit (etwa eine $\frac{1}{2}$ Stunde) geglüht, so daß der Rückstand braungefärbt blieb; derselbe enthielt Kaliumsulfid und geringere Mengen an Kaliumsulfat und Sulfoeyankalium.

Hieraus folgt, daß die Reaktion in wenigstens zwei Stufen verläuft. In der ersten entsteht Kaliumsulfid neben Schwefel, in der zweiten reagiert das Kaliumsulfid mit dem Schwefeldioxyd nach den Gleichungen:

Hiernach muß es möglich sein, durch Bestimmung des freien Stickstoffes das Maß der Zersetzung nach der ersten Gleichung zu bestimmen. Die zweite Gleichung ist direkt zu beweisen.

4.03 g Sulfoeyankalium wurden eine $\frac{1}{2}$ Stunde im Schwefeldioxydstrome geglüht und die gebildeten Gase in einem mit konzentrierter Salzlösung gefüllten Gasometer gesammelt. Die Menge des Gases betrug 794.5 ccm bei 750 mm Druck und 22°. Aus 50 ccm wurde vorerst mittels Kalilauge, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd entfernt, und der Rest mit salzsaurem Kuprochlorid behandelt; es erfolgte jedoch keine Absorption. Der Rest von 28.8 ccm bestand aus Stickstoff. Durch Umrechnung auf die ursprüngliche Gasmenge resultierten 492.8 ccm. Im festen Rückstande war nur eine kleine Menge von unzersetztem KCNS, dessen Stickstoffmenge nach der KJELDAHLschen Methode bestimmt wurde.

Die ursprüngliche Sulfoeyankaliummenge enthielt: 0.577 g N.

Im Gasform gefunden:	0.553 g N	} 0.5784 g N.
Im unzersetzten KCNS:	0.0254 g N	
Differenz:		+ 0.0084 g N.

Um auch die zweite Stufe der Reaktion zu beweisen, wurde eine abgewogene Menge wasserfreien Natriumsulfids im Porzellanschiffchen in einem raschen Schwefeldioxydstrome zum Rotglühen erhitzt. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen und Abkühlung im Schwefel-

dioxydstrome resultierte als Rückstand eine weiße Masse und als Sublimat Schwefel.

Verwendet wurden: 0.4358 g Na_2S
Die Schmelze enthielt: 0.4470 g SO_2
0.3465 g Na_2O

welches Verhältnis der Zusammensetzung von Natriumsulfat entspricht.

Die Reaktion verlief mithin in der oben angedeuteten Weise (2. Stufe).

In der Literatur findet sich nur die umgekehrte Reaktion angeführt: Erhitzt man nämlich das Sulfat mit überschüssigem Schwefel, entweicht SO_2 und bildet sich Sulfid.

SESTINI¹ beobachtete diese Reaktion beim Erhitzen von Calciumsulfat mit Schwefel bei 450° und VIOL² verwies darauf, daß die Reaktion allgemeinerer Natur sei; es gelte die schematische Gleichung:

und zwar für die Sulfate der Metalle Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Cd, Pb, Bi, Cu, Sb und Hg.

Doch hatte schon vorher STOLBA³ gefunden, daß durch Schmelzung von wasserfreiem Eisensulfat mit Schwefel reines Eisensulfid dargestellt werden kann.

Es gilt demnach die Gleichung:

je nachdem Schwefel oder Schwefeldioxyd im Überschusse vorhanden ist.

Durch diese umkehrbare Reaktion finden die UHLschen⁴ Versuche über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle bei Rotglut eine Erklärung. Es entstanden Sulfide, eventuell aber auch Sulfate. Die Reaktion dürfte wohl auch hier in zwei Phasen verlaufen, vorerst bildet sich das Sulfid und hierauf entstand aus dem Sulfid durch überschüssiges Schwefeldioxyd das betreffende Sulfat.

¹ *Bull. soc. chim. Paris* (N. S.) 24. 490.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10 a, 293; *Chem. Centrbl.* 1877, 273.

³ *Journ. prakt. Chem.* 99, 54.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 II, 2151.

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1906.