

Die analysirten Salze haben sich dabei sehr verschieden verhalten. Das essigsäure Zink hinterliess einen weissen Trockenrückstand, der sich beim Glühen nicht schwärzte; die Essigsäure entweicht bereits während des Abrauchens der Salpetersäure. Bei den Salzen der Milchsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Schleimsäure wird ein gelber bis brauner Trockenrückstand erhalten, der sich beim Glühen schwärzt und sich endlich leicht weiss brennt. Der Trockenrückstand des Benzoats ist citronengelb, verflüssigt sich über freier Flamme, und verwandelt sich nach kurzer Zeit unter Verpuffung in eine schwarze, theerartige Masse, welche zuletzt weiss wird; das Verpuffen, welches selbstverständlich mit einem Verlust an Substanz verbunden ist, lässt sich nur dadurch vermeiden, dass man den geschmolzenen Rückstand über kleiner Flamme so lange erhitzt, bis er wieder fest geworden ist. Das hippursäure Salz verpufft nicht; es wird über freier Flamme sogleich schwarz und theerartig und nur nach langer Zeit (etwa 2 Stunden) weiss.

Versuche, bei welchen Schwefelsäure statt Salpetersäure verwendet wurde, gaben um einige Procent zu hohe Werthe, offenbar deshalb, weil die Schwefelsäure beim Glühen aus dem Zinksalz nicht so vollständig ausgetrieben wird wie die Salpetersäure.

Ueber das Verhalten stickstoffhaltiger organischer Körper gegen Mehrfach-Schwefelkalium bei höherer Temperatur.

Von

Heinrich Aufschläger.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.)

Erdmann und Marchand haben im Jahre 1842 gefunden, dass sich beim Ueberleiten von Stickstoff (aus Luft) über ein glühendes Gemenge von unreinem (Kaliumsulfat enthaltendem) Kaliumcarbonat mit Zuckerkohle Spuren von Rhodankalium bilden.¹⁾

Es schien mir von Interesse, die Versuche von Erdmann und Marchand zu wiederholen und weiter zu untersuchen, ob sich die Ausbeute an der Rhodanverbindung nicht beträchtlich grösser gestalten

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie **26**, 414. Gmelin-Kraut, Lehrbuch der Chemie Bd. 4, S. 302.

würde, wenn man statt des wenig reactionsfähigen freien Stickstoffs seine Verbindungen, statt des unreinen kohlen sauren Kalis aber Mehrfach-Schwefelkalium zur Anwendung brächte.

Rhodanbildung aus freiem Stickstoff (Versuch von Erdmann und Marchand). Eine schwer schmelzbare Glasröhre wurde mit einem Gemenge von 5 Theilen Weinsteinkohle und einem Theile Kaliumsulfat beschickt und im Gasofen auf Rothgluth erhitzt. Hierauf liess man circa 8 Liter Luft, deren Sauerstoff durch eine glühende Kupferspirale absorbirt wurde, darüber streichen. Die Luft wurde mittelst Schwefelsäure und Chlorcalciums getrocknet und von den sie begleitenden Ammoniak-Spuren befreit.

Der Versuch wurde dreimal angestellt; beim dritten Versuche wurde dem Gemenge überdies noch Mehrfach-Schwefelkalium beigegeben. Den Nachweis des gebildeten Rhodankaliums führte man in der unten angegebenen Weise.

Beim ersten und dritten Versuche konnte eine Spur von Rhodan nachgewiesen werden, beim zweiten versagte die Reaction.

Rhodanbildung aus Stickstoffverbindungen. Erhitzt man eine stickstoffhaltige organische Substanz mit beiläufig der doppelten Menge von Mehrfach-Schwefelkalium im Kugelhörchen oder Porzellantiegel zur Rothgluth, so bildet sich Rhodankalium in weit erheblicherer Menge als wie beim Versuch von Erdmann und Marchand. Ist die Substanz sehr flüchtig, so leitet man zweckmässig den Dampf derselben, respective den ihrer Zersetzungsproducte, über zur schwachen Rothgluth erhitztes, in einer schwer schmelzbaren Glasröhre befindliches Mehrfach-Schwefelkalium.¹⁾

Nachweis des gebildeten Rhodankaliums. Man lässt das Reactionsgemisch erkalten, löst in Wasser, filtrirt und fällt die löslichen Sulfide mit einer Lösung von Zinksulfat unter Zusatz von etwas Natronlauge vollkommen aus. Im Filtrate vom Schwefelzink lässt sich das Rhodan durch Eisenchloridlösung nicht direct nachweisen, da schwefligsaure Salze sich damit ebenfalls blutroth färben. Man versetzt daher die Lösung mit Kupfersulfat. Meist erhält man schon ohne Zusatz

¹⁾ Das zur Reaction zu verwendende Schwefelkalium stellte man sich immer möglichst frisch durch Zusammenschmelzen von 2 Theilen Kaliumcarbonat und 1 Theil Stängenschwefel in einem hessischen Tiegel dar.

eines Reductionsmittels sofort oder nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag von Kupferrhodanür. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und zur Prüfung auf dem Filter mit verdünnter Eisenchloridlösung übergossen, welche eine tief purpurrothe Lösung, die beim Erhitzen ihre Farbe nicht verändert, liefern muss.

In den folgenden Zusammenstellungen sind die Körper angeführt, welche in der beschriebenen Weise behandelt, die Rhodanreaction gaben.

A. Verbindungen, welche im einseitig geschlossenen Röhrchen oder im Tiegel mit Schwefelkalium erhitzt wurden:

I. Körper der Fettreihe:¹⁾

Ammoniumsalze:

Ammoniumoxalat.

Basen:

Salzsaures Trimethylamin, salzsaures Aethylamin, Guanidincarbonat, saures schwefelsaures Methylbiguanid.

Säureamide:

Acetamid, Harnstoff, Biuret, Sulfoharnstoff, Allylthioharnstoff (Thiosinamin), Harnsäure, Oxamid, Asparagin.

Säurenitrile (Cyanide):

Dicyandiamidinsulfat, Melamin, Melam, Melem.

II. Körper der aromatischen Reihe:

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe:

Dinitrobenzol, Nitrotoluol, Nitronaphtalin.

Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe:

Anilinnitrat, Anilinsulfat, Nitroanilin, salzsaures Triphenylguanidin, Guanylphenylthioharnstoff, Phenylharnstoff, salzsaures Phenylbiguanid, Sulfocarbanilid, Naphtylamin.

Phenole:

Orthonitrophenol, Pikrinsäure, Victoriagelb, Martiusgelb.

Alkohole:

Malachitgrün.

Säuren und deren Derivate:

Benzamid, Orthonitrozimmtsäure, Nitrosalicylsäure.

¹⁾ Gruppierung nach Beilstein's Handbuch.

Alkaloide:

Cinchonin, Strychnin, Brucin, Theobromin, Kaffein, Kaffein-pikrat.

Basen:

Salzsaures Phenylhydrazin.

Azoderivate:

Azobenzol.

Diazoamidoderivate:

Diazoamidobenzol.

Albuminate:

Eieralbumin, Blutfibrin aus Rinderblut, Keratin (Hornspäne),
Pepton (Kemmerich).

Ausserdem noch:

Blutkohle.

B. Verbindungen, welche nach dem Ueberleiten ihrer Dämpfe, respective derjenigen ihrer Zersetzungsproducte, über glühendes Schwefelkalium die Rhodanreaction ergaben:

Ammoniumsalze:

Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumcarbonat (käu-liches).

Basen:

Trimethylamin.

Säurenitrile (Cyanide):

Propionitril, Benzonitril.

Amidoderivate:

Parasulfanilsäure.

Säurederivate:

Saccharin.

Aldehyde:

Amarin.

Endlich zog man auch einige anorganische Körper in den Kreis der Untersuchung. Man mengte dieselben mit Schwefelkalium und Kaliumcarbonat, respective verkohltem Weinstein, und verfuhr wie früher.

Es wurden geprüft und gaben die Rhodanreaction:

Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Kaliumnitrat ¹⁾.

Beim Ueberleiten eines Gemisches von salpetriger Säure (N_2O_3) und Kohlendioxyd über rothglühendes Schwefelkalium wurde ebenfalls Rhodankalium gebildet.

Da eine so grosse Zahl von stickstoffhaltigen Verbindungen die eingangs geschilderte Rhodanbildung zeigt, so lässt sich diese Ueberführung des Stickstoffs in Rhodan als eine allgemeine Reaction stickstoffhaltiger Körper auffassen.

Zum Schlusse seien einige quantitative Versuche angeführt, welche zeigen, dass die Ausbeute an Rhodan unter Umständen eine verhältnissmässig nicht unerhebliche ist.

Je 2 g Harnstoff wurden mit frisch bereitetem Schwefelkalium (circa 4 g) im Tiegel zur Rothgluth erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde wie oben erwähnt, behandelt, das gebildete Kupferrhodanür als Kupfersulfür gewogen. Theoretisch müssten, vorausgesetzt, dass sämtlicher Kohlenstoff in Rhodan umgewandelt werden würde, aus 2 g Harnstoff 3,24 g Rhodankalium gebildet werden.

Man erhielt in vier Versuchen:

0,187 g Cu_2S	entsprechend	0,229 g KCNS,
0,253 « «	«	0,310 « «
0,194 « «	«	0,239 « «
0,272 « «	«	0,333 « «

Es wurden daher rund 10 % der theoretisch möglichen Menge an Rhodankalium gebildet.

Ueber das Vorkommen von Jod im Wasser.

Von

Prof. Dr. **M. T. Lecco.**

Neben den jodhaltigen Kochsalzwassern werden gewöhnlich nur die Meerwasser als Gewässer erwähnt, welche Jod enthalten. Ueber das Vorkommen von Jod in anderen Gewässern findet man dagegen in der Litteratur Angaben, die oft nicht unter einander übereinstimmen. In

¹⁾ Behufs Vermeidung von Explosionen muss selbstverständlich ein sehr grosser Ueberschuss von Kaliumsulfid und Carbonat genommen werden.