

33—38 reicht, während der grüne Streifen sich von 54—58 erstreckt. (Siehe Fig. III auf Tafel I.)

Eine weitere Veränderung des Spectrums tritt nun nicht mehr ein. Wurde das Reactionsproduct, als die Lösung die vorstehenden optischen Eigenschaften zeigte, maassanalytisch bestimmt*), so ergaben die Resultate, dass sich Uransubchlorür Ur_4Cl_3 gebildet hatte; man muss demnach das oben beschriebene Absorptionsspectrum als das dieser Verbindung eigene ansehen.

Behufs Feststellung einer Methode zur directen Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten der Alkalien haben M. Hönig und E. Zatzek**) zunächst das Verhalten obiger Schwefelverbindungen gegen Kaliumpermanganat studirt.

Die gewonnenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. Die Hyposulfite der Alkalien***) werden in saurer Lösung durch übermangansaures Kali, sowohl in der Kälte, als auch in der Siedhitze, nur unvollkommen oxydirt und zwar um so unvollständiger, je grösser die Menge der freien Säure ist. Die neben der Schwefelsäure bei der Oxydation auftretende sauerstoffärmere Säure des Schwefels ist nach der Ansicht der Verfasser Unterschwefelsäure, da nur dieser allein die Eigenschaft zukommt, von Chamäleonlösung selbst in der Siedhitze nicht verändert und nur von den freien Halogenen in Schwefelsäure übergeführt zu werden.

In neutraler Lösung†) schreitet die Oxydation weiter vor wie in saurer, ist aber gleichfalls keine vollständige.††)

In alkalischer Lösung dagegen werden die Hyposulfite der Alkalien bereits in der Kälte vollständig in Sulfate übergeführt; und zwar sind,

*) a. a. O.

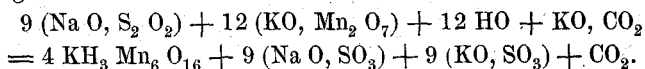
**) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften 4, 738; von den Verfassern eingesandt.

***) Vergl. hierzu L. Péan de Saint-Gilles, Ann. chim. phys. [3] 55, 374. — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften von Herm. Kopp und H. Will, 1858, p. 583.

†) Vergl. hierzu G. Brügelmann, Heft 1 dieses Jahrgangs p. 24.

††) Aus der Originalabhandlung von Hönig und Zatzek geht nicht hervor, ob sie diese Einwirkung in der Kälte oder in der Siedhitze vor sich gehen liessen. Wahrscheinlich versuchten sie in neutraler Lösung nur bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Chamäleonlösung zu oxydiren, und ist es wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass Brügelmann, welcher bei Siedhitze oxydirte, zu einem abweichenden Resultate gelangte. Hz.

unabhängig von der Concentration der angewandten Chamäleonlösung, auf einen Theil unterschwefligsaures Natron ($\text{Na O, S}_2 \text{ O}_2 + 5 \text{ aq.}$) 1,6366 Gewichtstheile übermangansaures Kali erforderlich. Die Zusammensetzung des bei der Reaction sich bildenden Niederschlags drücken die Verfasser durch die Formel $\text{K H}_3 \text{ Mn}_6 \text{ O}_{16}$ aus und stellen folgende Zersetzungs-gleichung auf:



Nach der Gleichung würde zur Oxydation 1 Theil unterschwefligsaures Natron ($\text{Na O, S}_2 \text{ O}_2 + 5 \text{ aq.}$) 1,7 Gewichtstheile übermangansaures Kali erfordern.

2. Die Sulfito der Alkalien werden nicht in der sauren, wohl aber in der neutralen wie in der alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständig oxydirt. Die Menge des zur Oxydation erforderlichen übermangansauren Kalis ist abhängig von der Concentration der Chamäleonlösung und zwar wird um so weniger von derselben verbraucht, je verdünnter dieselbe ist.

3. Bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf die Mono- und Polysulfide der Alkalien in der Kälte bilden sich Schwefelsäure, Trithion-säure und Schwefel; in der Kochhitze dagegen wird so gut wie aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt.

Auf obige Resultate gestützt, schlagen die Verfasser*) zur directen Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten der Alkalien folgendes Verfahren vor:**)

Die zu untersuchende Substanz wird in ein etwa 300 cc fassendes Kölbchen gebracht, welches mit einem zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist; durch die eine Bohrung führt ein mit einem Hahn versehenes Trichterrohr bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch die andere Bohrung steht dieses der Reihe nach mit folgenden Apparaten luftdicht in Verbindung:

1. Mit einem eine verdünnte und schwach angesäuerte Chamäleonlösung enthaltenden Liebig'schen Kugelapparat;
2. mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre;

*) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften 4, 733; von den Verfassern eingesandt.

**) Vergl. auch R. Fresenius, diese Zeitschrift 10, 75 und Egidio Polacci, diese Zeitschrift 17, 220.

3. mit einem mit Kalilauge (spec. Gew. 1,27) beschickten, vorher gewogenen Liebig'schen Kugelapparat;
4. mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre.

Nachdem die einzelnen Theile des Apparates zusammengefügt sind, und man sich in bekannter Weise von dem luftdichten Verschluss überzeugt hat, lässt man durch das Trichterrohr eine Chamäleonlösung*) unter vorsichtigem Umschwenken so lange einfließen, bis die Lösung bleibend dunkelroth gefärbt erscheint. Hierauf wird die zur Zersetzung des Carbonates nothwendige Säure — man wendet verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc., niemals aber Salzsäure an — eingeführt, der Hahn des Trichterrohres geschlossen und unter anfänglich sehr gelindem Erwärmen, das man allmählich bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit steigert, die Zersetzung des kohlen-sauren Salzes und die Austreibung der Kohlensäure beendet. Man unterbricht nun das Erhitzen, öffnet den Hahn des Trichterrohres, setzt dieses mit einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche in Verbindung und saugt $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde Luft durch den Apparat. Die Gewichtszunahme des mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugelapparates gibt direct die Menge der Kohlensäure an.

Das Einschalten des mit Chamäleonlösung gefüllten Liebig'schen Kugelapparates hat den Zweck, etwa sich bildende schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Von den angeführten Beleganalysen greife ich folgende heraus:

Aus einem Gemisch von 0,2550 g kohlen-saurem Natron, 0,0940 g Schwefelkalium, 0,1380 g schweflig-saurem Natron und 0,1040 g unterschweiflig-saurem Natron, welches mit 0,5080 g übermangansau-rem Kali versetzt wurde, resultirte bei der Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure 0,1054 g Kohlensäure, entsprechend 41,33 %; berechnet 41,51 %.

Dass dieses Verfahren auch bei Gemengen der analogen Verbindungen der alkalischen Erden gute Resultate ergibt, zeigt nachstehender Beleg:

0,3614 g kohlen-saurer Kalk, 0,4270 g schweflig-saurer Baryt und 0,4260 g unterschweiflig-saurer Baryt, mit 0,5050 g übermangansau-rem Kali versetzt, lieferten mit verdünnter Salpetersäure 0,1581 g Kohlen-säure, entsprechend 43,75 %; berechnet 44,00 %.

Mit Hilfe dieser Methode lässt sich neben der Kohlensäure die Gesamtmenge des Schwefels, welche in den dem Carbonate beigemengten

*) 5 g im Liter enthaltend.

Schwefelverbindungen enthalten ist, in ein und derselben Portion bestimmen. Zu dem Ende wird nach der Bestimmung der Kohlensäure der Inhalt des Zersetzungskölbchens und des mit übermangansaurem Kali gefüllten Absorptionsapparates in ein Becherglas gespült, durch Zufügen von Salzsäure und Erwärmen das überschüssige übermangansaure Kali zerstört, gleichzeitig der entstandene Niederschlag gelöst und schliesslich nach dem Wegkochen des Chlors die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. Selbstverständlich darf man in einem solchen Fall zur Zersetzung des kohlensauren Salzes bloss Salpetersäure oder Essigsäure anwenden.

Eine Reaction auf Schwefelwasserstoff gründet H. Caro auf die Bildung von Methylenblau; Emil Fischer*), welcher die Resultate Caro's mittheilt, bestätigt dieselben gleichzeitig.

Versetzt man eine saure Lösung von Para-Amidodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht bekanntlich Methylenblau.

Zur Ausführung der Reaction versetzt man nun, wenn es sich um den Nachweis von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung handelt, dieselbe zunächst mit ungefähr $\frac{1}{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin hinzu und sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit rein blau.

Der Zusatz der vielen Salzsäure hat den Zweck, die Bildung des rothen Farbstoffs zu verhindern, der entsteht, wenn Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin in neutraler oder schwach saurer Lösung einwirkt. Die Empfindlichkeit der Reaction im Vergleich mit anderen gebräuchlichen Reactionen ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1. 1 l Wasser, welches 0,00009 g Schwefelwasserstoff enthielt, wurde mit 20 cc rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19), einigen Körnchen schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin (etwa 5 mg) und 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einigen Minuten begann die Farbstoffbildung und erreichte nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde das Maximum. Die Flüssigkeit hatte dann eine starke, rein blaue Farbe angenommen und behielt dieselbe tagelang.

Dieselbe Menge Wasser, eben so viel Schwefelwasserstoff enthaltend, zeigt, ohne Zufügen von Salzsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 16, 2234.