

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 11.

Bestimmung des Schwefels im Eisen und in den von Salz- und Schwefelsäure zersetzbaren Schwefelmetallen.

Von

Prof. Dr. L. L. de Koninck.

Im Jahre 1870 habe ich (Rev. univ. 28 S. 406) ein, von Herrn Ed. Dietz und mir erfundenes Verfahren veröffentlicht, welches zur Bestimmung des von Roh- und Guss-eisen unter Einwirkung von Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoffs dienen sollte.

Das Verfahren, welches ich seither, als allen anderen überlegen, empfohlen habe, ist meines Wissens niemals in deutschen Zeitschriften veröffentlicht worden. Es besteht darin, dass der entwickelte Schwefelwasserstoff, durch drei kleine, 2 proc. Silbernitratlösung haltende Waschflaschen geleitet, einen Niederschlag von Schwefelsilber erzeugt, welcher abfiltrirt und mit Bromwasser behandelt, Bromsilber und Schwefelsäure gibt. Durch abermalige Filtration bekommt man die zu bestimmende Schwefelsäure in einer, von feuerfesten Bestandtheilen freien Lösung, also in dem für eine genaue Fällung besten Zustande. Darin besteht eben der Vortheil des Verfahrens.

Seit lange habe ich das besprochene Verfahren durch Ersetzen des Silbernitrats durch ein Quecksilbersalz zu vereinfachen gesucht; da das Quecksilber mit Brom eine lösliche und flüchtige Verbindung bildet, hätte ich dadurch das Filtriren und Auswaschen des Silberbromids erspart und doch den Vortheil des Verfahrens behalten.

Das Mercurinitrat sowie das Mercurichlorid geben mit Schwefelwasserstoff, so lange sie demgegenüber im Ueberschusse sind, weisse, sulfobasische Niederschläge, welche sich schwer auf Filter sammeln lassen und für meinen Zweck nicht passen.

Dagegen reagirt Quecksilbercyanid normal, d. i. gibt Quecksilbersulfid selbst dann, wenn nur Spuren von Schwefelwasserstoff vorhanden sind; aber wenn man eine einfach wässrige Lösung anwendet, ist das Quecksilbersulfid colloidal und geht durch das beste Filtrirpapier.

Mit einer ammoniakalischen Lösung ist das Resultat ungefähr dasselbe.

Durch meine frühere Beobachtung¹⁾ geleitet, dass colloïdales, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Jodcadmium erhaltenes Schwefelcadmium durch Hinzufügen von einer Lösung eines neutralen Salzes flockig gefällt wird, habe ich mit Erfolg die einfache Lösung des Quecksilbercyanids durch eine gemischte ersetzt, welche neben genannter Verbindung, Chlorammonium enthält. Solche Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff einen schön schwarzen, flockigen Niederschlag, welcher leicht auf Filter gesammelt und ausgewaschen werden kann. Mit Bromwasser behandelt löst er sich leicht und vollständig, besonders unter Mitwirkung der Wärme, und gibt dabei Schwefelsäure und Mercuribromid. Da die qualitative Probe gut ausgefallen war, blieb nur übrig, das Verfahren quantitativ zu prüfen, was von meinem Assistenten, Herrn Dr. Ad. Lecrenier, nach meinen Angaben in folgender Weise ausgeführt wurde.

Eine, an beiden Enden etwas ausgezogene, mit Kautschukröhren und Quetschhähnen versehene Liebig'sche Trockenröhre, welche in Wasser tauchte, wurde mit reinem Schwefelwasserstoff gefüllt, welcher aus Natriumsulfhydratlösung mittels verdünnter Schwefelsäure erzeugt war. Der Inhalt der Röhre war vorher bestimmt worden, so dass man nur noch den Barometerdruck zu beobachten nöthig hatte, um die Menge des im Apparat enthaltenen Schwefelwasserstoffs genau zu kennen. Der so gemessene Schwefelwasserstoff wurde dann mittels Kohlensäure in eine, die Quecksilberlösung haltende Vorlage geleitet.

Die betreffende Lösung enthielt 4 Proc. Quecksilbercyanid und 2 Proc. Ammoniumchlorid. Das erzeugte Quecksilbersulfid wurde nachher mit überschüssigem Bromwasser behandelt und die erhaltene Lösung in der Wärme mit Baryumchlorid gefällt.

Folgendes Beispiel diene zur Erläuterung.

Volum der Liebig'schen Röhre	39,9 cc
Temperatur	12,0°
Barometer	746 mm
Corrigirtes Volum ($t^0=0$, $H=760$ mm)	36,5 cc
Schwefelwasserstoff	0,0554 g
Erhalten:	
Baryumsulfat	0,3782 g
entsprechend H_2S	0,0552 g

¹⁾ Exercices d'analyse chimique qualitative 1885 S. 77.

was mit der angewendeten Menge so gut übereinstimmt, wie man nur wünschen kann.

Analyt. Labor. der Universität Lüttich.

Über trocknende Öle.

Von

K. Hazura.

Trotz der grossen technischen Wichtigkeit der trocknenden Öle sind dieselben von der chemischen Forschung in jüngster Zeit stiefmütterlich behandelt worden. Und deunoch ist nur eine vollständige Aufklärung ihrer Zusammensetzung und der Umwandlungen, welche diese Stoffe durch den Sauerstoff der Luft erleiden, im Stande, für verschiedene Industriezweige und die Technik der Malerei neue Anregung zu geben.

Vor etwa 25 Jahren beschäftigte sich Mulder mit dem Studium der trocknenden Öle und legte seine diesbezüglich gesammelten Erfahrungen in seinem Buche „Chemie der austrocknenden Öle“ nieder. Er untersuchte vorzugsweise das Leinöl, als das wichtigste der trocknenden Öle, in untergeordnetem Masse das Hanföl, Mohnöl und Nussöl.

Seit diesen Untersuchungen blieb das Studium der trocknenden Öle ohne wesentliche Förderung bis vor etwa 5 Jahren, da Herr Prof. Bauer dasselbe in Gemeinschaft mit mir wieder aufnahm. Ich habe später die Untersuchungen, soweit sie sich auf die Aufklärung der Zusammensetzung der trocknenden Öle beziehen, selbstständig weitergeführt. Die Resultate dieser Forschungen, an welchen sich auch die Herren A. Friedreich und A. Grüssner theiligten, wurden in 6 Abhandlungen der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt. Dieselben beschäftigen sich mit der Aufklärung der Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Nussöls, Mohnöls und Cottonöls, und ich erlaube mir, an dieser Stelle darüber in Kürze zu berichten.

Nach Mulder sind die trocknenden Öle Gemenge von Glyceriden flüssiger und fester, gesättigter und ungesättigter Fettsäuren. Von festen Fettsäuren fand er nur Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$. Als den Hauptbestandtheil der flüssigen, ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Öle nahm er eine Säure $C_{18}H_{28}O_2$ an, welche er Leinölsäure nannte und welcher er dieselbe Zusammensetzung gab, wie Schüler¹⁾. Da er aber bei der

Analyse der leinölsäuren Salze für die Metalloxyde zu niedrige Zahlen erhielt, so vermuthete er in den trocknenden Ölsäuren noch eine kohlenstoffreichere ungesättigte Säure $C_{18}H_{34}O_2$. Ob diese Säure gewöhnliche Ölsäure oder eine ihr isomere sei, konnte Mulder nicht entscheiden, denn er klagt in seinem Buche darüber, dass er keine Mittel habe, eine Trennung dieser Säuren zu bewerkstelligen.

Und in der That ist es mit den grössten Schwierigkeiten verbunden, wenn nicht gar unmöglich, die Trennung der einzelnen ungesättigten Fettsäuren durchzuführen, aus welchen die flüssigen Fettsäuren der trocknenden Öle bestehen, währenddem es keiner besonderen Mühe bedarf, die festen Fettsäuren der trocknenden Öle durch fractionirende Krystallisation oder Fällung von einander zu scheiden.

Mir ist es nun gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches sich zur Feststellung der Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren der Fette und Öle anwenden lässt, und welches mir bei der Untersuchung der trocknenden Öle ausgezeichnete Dienste geleistet hat. Ich will dasselbe im Nachfolgenden besprechen.

Verfahren zur Untersuchung der ungesättigten Säuren der Fette und Öle. Bei der Einwirkung von Brom auf eisessigsäure Lösungen von Hanfölsäure erhielt ich neben flüssigen Bromproducten ein festes, aus welchem ich zwei wohlcharakterisirte Verbindungen isoliren konnte. Die eine schmilzt bei 114 bis 115°, ist in Alkohol, Äther und Eisessig sehr leicht löslich. Sie krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Die zweite Verbindung ist in Alkohol, Äther, Eisessig sehr schwer löslich und krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in mikroskopisch kleinen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 177° und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{30}O_2Br_6$. Wenn man nun diese Bromproducte in ihren alkoholischen Lösungen mit Zink und Salzsäure erhitzt, so wird das Brom wohl durch den nascirenden Wasserstoff eliminirt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern die ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ werden rückgebildet. Erstere Säure entzieht der Hübl'schen Lösung 4 Atome, letztere 6 Atome Jod. Die erstere, welche somit vier freie Valenzen enthält, nannte ich Linölsäure, die letztere, in der 6 freie Valenzen anzunehmen sind, Linolensäure. Wenn man nun diese beiden ungesättigten Fettsäuren in ihren alkalischen Lösungen

¹⁾ Annal. d. Chemie Bd. 101 S. 252.