

ohne Schwefelausscheidung leicht löse, und der daher Einfachschwefeleisen sein müsse — woraus er den Schluß zog, daß das ursprüngliche Einwirkungsprodukt ein Gemisch von Einfachschwefeleisen und Schwefel wäre —, ist weniger leicht erklärlich; sie kann ihre Deutung nur darin finden, daß der nach der Extraktion des freien Schwefels mit Schwefelammon, bei der Zersetzung mit Salzsäure ausgeschiedene kolloidale Schwefel übersehen wurde. In der Tat überzeugte ich mich, daß die Menge ausgeschiedenen Schwefels bei kleiner Einwage so gering erscheint, daß man sie leicht übersehen kann, bis die quantitative Analyse dann eines besseren belehrt. Denn eine quantitative Bestimmung ergibt, daß diese Menge doch dem theoretisch aus dem Trisulfid ausgeschiedenen Schwefel entspricht. Nebenbei muß bemerkt werden, daß diese Art der Extraktion des freien Schwefels mit Schwefelalkali, wie sie von Allen angewendet wurde, statt mit Schwefelkohlenstoff, nicht einwandfrei ist. Denn, wie ich andernorts zeigen werde, ist Schwefelalkali nicht ohne Einwirkung auf das Trisulfid, sondern bildet mit ihm stark dissozierte Sulfosalze von der Formel $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ ²⁰⁾.

Die Angabe von Berzelius (l. c.), daß bei der Zersetzung des Trisulfids mit Salzsäure Eisenbisulfid nach der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\text{HCl} = \text{FeS}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ entstehe, muß wohl darauf zurückgeführt werden, daß dieser ein gealtertes und daher durch Umlagerung schon Eisenbisulfid enthaltendes Produkt in den Händen hatte, während Brescious (l. c.) eine völlige Zersetzung mit Salzsäure nach der Gleichung $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{HCl} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{S}$, wie sie auch tatsächlich verläuft, beobachtete. Er hatte offenbar ein frisch hergestelltes Eisentrifluorid untersucht oder ein solches, welches in einer alkalischen Flüssigkeit aufbewahrt gewesen war und daher keine Möglichkeit zur Umlagerung gehabt hatte.

Auch die gelegentliche Beobachtung der Bildung größerer Mengen von Eisenoxydulsulfat bei der Einwirkung der Luft auf feuchtes Eisentrifluorid ist nur auf einen gelegentlichen Gehalt an Bisulfid, der einer Oxydation dabei anheim fiel, zurückzuführen, da, wie schon erwähnt, reines Eisentrifluorid bei dieser Einwirkung nur Spuren Eisenoxydulsulfat bildet.

Eine zweite, recht auffallende Bildungsweise des Eisenbisulfids besteht in der Vereinigung von Einfachschwefeleisen mit fein verteilt Schweiß. Field (l. c.) machte in seiner Arbeit bereits darauf aufmerksam, daß sich beim Kochen von gefälltem Einfachschwefeleisen mit Schwefelblumen in wässriger Aufschwemmung reichlich Eisenbisulfid bildet. Meine Versuche bestätigten dies vollauf. Ich erhielt auf diese Weise sogar bei Zimmertemperatur im Verlaufe einer Woche (bei Luftabschluß) einen reichlichen Umsatz in Eisenbisulfid. In der Kochhitze ergab auch ein feines Pulver von gewöhnlichem, geschmolzenem Stangenschwefeleisen mit feingepulverten Schwefelkristallen nach längerem Kochen in einer wässrigen Aufschwemmung in reichlicher Menge einen in Salzsäure unlöslichen schweren, schwarzen Rückstand, der sich nach dem Trocknen im Vakuum (über Phosphorperoxyd) und nach Extraktion mit Schwefelkohlenstoff analytisch als FeS_2 charakterisierte ließ.

Durch diese leichte Bildungsweise ermuntert, ließ ich Natriumpolysulfide auf Eisenoxydulsalze einwirken, um die Bedingungen zur Bildung möglichst günstig zu gestalten. Ließ ich Natriumtrisulfid langsam zu der kochenden Eisenoxydulsulfatlösung aus einer Bürette zutropfen, so bildete sich ein flockiger, schwarzer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit sichtlich verdichtete und am Boden als schwerer Körper absetzte, ohne dann beim Kochen von der Flüssigkeit weiter aufgewirbelt zu werden. Wurde mit dem Zusatz auf diese Weise langsam fortgefahrt, so daß aber zu keinem Zeitpunkt ein Überschuß von Alkalipolysulfid vorhanden war, und auf diese Weise die Flüssigkeit nie alkalisch wurde, so fiel das Eisen der Lösung beim Verbrauch der fast theoretischen Menge an Alkalipolysulfid gemäß $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_3 = \text{FeS}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ quantitativ als in Salzsäure unlösliches Eisenbisulfid aus. Ein Zusatz eines Überschusses an Alkalipolysulfid zu irgendeinem Zeitpunkt verhindert die weitere FeS_2 -Bildung vollständig; nimmt man aber den Alkalipolysulfidüberschuß durch Säure weg, so geht nach weiterem Zusatz von Polysulfid die Bisulfidbildung wieder weiter vor sich. Es verhindert demnach auch in diesem Falle das Vorhandensein freien Alkalis die Bisulfidbildung völlig.

²⁰⁾ Solche Salze sind im Schmelzfluß bereits von R. Schneider (Pogg. Ann. 136, 460 [1869]) dargestellt worden und entsprechen den von Schaffgotsch (Pogg. Ann. 43, 117 [1838]) und van Bemmelen (J. f. prakt. Chem. 46, 497ff.) beschriebenen Sauerstoffverbindungen $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Zusammenfassung.

1. Die Existenz des Eisentrifluorids wurde bestätigt gefunden; die sich widersprechenden Angaben in der Literatur finden ihre Erklärung in der Unbeständigkeit des feuchten Körpers.

2. Als einfache Bildungsweisen für das Eisenbisulfid kommen in Betracht:

- a) die Umlangerung des Eisentrifluorids;
- b) die Anlagerung freien Schwefels an Einfachschwefeleisen.

3. Die Beobachtungen Bischofs über die Bildung des Schwefelkieses in der Natur stehen mit der Tatsache, daß das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat bei Abwesenheit alkalischer Stoffe Eisenbisulfid ist, in vollem Einklang.

[A. 174.]

Über die Verwendbarkeit des „Shukoffapparates“ für Molekulargewichtsbestimmungen.

Von GEORG VON KOZICKI und ST. VON PILAT.

(Eingeg. 26./10. 1916.)

Gelegentlich wiederholter Molekulargewichtsbestimmungen an festen Erdölparaffinen wurde die Beobachtung gemacht, daß der in der Mineralölindustrie für exakte Feststellung des Erstarrungspunktes fester Kohlenwasserstoffe übliche Shukoffapparat¹⁾ in manchen Fällen auch für Bestimmung des Molekulargewichtes recht brauchbar sein kann. Die Verwendbarkeit des Shukoffapparates, der eine passende

	Menge des Lösungsmittels	Substanz	Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels	Erstarrungspunkt der Lösung	Erhöhung	Mol. gefunden	Mol. berechnet
Nitrobenzol . . .	23,965	0,2433	79,38	78,81	0,57	122,89	123,1
" . . .	23,965	0,4866	79,38	78,25	1,13	123,98	123,1
" . . .	23,965	0,7269	79,38	77,68	1,70	123,11	123,1
Anilin	23,35	0,2245	79,38	78,66	0,72	92,14	93,1
"	23,35	0,3401	79,38	78,30	1,08	93,05	93,1
"	23,35	0,9407	79,38	76,39	2,99	92,96	93,1
Dimethylanilin .	22,75	0,190	79,38	78,91	0,47	122,60	121,1
" . . .	22,75	0,378	79,38	78,43	0,95	120,68	121,1
" . . .	22,75	0,575	79,38	77,96	1,42	122,81	121,1
Chlorbenzol . .	26,09	0,2224	79,38	78,85	0,53	110,97	112,5
" . . .	26,09	0,3336	79,38	78,57	0,81	108,92	112,5
" . . .	26,09	0,5560	79,38	78,09	1,29	113,98	112,5
Amylalkohol . .	24,37	0,1624	79,38	78,83	0,55	83,60	88,1
" . . .	24,37	0,40615	79,38	78,09	1,29	89,14	88,1
" . . .	24,37	0,5686	79,38	77,53	1,85	87,02	88,1
Amylacetat . . .	24,03	0,1654	79,38	79,01	0,37	128,35	130,1
" . . .	24,03	0,3308	79,38	78,66	0,72	131,92	130,1
" . . .	24,03	0,4962	79,38	78,30	1,08	131,92	130,1
p-Dioxybenzol .	23,74	0,2031	79,38	78,84	0,54	109,31	110,1
" . . .	23,74	0,3132	79,38	78,54	0,84	108,37	110,1
" . . .	23,74	0,674	79,38	Teilweise unlöslich			
m-Dioxybenzol .	27,32	0,1120	79,39	79,14	0,25	113,15	110,1
" . . .	27,32	0,2341	79,39	78,86	0,53	111,55	110,1
" . . .	27,32	0,4375	79,39	78,37	1,02	108,33	110,1
Isatin	28,12	0,1122	79,39	79,21	0,18	152,95	147,0
"	28,12	0,2068	79,39	79,04	0,35	144,98	147,0
Benzoesäure . .	23,37	0,3374	79,38	78,55	0,83	120,02	122,1
"	23,37	0,4880	79,38	78,23	1,15	125,28	122,1
"	23,37	0,6993	79,38	77,69	1,69	122,17	122,1

handliche Form des Dewarischen Gefäßes darstellt, ist zwar auf Lösungsmittel mit einem verhältnismäßig hohen Erstarrungspunkt wie z. B. Naphthalin beschränkt, andererseits aber gestattet derselbe ein Arbeiten ohne Kühlbad und ermöglicht wenigstens, orientierende

¹⁾ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette S. 352. — Engler-Höfer, Das Erdöl. IV. S. 172 u. ff. — Shukoffapparate sind in den meisten Handlungen chemischer Geräte in ziemlich gleichmäßiger Qualität zum Preis von 3—4 M erhältlich.

Bestimmungen in kürzester Zeit auszuführen. Dies dürfte vielleicht für Fabriklaboratorien der Mineralöl- und Paraffinindustrie, welche stets über eine Anzahl der Shukoffgläser, seltener über Beckmannsche Apparate verfügen, von Interesse sein.

Die Ausführung der Versuche gesah in derselben Art wie die Bestimmung des Erstarrungspunktes von z. B. Paraffin. Eine gewogene Menge geschmolzenen Naphthalins, dessen Erstarrungspunkt vorher ermittelt worden ist, wird in den Shukoffapparat eingeführt, und eine genau abgewogene Menge der zu bestimmenden Substanz zugegeben. Hierauf wird der Apparat mit einem möglichst dicht schließenden Stopfen, durch welchen ein entsprechendes Thermometer bis in die Mitte des Gefäßes hineinragt, verschlossen und mit der Hand vorsichtig geschüttelt.

Beckmannsche Thermometer können selbstverständlich nicht verwendet werden.

Die vorzügliche Wärmeisolation des Vakuumgefäßes, welche die bei dem Erstarren freiwerdende Wärme nur sehr langsam entweichen läßt, erlaubt, den Erstarrungspunkt mit für gewöhnliche Zwecke hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, wie aus den oben angegebenen Beispielen ersichtlich ist. Vorausgesetzt daß der Apparat genügend dicht verschlossen ist, zeigt das Thermometer beim Erstarrungspunkt selbst beim energischen Schütteln dieselbe Temperatur minutenlang an, was mehrere Ablesungen gestattet. Die Dauer einer Bestimmung dürfte bei einiger Übung 10 Minuten nicht überschreiten. [A. 165.]

Über einen chemischen Nachweis von Schädigungen der Wolle¹⁾.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von O. SAUER,

Stabsapotheke bei der Materialien-Prüfungsstelle des Bekleidungs-Beschaffungsamtes.

(Eingeg. 2/11. 1916.)

Für die Beurteilung der Güte und Dauerhaftigkeit von Wolle in Gespinsten und Geweben war man bisher fast ausschließlich auf mechanische Prüfungsverfahren angewiesen. Man ermittelte die Festigkeit gegen Zug oder gegen Reiben und Schaben, ferner die Dehnbarkeit und das Gewicht und schloß daraus auf die Dauerhaftigkeit der Gewebe.

Nicht in allen Fällen deckten sich die so erhaltenen Ergebnisse mit der Dauerhaftigkeit der Gewebe beim Tragen und bei anderem Gebrauch. Es ist deshalb schon mehrfach versucht worden, auf chemischem Wege Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob die Wolle bei der Verarbeitung und bei der Behandlung mit Chemikalien geschädigt worden ist. Die bisher gemachten Vorschläge geben kein einheitliches Bild. Es erschien deshalb von Wert, weitere Versuche anzustellen, um auf chemischem Wege den Grad der stattgehabten Beschädigung einer Wolle im fertigen Gewebe nachweisen zu können.

Meine auf Veranlassung von Herrn Korpsstabsapotheke Dr. Storp unternommenen Versuche gingen darauf aus, bei verschiedenen Wollen Teile der Wollsubstanz in Lösung zu bringen und die Menge des Gelösten an dem Stickstoffgehalt der Lösung zu bestimmen, um auf diese Weise Unterschiede in der Beschaffenheit von Wollen zu ermitteln.

Die Versuche führten zu folgendem Verfahren:

Rund 0,5 g Wolle, genau gewogen, werden in einem 200 ccm-Meßkolben mit 40 ccm Wasser, 50 ccm 1%iger Wasserstoffsuperoxyd-

¹⁾ Veröffentlichung genehmigt vom preußischen Kriegsministerium.

lösung und 10 ccm 1/2-n. Kalilauge übergossen, der Kolben wird durch eine Art Péligotrohr verschlossen, das mit wenig Wasser gefüllt wird, um Stickstoffverluste durch Verflüchtigung von Ammoniak zu vermeiden, und drei Tage lang unter täglich einmaligem Umschwenken stehen gelassen. Dann wird auf 200 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt und 100 ccm Flüssigkeit abfiltriert. Während des Filterens wird der Trichter durch ein Uhrglas bedeckt. Das Filtrat wird nach Übersättigen mit Schwefelsäure eingedampft und darin der Stickstoff bestimmt.

Die auf diese Weise gefundene Menge Stickstoff, auf Hunderteile der Wolle berechnet, wird als „löslicher Stickstoff“ bezeichnet.

In 0,5 g derselben Wolle wird der Gesamtstickstoff gleichfalls nach Kjeldahl bestimmt.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Wolle kann unberücksichtigt bleiben, wenn die Wägungen zur Bestimmung des „löslichen“ und des Gesamtstickstoffs kurz hintereinander vorgenommen werden.

Die Anwendung des Verf. auf Wollen in verschiedenen Zuständen der technischen Bearbeitung und der üblichen Behandlung mit Chemikalien führte je nach der Art der Behandlung, die die Wolle erfahren hatte, zu verschieden großen Mengen „löslichen Stickstoffs“, der mit einfachen Lösungsmitteln nicht aus den Wollen zu lösen war. Näheres über diese Versuche und ihre Ergebnisse zu berichten, muß ich mir für eine spätere ausführliche Veröffentlichung vorbehalten.

Dagegen sei eine im Laufe der Versuche gemachte Beobachtung, die in ihrer Nutzanwendung von praktischer Bedeutung werden kann, schon jetzt mitgeteilt. Wollen, die während vier Sommermonate unter Glas dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, zeigten nach dieser Zeit eine Zunahme des „löslichen Stickstoffs“ gegenüber den unbelichteten Proben derselben Wollen. Von gefärbten und ungefärbten Wollen gleicher Herkunft wiesen die ungefärbten Proben einen bedeutend höheren Gehalt an „löslichem Stickstoff“ nach der Belichtung auf als die gefärbten.

Einige Werte gibt nachstehende Tafel:

Bezeichnung der Wolle	„Löslicher Stickstoff“ in Prozenten des Gesamtstickstoffs	
	bei der unbelichteten Probe	bei der belichteten Probe
1. Ungefärbte Wolle.	13,3	44,5
Dieselbe Wolle, dunkeloliv gefärbt	17,9	26,0
2. Ungefärbte Wolle.	11,9	52,1
Dieselbe Wolle, dunkeloliv gefärbt	15,3	33,8

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Wollkeratin unter der Wirkung des Lichts eine starke chemische Veränderung erleidet, und daß die Färbung der Wolle einen hemmenden Einfluß auf die Wirkung des Lichts ausübt.

Ein ausführlicher Bericht über meine Versuche, dessen Veröffentlichung aus dienstlichen Gründen zur Zeit nicht erfolgen kann, wurde dem Bekleidungs-Beschaffungsamt am 21.7. dieses Jahres vorgelegt. [A. 163.]

Berichtigung. Im Protokoll über die Sitzung der Fachgruppe für analytische Chemie (Angew. Chem. 29, I, 392 [1916]) ist der Satz: „Zur weiteren Bearbeitung . . . gewählt“ (2. Spalte, Zeile 14—16) zu streichen und auf Zeile 5, anschließend an „. . . nicht machen.“ einzufügen.