

in Lösung mit tief blutrother Farbe, und nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung glänzender, rother und grüner dichroitischer Nadeln. Diese Verbindung, worüber ich später berichten werde, halte ich vorläufig für ein Betadinitroparadinitroanilidphenolkali.

243. E. A. Grete: Xanthogensaures Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen und Aetzkalkien bei Gegenwart auch der Alkalicarbonate und Sulfoverbindungen.

(Eingegangen am 5. Juni, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

I.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs und der Alkalixanthogenate.

Bei den von Ph. Zöller und mir angestellten Versuchen über das Verhalten und die Wirksamkeit der Alkalixanthogenate im Boden (cfr. diese Ber. VIII, S. 802 und 955) war es natürlich von höchster Wichtigkeit, die Menge des sich entwickelnden Schwefelkohlenstoffs nach der Düngung eines Bodens mit Xanthogenat genau feststellen zu können. Eine leicht ausführbare, möglichst schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs glaube ich aus dem Verhalten der Xanthogenate zu Kupferoxydsalzen herleiten zu können und will hier vorläufig die Hauptresultate der Untersuchung kurz anführen, während die zahlreichen Einzelheiten einer längeren Abhandlung vorbehalten bleiben müssen.

Da das Ziel einer raschen Bestimmungsmethode nur sein konnte, den Schwefelkohlenstoff vollständig in feste, leicht bestimmbare Form zu bringen, so lag es nahe, die Xanthogenate, in denen diese Forderung in hervorragender Weise erfüllt ist, für den vorliegenden Zweck einer genauen Prüfung zu unterziehen, zumal schon Vogel die Empfindlichkeit der Reaction zwischen Xanthogenat und Kupfersalzen zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase benutzt hatte.

Die Bestimmung des aus der zu untersuchenden Menge Schwefelkohlenstoff auf bekannte Art gebildeten Xanthogenates geschieht mittelst Titrirung mit einer $\frac{1}{30}$ Normallösung von Kupfervitriol, die also in 1 Cc. = 0.0012672 Cu enthält und 0.006404 Gr. Kaliumxanthogenat oder 0.00304 Schwefelkohlenstoff anzeigen würde.

Wenn auch diese grosse Verdünnung der äusserst empfindlichen Reaction wegen zulässig und bei sehr genauen Analysen, besonders gegen Ende der Operation nothwendig erscheint, wird man sich gewöhnlich mit einer $\frac{1}{20}$ Normallösung (1 Cc. = 0.003168 Cu) begnügen können.

Die Bereitung der nothwendig alkalischen Titerflüssigkeit ist hierbei von grösster Wichtigkeit. Man wägt für letztere Lösung 3.168 Gr. reinen Kupfervitriol ab, fügt zur wässrigen Lösung so viel Seignettesalz und kohlensaures Natron, bis der anfängliche Niederschlag wieder gelöst ist und verdünnt auf 1 Liter. Aetzalkalien-, sowie ammoniakhaltige Flüssigkeiten dürfen nicht zur Lösung der Titerflüssigkeit verwendet werden, da sie das Resultat mehr oder minder beeinträchtigen.

Der beim Titriren sich bildende Niederschlag von xanthogensaurem Kupfer setzt sich nach wiederholtem Schlagen sehr gut flockig ab und ermöglicht selbst in nicht ganz geklärter Flüssigkeit mit grosser Genauigkeit das Ende der Reaction durch Ausbleiben der Trübung nach weiterem Zusatz von einem Tropfen Kupferlösung zu erkennen.

Der von der Bildung des Xanthogenates bleibende, möglichst geringe Ueberschuss an Aetzkali muss aus oben angeführten Gründen durch etwas Weinsteinlösung oder besser durch Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron unschädlich gemacht werden.

Die Bestimmungen mit Kupferlösung, von der 1 Cc. 0.006336 Gr. Cu enthielt und demnach zwei Molekülen Schwefelkohlenstoff = 0.0152 Gr. CS_2 entsprach, lieferten folgende Resultate:

- 1) 0.217 Gr. CS_2 in Xanthogenat verwandelt brauchten 14.3 Cc. = 0.21736 Gr. CS_2 .
- 2) 0.1225 Gr. CS_2 ebenso 8 Cc. = 0.1216 Gr. CS_2 gefunden.
- 3) 0.339 Gr. reines Xanthogenat brauchten 10.6 Cc. Kupferlösung; da 1 Cc. = 0.03202 Gr. xanthogensaures Kalium anzeigt, sind somit 0.339412 Gr. Xanthogenat gefunden.
- 4) Von einer $\frac{1}{10}$ Kupferlösung wurden für 0.2435 Gr. reines Xanthogenat 15.2 Cc. gebraucht = 0.243352 Gr. = 99.94 pCt. Xanthogenat.

II.

Bestimmung von Kupfer.

Umgekehrt lässt sich dieselbe Reaction zur quantitativen Bestimmung des Kupfers verwenden. Man löst die abgewogene Menge eines Kupfersalzes, fügt kohlensaures Natron und Seignettesalz bis zur Lösung hinzu und titirt mit einer gekannten Xanthogenatlösung. Die Genauigkeit übersteigt hierbei bei Weitem die Grenze der Ammoniak- und Blutlaugensalzreaction auf Kupfer. Die Titerflüssigkeit mit genau nach dem Molekulargewicht abgewogenen Mengen Xanthogenat, entsprechend der $\frac{1}{10}$ Kupferlösung, herzustellen, hat nur den Vortheil, dieselben sogleich in angemessener Verdünnung zu haben, da die Xanthogenatlösung in Folge allmäliger Zersetzung an der Luft nicht auf dem Titer stehen bleibt, weshalb eine Controllbestimmung mit titrirter Kupferlösung von Zeit zu Zeit nöthig wird, was bei der Schnelligkeit der Operation ohne grosse Mühe geschehen kann. Eine

Aufbewahrung nach Art der titrirten Natronlösungen mit Ausschluss der Luft durch Wasserstoff wird zur Haltbarkeit bedeutend beitragen, worüber noch genauere Untersuchungen angestellt werden sollen.

Die Bestimmungen constataren eine grosse Genauigkeit.

1) 0.954 Gr. Kupfervitriol brauchten 53 Cc. einer Xantogenatlösung, von der nach früheren Versuchen 1 Cc. 0.0046 Gr. Cu anzeigte, also = 0.2438 Gr. entsprechend 25.56 pCt. Cu, während die Rechnung 25.5 fordert.

2) Ebenso 0.2706 Gr. Kupfervitriol erforderten 25.6 Cc. einer Lösung, die 0,0027 Gr. Cu in 1 Cc. anzeigte = 0.06912 Gr. entsprechend 25.54 pCt. Cu.

Uebrigens giebt die Beobachtung, dass sich letztere Xanthogenatlösung täglich ungefähr um $\frac{1}{50}$ ihres Gehaltes an titrimetrischem Werthe verminderte, ein bequemes Mittel an die Hand, auch ohne häufige Controlle durch constante tägliche Correction den Titer festzustellen. Die Methode, die übrigens auf manche andere Metalle ausgedehnt werden kann, ist ohne Abänderung auch bei Gegenwart einiger fremden Metalle anwendbar, worüber ich später noch ausführlicher berichten werde.

III.

Bestimmung von Aetzalkalien.

Da zu gleicher Zeit ein Atom Kupfer aus dem Xanthogenate 2 Atome eines Aetzkalis frei macht, so lässt sich diese Methode auch zur Bestimmung der Aetzkalien und zwar in Gegenwart von Carbonaten und Sulfüren anwenden. Von der möglichst wasserfreien, in absolutem Alkohol gelösten Substanz bildet nur das Aetzkali auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff fast momentan Xanthogenat, während die Carbonate dazu lange Zeit bedürfen, also ausser Betracht kommen. Da es sich ähnlich, wie ebenfalls bekannt, mit Schwefelnatrium verhält, so würde man nach Abzug der durch titrirte Kupferlösung und Bleipapier als Endreaction bestimmten Menge von Schwefelnatrium nebst etwas Sulfocarbonat die Aetzalkalien unmittelbar berechnen können. Auf ebendieselben Verunreinigungen ist natürlich auch bei der Bestimmung von unreinem Schwefelkohlenstoff oder bei der Untersuchung von fertigen Xanthogenaten, die jetzt Handelsartikel geworden sind, Rücksicht zu nehmen.

26 Cc. einer alkoholischen Kalilösung, in denen nach der gewöhnlichen alkalimetrischen Methode bestimmt, 0.21666 Gr. K_2O enthalten waren, brauchten 34.4 Cc. Kupferlösung à 0.00628 Gr. K_2O anzeigend (6.336 Gr. Cu in 1500 Cc.), also = 0.216032 Gr. K_2O gefunden. Ebenso 50 Cc. mit 0.3085 Gr. K_2O erforderten 49 Cc. Kupferlösung à 0.00628 Gr. = 0.30772 Gr. K_2O gefunden.

Wien, Chem. Laborat. der k. k. Hochschule für Bodencultur.