

lichem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Äther gleichfalls wie ein Sulfid reagierte, obwohl äusserlich keine Veränderung des Selenpulvers wahrnehmbar war.

Ob das den Sulfiden analoge Verhalten von Schwefel-Selenfällungen und -Schmelzen bei der Jod-Azidreaktion hinreichend ist, um diese Produkte als Sulfide oder als sulfidhaltig anzusehen, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls darf aber gesagt werden, dass sie sich nach dem Ausfall der Jod-Azidreaktion nicht wie mechanische Gemenge verhalten.

Herrn Dr. W. Leithe danke ich für die Anfertigung von Mikrographien.

Über die analytische Auswertung einer durch CS_2 bewirkten Katalyse zur jodometrischen Bestimmung von Aziden und zum Nachweis von CS_2 .

Von

F. Feigl und E. Chargaff.

Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

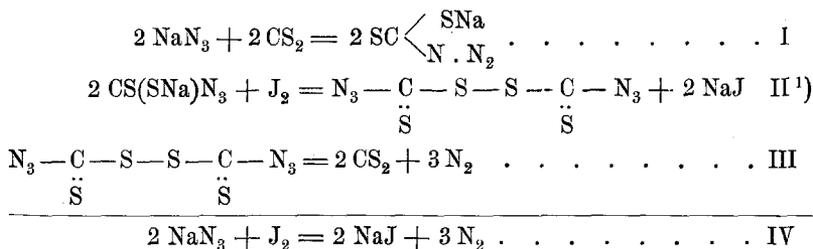
[Eingegangen am 23. April 1928.]

Im Verlaufe von zu einem späteren Zeitpunkte ausführlicher zu besprechenden Untersuchungen über die Induktion der für sich allein nicht (oder mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit) verlaufenden Reaktion $2 \text{NaN}_3 + \text{J}_2 = 2 \text{NaJ} + 3 \text{N}_2$ wurde von uns festgestellt, dass unter anderem auch ein Zusatz von kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff diese Reaktion auszulösen vermag. Es handelt sich hierbei um eine katalytische Wirkung von CS_2 , wobei, wie gezeigt werden kann, der Katalysator durch die intermediäre Bildung von azidodithiokohlensaurem Natrium (siehe Reaktionsgleichung I) an der Reaktion beteiligt ist, ohne in der Bruttogleichung des jodometrisch messbaren Jod-Azidumsatzes (siehe Reaktionsgleichung IV) als Reaktionsteilnehmer zu fungieren. Dieser Umstand bietet die Möglichkeit, sowohl Azide auf einem neuen Wege schnell und mit hinreichender Genauigkeit jodometrisch zu bestimmen, als auch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff neben anderen jodverbrauchenden Substanzen (Schwefelwasserstoff, Sulfiden) nachzuweisen.

Das Natriumsalz der Azidodithiokohlensäure wurde als Tetrahydrat erstmalig von F. Sommer¹⁾ durch Erwärmen einer konzentrierten

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 48, 1833 (1915).

wässrigen NaN₃-Lösung mit CS₂ auf 40 ° und darauffolgendes Einengen im Vakuum und Krystallisation aus der eingeengten Lösung erhalten. Die Bildung dieses Salzes, bei der sich die Stickstoffwasserstoffsäure wie ein sekundäres Amin verhält, verläuft nach Reaktionsgleichung I. Wir fanden, dass diese Bildung, wenngleich nur zu einem geringen, aber nachweisbaren Betrage (siehe Versuche) schon in der Kälte bei Anwendung verdünnter Lösungen, sowie auch mit sehr kleinen CS₂-Mengen erfolgt; eine Beschleunigung der Azidodithiocarbonatbildung kann durch Zusatz von Aceton oder Alkohol herbeigeführt werden, indem dadurch die Löslichkeit von CS₂ in der wässrigen Azidlösung erhöht wird. Lässt man nun die Umsetzung zwischen CS₂ und NaN₃ bei Gegenwart von Jod vor sich gehen, so wird das gebildete Azidodithiocarbonat oxydiert und unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei sich CS₂ wieder zurückbildet. Die Neubildung des Azidodithiocarbonates, dessen Oxydation und die Zersetzung erfolgt so lange, bis alles NaN₃ verbraucht ist. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind:



Der Reaktionsgleichung IV, in welcher der katalytisch wirksame CS₂ nicht mehr enthalten ist, entsprechen auch die Jodmengen, die von NaN₃ bei Gegenwart von CS₂ verbraucht werden (siehe NaN₃-Bestimmung).

Versuche:

1. Wird eine Lösung von NaN₃ oder BaN₃ in wenig Wasser mit einer Spur CS₂ versetzt, kurze Zeit in ein warmes Wasserbad getaucht, und fügt man dann eine Jod-Jodkalilösung hinzu, so erfolgt Gasentwicklung (Stickstoff) und Verbrauch von Jod.

2. Aus einer Mischung von NaN₃-Lösung und CS₂, die nach 1. behandelt wurde, fällt auf Zusatz von Bi(NO₃)₃ das schon von Sommer beschriebene gelbe Wismutsalz der Azidodithiokohlensäure aus.

¹⁾ Auch eine Einwirkung gemäß 2 CS(SNa)N₃ + J₂ = 2 CS₂ + 2 NaJ + 3 N₂ könnte in Betracht gezogen werden; an der Stöchiometrie des Jodverbrauchs und an der katalytischen Wirkung von CS₂ würde dabei nichts geändert werden.

3. Eine sehr verdünnte CuSO_4 -Lösung lässt man einmal in eine Mischung von CS_2 , Aceton und NaN_3 , das anderemal in eine Mischung von CS_2 und NaN_3 ohne Aceton einfließen. Die acetonhaltige Lösung färbt sich sogleich gelb und nach einigen Minuten scheidet sich ein leuchtend gelber Niederschlag von Kupferazidodithiocarbonat ab; in der acetonfreien Lösung beginnt erst nach etwa 30 Minuten die Abscheidung dieses Salzes. Die Wirksamkeit des Acetons (Alkohol verhält sich ebenso) besteht offenbar darin, dass es die Löslichkeit des CS_2 in Wasser erhöht und dadurch die Bildung von Na-Azidodithiocarbonat begünstigt.

4. Fällt man CuSO_4 -Lösungen durch Zusatz einer zur völligen Fällung unzureichenden Menge NaN_3 als braunrotes CuN_6 , fügt zu der Suspension dieses Salzes CS_2 hinzu und schüttelt, so färbt sich der braunrote Niederschlag allmählich gelb, indem sich Cu-Azidodithiocarbonat bildet; auch diese Umfärbung wird durch Zusatz von Aceton wesentlich beschleunigt.

Die vorstehend angeführten Versuche beweisen die intermediäre Bildung von Azidodithiocarbonat wie sie in dem von uns angeführten Reaktionsschema angenommen wird.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff.

Zu 5 *ccm* einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in Wasser wurden 1—2 *ccm* einer Jod-Azidlösung ($n/2$ in bezug auf NaN_3 , $n/10$ in bezug auf Jod) hinzugefügt. Bei einem Gehalt von 0,00002 g CS_2 im *ccm* war sofort, bei einem Gehalt von 0,000004 g CS_2 im *ccm* nach 10 Minuten Stehen deutliche Stickstoffentwicklung wahrnehmbar. Diese Lösungen entsprechen einer Verdünnung: 1:50 000 und 1:250 000.

Auf folgende Weise waren bei Verwendung von 5 *ccm* Lösung noch 0,000002 g CS_2 im *ccm* zu erkennen: Zur wässrigen CS_2 -Lösung wurden je 1 Tropfen $n/100$ -Jod- und Stärke-Lösung und hierauf 2 *ccm* $n/2$ - NaN_3 -Lösung, die mit $n/100$ -Jodlösung und Stärke gerade angefärbt war, hinzugefügt. Nach 20 Minuten Stehen war die Blaufärbung verschwunden, die bei einer gleichzeitig angestellten Blindprobe noch nach 2 Stunden Stehen erhalten geblieben war. Somit lässt sich CS_2 noch in einer Verdünnung 1:500 000 mittels der Jod-Azidreaktion erkennen.

Soll in einer wässrigen Lösung von CS_2 , die gleichzeitig H_2S enthält, CS_2 nachgewiesen werden, so wird zuerst so viel $n/10$ -J-Lösung hinzugefügt, bis bleibende Braunfärbung entsteht. Nach Zusatz von einigen *ccm* Aceton und NaN_3 -Lösung erfolgt Stickstoffentwicklung.

Jodometrische Bestimmung von Natriumazid.

In einen Kolben von 500 *ccm* Inhalt lässt man 0,5 *ccm* CS₂ und 6—8 *ccm* reinstes Aceton und dann einen mäßigen Überschuss von $\frac{n}{10}$ -Jodlösung einfließen. Hierauf wird ein bestimmtes Volumen der zu analysierenden Azidlösung eingetragen. Beim Umschütteln erfolgt stürmische Stickstoffentwicklung. Wenn die Gasentwicklung beendet ist (nach 5—10 Minuten) wird mit 250 *ccm* Wasser verdünnt und der Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ -As₂O₃-Lösung zurücktitriert, bis die Bläuung von zugefügter Stärkelösung gerade verschwunden ist. (Um die Verwendung eines zu grossen Jodüberschusses zu vermeiden, empfiehlt es sich, den ungefähren Jodverbrauch vorerst dadurch zu ermitteln, dass man in eine gemessene Azidmenge bei Gegenwart von CS₂ und Aceton unter Umschwenken $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zufließen lässt, bis eine Gelbfärbung bestehen bleibt, und dann bei den genauen Bestimmungen 2—3 *ccm* Jod mehr zur Anwendung bringt.)

Für die nachstehenden Beleganalysen wurde eine annähernd $\frac{n}{10}$ -NaN₃-Lösung verwendet, deren Titer nach Th. Curtius und J. Rissom¹⁾ acidimetrisch bestimmt wurde; wir änderten die Vorschrift von Curtius insofern ab, als wir nicht die Azidlösung nach dem Ansäuern auf das halbe Volumen auf dem Sandbad abdestillierten und die überdestillierte Säure mit KOH titrierten, sondern wir trieben mittels Wasserdampf die Stickstoffwasserstoffsäure in vorgelegte $\frac{n}{10}$ -Kalilauge bis etwa 100 *ccm* Destillat übergegangen waren, und titrierten mit $\frac{n}{10}$ -HCl unter Verwendung von Phenolphthalein die nicht verbrauchte Lauge zurück.

1 *ccm* NaN₃-Lösung . . . 0,984 *ccm* $\frac{n}{10}$ -HCl . . . 0,984 *ccm* $\frac{n}{10}$ -J-Lösung . . .
0,006398 *g* NaN₃

Nr.	<i>ccm</i> NaN ₃ -Lösung	<i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -J-Lösung		<i>g</i> NaN ₃		Δ in <i>mg</i>
		Verbr.	Sollwert	Gef.	Sollwert	
1	15,0	14,70	14,76	0,09558	0,09597	— 0,39
2	8,0	7,85	7,87	0,05104	0,05117	— 0,13
3	28,6	28,20	28,14	0,1834	0,1830	+ 0,4
4	12,55	12,20	12,07	0,07933	0,07848	+ 0,85
5	10,0	9,86	9,84	0,06411	0,06398	+ 0,13
6	35,0	34,50	34,44	0,2243	0,2239	+ 0,4
7	4,0	3,96	3,94	0,02575	0,02562	+ 0,13

1) Journ. f. prakt. Chem. 58, 261 (1898).

Die vorstehend beschriebene Methode dürfte auch zur Bestimmung unlöslicher Azide verwendbar sein, soweit diese sich mit KJ zu den entsprechenden Metalljodiden und dem löslichen KN_3 umsetzen. Es sei hier noch darauf verwiesen, dass sich bei der Umsetzung von AgN_3 mit unzureichenden Mengen KJ oder Jod (in Aceton gelöst) ein leuchtend gelber Körper bildet; derselbe entsteht auch beim Kochen äquimolarer Mengen von AgJ und AgN_3 . Vermutlich handelt es sich um eine Additionsverbindung $\text{AgJ} \cdot \text{AgN}_3$. In dem gelben Körper sind die Eigenschaften der Komponenten unverändert geblieben.

Über silberspezifische Reagenzien und über einen neuen empfindlichen Nachweis von Silber.

Von

F. Feigl.

Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

[Eingegangen am 23. April 1928.]

In zahlreichen organischen Verbindungen, welche eine NH-Gruppe enthalten, ist das Imidwasserstoffatom durch Silber ersetzbar und führt dadurch häufig zur Bildung unlöslicher Silbersalze. Diese Erscheinung ist offenbar auf eine besondere Bindungsart zwischen Ag und N zurückzuführen, da sie bei anderen Metallen viel seltener anzutreffen ist und lediglich beim Quecksilber wiederkehrt, dessen Bindefähigkeit an Stickstoff in vielen anorganischen und organischen Verbindungen zur Geltung kommt. Für die besondere Bindungsart zwischen Ag- und N-Atomen spricht auch der Umstand, dass die Ag-Salze organischer NH-haltiger Verbindungen vielfach in NH_3 unlöslich sind und keine Fähigkeit zu einer Anlagerung von NH_3 -Molekülen aufweisen, was bekanntlich auf eine Nebenvalenzbetätigung des Ag-Atomes zurückgeführt wird. Diese an zahlreichen organischen Verbindungen gewonnenen Erfahrungen liessen es als aussichtsreich erscheinen, neue silberspezifische Reagenzien bei solchen Verbindungen zu suchen, die eine NH-Gruppe besitzen, wobei erwartet wurde, dass darunter auch Verbindungen bestehen müssten, deren Ag-Salze säurebeständig sind, was vom Standpunkte einer analytischen Verwertung besonders wünschenswert ist. Im Verlaufe dahin gehender Untersuchungen ist von einigen meiner Mitarbeiter¹⁾ u. a.

¹⁾ N. Urmann, Dissertation, Wien 1927. — H. Pollak, Dissertation, Wien 1927.