

zusammen, wodurch Telluroxyd-Kali, arseniksaures und selensaures Kali entsteht. Die geschmolzene Masse könnte man, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden wäre, durch eine Säure, wozu man indessen nicht Chlorwasserstoffsäure nehmen darf, sauer machen, und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Tellur und Arsenik fällen.

Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läßt sich leicht bestimmen. Man bestimmt zuerst die Menge der Selensäure in der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit als selensaure Baryterde, und findet dann die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure.

XLI. Schwefel.

Bestimmung des Schwefels. — Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann mit großer Genauigkeit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dann und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgeändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der größte

Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und nach längerer Digestion in der Wärme als zusammengebackne, gelbe Klumpen, nach kürzerer oft als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäßes liegt. Da eine vollkommene Oxydation des Schwefels zu lange Zeit erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf einem genau gewogenen Filtrum. Darauf süßt man den Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die gebildete Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel. Die Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den Gehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder Königswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure, so scheidet sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze Menge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man bedient sich indessen der rauchenden Salpetersäure nicht immer, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfordert. Um zu verhüten, daß bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas der Verbindung durch Wegschleudern verloren geht, legt man die Verbindung am besten in einen Kolben, und gießt dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge der Säure hinzugießen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Nachher setzt man viel Wasser zu der oxydirten Masse, und fällt, wenn aller Schwefel

sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation der zu untersuchenden Schwefelverbindung auf die Weise, dafs man dieselbe im gepulverten Zustande in einer kleinen Glasröhre, die einen etwas breiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, und sie sodann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge von rauchender Salpetersäure enthält, und diese dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschließt. Es ist hierbei nöthig, dafs die Flasche von ziemlich grossem Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der starken Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung abgeworfen werden, oder überhaupt die Flasche entzwei gehen kann. Nach der Einwirkung wird die Flasche erwärmt, nachdem der Stöpsel abgenommen worden ist.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Operationen erhalten wird, läfst sich weit schwerer aussüfsen, als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart der Salpetersäure und durch den Ueberschufs des Baryterdesalzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niedergeschlagen worden ist, die nur durch Aussüfsen mit heifsem Wasser von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Bei dem Aussüfsen dieser schwefelsauren Baryterde ereignet es sich sehr oft, dafs, nachdem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt worden ist, das Aussüfungswasser milchicht durch's Filtrum läuft. Man vermeidet dies in vielen Fällen, wenn man im Anfange das Aussüfungswasser warm anwendet und mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt. Immer mufs man indessen die Vorsicht anwenden, nach dem Abfiltriren der klaren sauren Flüssigkeit das Aussüfungswasser in ein anderes Glas laufen zu lassen, um, wenn dasselbe trübe abläuft, nicht eine grofse Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Oft wird das trübe Aussüfungswasser nur durch sehr oft erneuertes Filtriren erst klar.

Kleine Mengen von suspendirter schwefelsaurer Baryterde setzen sich in dem Aussüßungswasser erst nach einiger Zeit ab.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat nur noch in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern in Salpetersäure oder Königswasser aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen großen Ueberschuß dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüßen fort. Das Aussüßen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht leicht, da sie nicht mit salpetersaurer Baryterde gemengt sein kann. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Nach der beschriebenen Methode können die meisten der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Metallen untersucht werden. Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden alle auf die eben beschriebene Weise behandelt, doch dürfen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, nur mit einer etwas starken und wo möglich heißen Salpetersäure, oder mit starkem und heißem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt finden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Auch ist es besser, die genannten Verbindungen gepulvert und nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sich zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren, und dann mit

einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ein Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird.

Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen abscheidet, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständigem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt hat, muß man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel aus dem Filtrum, als sich davon trennen läßt, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Metalls, mit welchem der Schwefel verbunden war. Dieses Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselben gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäure ganz verloren hat. Man berechnet aus dem Gewicht des zurückgebliebenen Oxyds die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei oft etwas Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach bestimmt. Es pflegt dies sowohl bei den in der Natur gefundenen, als auch manchmal bei den künstlichen Schwefelverbindungen der Fall zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande

J. S. 786.

enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und legt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Ich wiederhole indessen, dafs man in den geglühten Oxyden gewöhnlich selten Schwefelsäure finden wird, wenn die Mengen derselben sehr gering sind, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxydes gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem bis zwei Centigrammen, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs nicht von rein gelber Farbe.

Andere Schwefelverbindungen erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, und auf die Weise behandelt, wie es S. 128. gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist es am besten, die Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie es in diesem Abschnitte weiter unten wird angegeben werden.

Trennung des Schwefels vom Wismuth. — Die Verbindung des Schwefels mit Wismuth wird blofs durch reine Salpetersäure, nicht durch Königswasser zersetzt. Der abgeschiedene Schwefel mufs erst mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden ist, so lange ausgesüfst werden, bis alles Wismuthoxyd ausgewaschen worden ist. Aus der abfiltrirten Auflösung wird erst durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt; die hiervon getrennte Flüssigkeit

macht man durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und schlägt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure nieder.

Trennung des Schwefels vom Silber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls nur durch reine Salpetersäure zersetzt. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser behandelt werden, da bloße Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen; eine Methode, die schon S. 153. angeführt worden ist.

Trennung des Schwefels vom Golde und Platin. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; besser ist es indessen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und

berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so daß aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

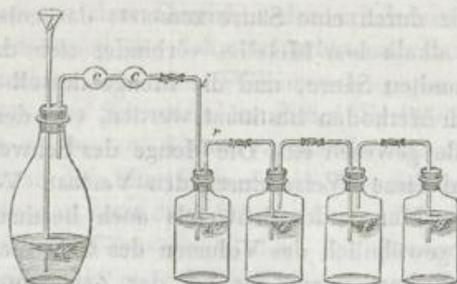
Trennung des Schwefels vom Antimon, Arsenik, Tellur und Selen. — Die Verbindungen des Schwefels mit diesen, so wie noch mit andern Metallen, untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

Trennung des Schwefels von den Metallen der Alkalien und Erden. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil aus ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Es glückt nicht immer, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, daß dabei kein Verlust statt findet, da selbst diese Säure oft Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickelt. Am besten und ohne Verlust geschieht die Oxydation auf die Weise, daß man die alkalische Schwefelverbindung in einem Gläschen abwägt, und dasselbe mit der rauchenden Salpetersäure in einer großen Flasche in Berührung bringt, die darauf möglichst schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird, wie dies schon oben, S. 298., angegeben ist.

Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben in Auflösungen enthalten sind, geschieht auf die Weise, daß

dafs man sie durch eine Säure zersetzt; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und die Menge desselben kann hierauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man auf diese Weise durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch eine Säure entbunden wird; besser ist es jedoch, das Schwefelwasserstoffgas durch eine Metallauflösung zu leiten, und in dem gebildeten Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu bestimmen.

Die Methode, die man dabei anwendet, ist folgende: Man thut die Auflösung des gewogenen Schwefelmetalls, oder auch die trockne Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde, wenn man dieselbe nicht durch rauchende Salpetersäure zersetzen will, in eine Flasche *a*. Diese verschließt man luftdicht mit einem Korke, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters *b* beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; außerdem wird noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre *i* verbunden; die Glasröhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit, und ist auferhalb der Flasche rechtwinklicht gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, dafs die letzte Flasche *g* nur lose und nicht luftdicht mit einem Korke bedeckt ist. Zu der me-



tallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittel ihres Volumens gefüllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde wählen; aus dem Gewichte des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies berechnet man dann die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffgases. Besser ist es indessen, die Flaschen mit einer Auflösung von Kupferchlorid zu füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, gießt man eine neutrale Auflösung desselben; in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine bloße Kupferchloridauflösung.

Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles, sondern dasselbe im festen Zustande angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit ausgekochtem Wasser, daß der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt; darauf gießt man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalles bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man muß darauf sehen, daß das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei dem raschen Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen

kann. Eine langsame Entwicklung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugießen der Säure bewirkt; nothwendig ist es, daß die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen.

Wenn die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, muß man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser gießen. Um aber alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, muß man, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit längere Zeit vorsichtig erhitzen, und darauf durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gießen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die andern Flaschen treibt, worin es absorbirt wird.

Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig, es auszusüßen, sondern man oxydirt es, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieses am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden, und gewöhnliche Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so muß man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich aus-

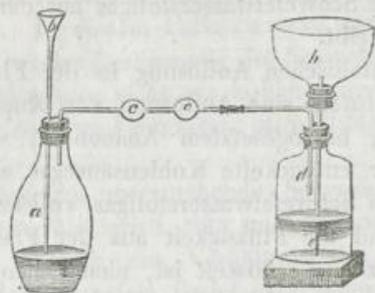
scheidenden Schwefel bestimmen zu können; dies läßt sich jedoch nicht gut machen.

Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welches wohlfeiler ist, anwenden. In diesem Falle müßte man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüßen; aber während des Aussüßens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden ist.

Hat man eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd angewandt, so darf diese nicht ammoniakalisch gemacht worden sein, wenn man das erhaltene Schwefelblei wägen will, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Schwefels zu bestimmen.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn aufser dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen, *d*, *e* und *f*, nicht absorbirt werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlenensäuregas.

Wenn man gewiß weiß, daß sich bei der Zersetzung nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäßes; auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre, die durch ein Cautschuckrohr mit einer andern Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch einen Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es geht aber die Röhre *d* nicht



in die Flüssigkeit hinein, sondern endigt ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Außerdem geht nun noch eine gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes großes Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt, daß man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schließt, und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so daß sie einige Linien aus dem Korke heraussteht.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, gießt man vorsichtig durch den Trichter *b* verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, daß die metallische Auflösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbirt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche *a*, und gießt nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach etwas einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt,

welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche fortreibt.

Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am liebsten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbirt wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurückgeflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, muß nun auch die Menge des Oxyds bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch die hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann sich indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungsflasche reiner Schwefel abgeschieden haben; dies geschieht immer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalls höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. In diesem Fall muß man darauf sehen, daß die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets sauer bleibt, selbst nach dem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt. Gewöhnlich geschieht dies auf die Weise, daß man die Auflösung bis zur Trockniß abdampft und die trockne Masse glüht; nach Verjagung des ammoniakalischen Salzes besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbunden mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle desselben, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist.

Hat man indessen eine größere Menge von dem zu untersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran, eine neue gewogene Menge desselben durch eine Säure

zu zersetzen, blofs um die Menge des entstandenen Oxyds zu bestimmen. In diesem Falle braucht man in der andern Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Ammoniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlensaures Kali anwenden.

Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen läfst, wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältnifs des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man dann die Zusammensetzung.

Man kann auch die Menge des Schwefels in einem alkalischen auflöselichen Schwefelmetall leichter noch als durch Verwandlung desselben in Schwefelwasserstoffgas bestimmen. Man versetzt die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit einem Uebermaafs einer Auflösung von Kupferchlorid, oder auch von einer Bleioxydauflösung. Nachdem das Schwefelkupfer oder das Schwefelblei sich vollkommen abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und bestimmt aus demselben auf die Weise, wie es oben angeführt wurde, die Menge des Schwefels. Wenn man aus der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit das Uebermaafs des Kupferchlorids oder der Bleioxydauflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt hat, kann man in der davon getrennten Flüssigkeit noch das alkalische Metall bestimmen, das darin als Chlorid oder als Oxyd enthalten ist.

Trennung des Schwefels von mehreren andern Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können noch auf die Weise analysirt werden, dafs man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparat, wie S. 97. abgebildet worden ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab,

während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurückbleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüchtigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist.

Man muß bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflichte Säure, welche sich vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man muß daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flasche, die als Vorlage dient, mit Chlorgas angefüllt ist, was man durch die eigenthümliche Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben.

Außer Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtige Chlorverbindungen von der Glaskugel aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem vollständigen Erkalten den Apparat auseinander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, daß die Glasröhre bis *h* (S. 97.) möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bei *h* die Glas-

röhre ab, und läßt das untere Ende in die Flasche *k* fallen. Hierauf muß man sogleich die Flasche mit einem gut passenden Glasstöpsel verschließen; denn die in dem untern Theile der Glasröhre befindlichen Chlormetalle werden durch das Wasser in der Flasche *k* plötzlich zersetzt, wobei, vorzüglich wenn eine beträchtliche Menge Chlorschwefel mit zersetzt wird, eine solche Erwärmung entsteht, daß ein Theil davon leicht als Dampf entweicht, ehe noch das Wasser darauf einwirken kann. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht abgeschnittenen Theile der Glasröhre zurückgeblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und spült ihn mit Wasser aus; diese Flüssigkeit gießt man dann noch in die Flasche *k*. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beiden Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen hat, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergibt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen, weil in diesen das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid enthalten ist.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so löst sich das entstandene unlösliche Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig darin auf, indem es sich in Kupferchlorid ver-

wandelt. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch bloße Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann durch Schwefelsäure auf die Weise getrennt, wie es S. 140. angegeben ist. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese erst nach Abscheidung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Blei und Kupfer getrennt werden.

In der Flüssigkeit der Vorlage sind die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind; außerdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel darin, deren Menge zuerst bestimmt werden muß. Wenn man das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der zu analysirenden Substanz, noch sehr lange durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen läßt, kann man es leicht dahin bringen, daß der anfangs abgeschiedene Schwefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwefelsäure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von einigen Tagen erfordert, doch braucht man sich während dieser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn man nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr langsam sich entwickeln läßt.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die vorgelegte Flasche höchst gelinde so lange, bis man das freie Chlor verjagt hat. Ist freier Schwefel vorhanden, so wartet man mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit, weil der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern auch, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit hindurch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet ist, wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von einem andern Baryterdesalze, die entstandene Schwefelsäure nie-

der, und berechnet aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin befindlichen Schwefels. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlorverbindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt worden sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelantimon enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll, muß die Flüssigkeit in der Flasche, die zur Vorlage dient, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinssäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls den ausgeschiedenen Schwefel zuerst ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es gut, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschuß derselben sorgfältig vermeiden muß. Hierbei ist nur zu erinnern, daß man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, filtriren muß, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn läßt man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt stehen, so scheidet sich oft, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, krystallisirte weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Ausfüßen zu befreien ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so muß ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinssäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhanden ist. Wenn durch Schwefelwasserstoffgas im ersteren Falle das Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle gefällt worden sind, so wird das Schwefelarsenik vom Schwefelantimon auf die Weise getrennt, wie es S. 276. gezeigt wurde.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit den andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, daß alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man läßt daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis außer Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braun-gelben Farbe seines Gases und an den Krystallfittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läßt sich dadurch von andern leichter flüchtigen Chlormetallen, namentlich vom Chlorantimon, ganz gut unterscheiden, zumal da bei Zersetzung der Schwefelantimonverbindungen durch Chlorgas nur festes Antimonchlorür, und nicht flüssiges Antimonchlorid gebildet wird. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf und läßt den Apparat erkalten. Der größte Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; man trennt es von diesen nach Vorschriften, die früher schon gegeben worden sind. Der weit geringere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von diesen getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen ist, und man deshalb Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auflösen müssen, so schlägt man erst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt dann das Eisen durch Schwefelwasser-

stoff-Ammoniak; denn auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge des Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen wird nach der Vorschrift, welche S. 67. gegeben worden ist, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zersetzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des gebildeten Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Es ist schon oben, S. 119., bemerkt worden, daß nur das wasserhaltige, nicht das wasserfreie Chlorzink leicht flüchtig ist. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine sehr geringe Menge Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen, von denen man es dann nach Methoden trennt, die schon früher angegeben sind. Ist Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so fällt man das Zink als Schwefelzink gemeinschaftlich mit dem Schwefeleisen. Diese beiden Schwefelmetalle oxydirt man, und trennt sie dann von einander.

Die Anwendung des Chlorgases zur Zersetzung von Schwefelmetallen ist besonders dann sehr zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Substanz aus sehr vielen Schwefelmetallen besteht. Sie ist die einzige Methode, die man bei der Analyse von Schwefelverbindungen anwenden kann, welche Schwefelantimon und zugleich solche Schwefelverbindungen enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit Chlor bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, die häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Die Metalle dieser Schwefelverbindungen lassen sich zwar sehr gut von einander durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak trennen, dann kann aber natürlich nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden. Will man diese Metalle durch Königswasser oxydiren, so mengt sich unlösliches Chlorsilber und schwer-

lösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; behandelt man sie mit Salpetersäure, so erhält man Antimonoxyd, oder antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte nun wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren; da indessen durch Salpetersäure das Antimonoxyd nicht gänzlich abgeschieden wird, und etwas von demselben immer aufgelöst bleibt, so ist die Methode, durch Chlorgas diese Schwefelmetalle zu zerlegen, allen andern vorzuziehen.

Alle Schwefelmetalle werden durch Chlorgas zersetzt, doch geschieht die Zersetzung nicht bei allen gleich leicht. Vorzüglich lassen sich die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, welche zu Verbindungen gehören, die Berzelius Schwefelsalze genannt hat, sehr leicht, und in kurzer Zeit ganz vollständig zersetzen. Um diese Substanzen zu zerlegen, ist daher besonders die Behandlung mit Chlorgas anzurathen, vorzüglich wenn das Schwefelantimon oder das Schwefelarsenik mit solchen Schwefelmetallen verbunden ist, deren Metalle aus sauren Auflösungen gefällt werden, wie dies fast immer der Fall ist.

Wenn indessen Schwefelantimon oder Schwefelarsenik nur mit den Schwefelverbindungen des Eisens oder anderer Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, verbunden ist, so ist das Oxydiren durch Königswasser der Behandlung mit Chlorgas vorzuziehen. Man löst dann die Schwefelmetalle in Königswasser auf, und setzt, wenn Schwefelantimon zugegen ist, Weinsteinsäure zu der Auflösung, die man noch durch Wasser gehörig verdünnt. Darauf filtrirt man den abgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man die überschüssig hinzugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und das Arsenik. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssig-

keit übersättigt man mit Ammoniak, und schlägt dann das Eisen, oder die andern, durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nieder; wegen Gegenwart der Weinsteinsäure kann man sich hierzu keines andern Fällungsmittels bedienen. — Nur wenn Nickel vorhanden ist, muß, da sich dieses aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwer fällen läßt, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, wie die Fahlerze, Rothgülden, Bourmonit u. s. w., sind, wenn sie im gepulverten Zustande angewandt werden, nach einer Stunde, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfang die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon in der Kälte vom Chlorgas größtentheils vollständig zersetzt, wenn dasselbe lange darüber geströmt hat, so daß die nachherige Erwärmung vorzüglich nur dazu dient, die gebildeten flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. Unter den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Nicht so leicht werden einfache Schwefelmetalle zersetzt. Weit langsamer sind Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenik- oder Antimonmetallen zu zersetzen, wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspießglanzerz. Man kann diese Verbindungen bei Quantitäten von nur wenigen Grammen zwölf Stunden und noch länger erhitzen, während man Chlorgas darüber streichen läßt, ohne daß dadurch eine vollständige Zersetzung erfolgt.

Wenn in der Kälte über eine Schwefelverbindung lange Chlorgas geströmt hat, so muß man, wenn man die

Kugel des Apparats zu erwärmen anfängt, alle Vorsicht anwenden, um zu verhüten, daß die Flüssigkeit der Flasche nicht in die erwärmte Kugel trete, wodurch dieselbe zerspringt. Nach angefangener Erwärmung wird oft so viel Chlorgas von der noch nicht ganz zersetzten Verbindung absorbiert, daß dadurch ein Steigen der Flüssigkeit aus der Flasche bewirkt wird. Gießt man, um dieses Steigen zu verhüten, plötzlich zu viel Schwefelsäure in die Entbindungsflasche, so wird dadurch oft ein so rascher Strom von Chlorgas entwickelt, daß mit dem entweichenden Chlorgas Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle so rasch durch das Wasser der Flasche strömen können, daß sie entweichen, ohne davon absorbiert zu werden. Jeder, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, wird gewiß im Anfange das Unglück haben, bei der Erwärmung der Kugel das Steigen des Wassers der Flasche in dieselbe nicht verhindern zu können. Nur nach einigen Versuchen erlernt man die Vorsichtsmaafregeln, die dieses Steigen verhüten.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so muß man die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorsilber enthalten ist, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies wohl durch Ammoniak auflösen, da indessen geschmolzenes Chlorsilber schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwickelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen durchaus nothwendig, alle in der
Na-

Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie fast alle in Stücken bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als Vorlage dient, geworfen werden können. — Die andern Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie S. 103. abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkommt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen; dies darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalls, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbin-

dungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie S. 81. abgebildet ist, zerlegt. Das entstehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das Wasser, welches durch den Sauerstoff des Oxyds gebildet wird, theils in der Glaskugel *g* sich condensirt, theils in der Röhre *h*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, absorbirt wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Metalls, so wie die des gebildeten Wassers, und findet daraus leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des Oxyds ergiebt sich die des Schwefelmetalls. Enthält die Verbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder wendet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur Untersuchung an, so kann man die Glaskugel *g* fortlassen, und die Glasröhre der Kugel *e* unmittelbar mit der Röhre *h* verbinden. Diese Methode der Analyse ist einer andern vorzuziehen, nach welcher man das Antimonoxyd durch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz, wie z. B. durch Weinstein, vom Schwefelantimon zu trennen sucht. Ist die zu untersuchende Verbindung in einem sehr fein zertheilten Zustande, so kann durch anhaltendes Kochen mit Weinstein und Wasser Schwefelantimon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so muß man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oder Königswasser, und bestimmt die Menge des Schwefels, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf bestimmt man die Menge des Metalloxydes, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann

leicht die Menge des Schwefelmetalls, und auch die des Oxyds.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergibt sich zum Theil schon von selbst aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflösbaren schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum anwendet. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

f. 2. 786.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung unlöslich in Wasser, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, muß man einen andern Weg einschlagen. Solche schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschuß einer Auflösung von kohlen-saurem Kali oder kohlen-saurem Natron gekocht wird. Man erhält dann kohlen-saure Kalkerde, die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süßt sie darauf aus, trocknet sie, und bestimmt dann das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem Wägen glühen, aber

da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren könnte, so muß die geglühte Kalkerde, wie geglühte oxalsaure Kalkerde, mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, S. 17., angegeben ist. Die von der kohlen-sauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die aufser schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlen-saures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die andern, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur vollständig durch kohlen-saures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmilzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlen-saurem Alkali gemengt, und dann einem solchen Feuer ausgesetzt, daß die Mischung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so muß man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, daß die Masse nicht ordentlich zusammenfließt.

Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlen-saure Strontianerde und kohlen-saure Baryterde ungelöst zurück, welche, nach dem Ausstüßen, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden; in der Auflösung bestimmt man dann die Menge jeder Erde nach früher angeführten Methoden. Die von den kohlen-sauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält, aufser schwefelsaurem Alkali, noch das

überschüssig zugesetzte kohlen saure Alkali; man übersättigt sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der sauren Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der in derselben befindlichen Schwefelsäure, die auch in der untersuchten Verbindung enthalten war.

Enthält die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so wird, nach dem Glühen mit kohlen saurem Alkali, bei der Behandlung mit Wasser, eine Spur von Bleioxyd aufgelöst. Man fällt diese aus der Auflösung, wenn man die Menge der Schwefelsäure nicht bestimmen will, unmittelbar durch etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei. Will man aber auch die Menge der Schwefelsäure in der Auflösung bestimmen, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde; zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann etwas Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die Spuren von Blei als Schwefelblei gefällt werden. — Was von der mit kohlen saurem Alkali geglühten Masse, bei der Behandlung mit Wasser, ungelöst zurückgeblieben ist, besteht aus Bleioxyd. Man glüht dies, wenn es rein ist, in einem kleinen Porcellantiegel und bestimmt die Menge desselben; oder man löst es, wenn es andere Bestandtheile, wie z. B. Eisenoxyd, enthält, in Salpetersäure auf, und trennt es von den fremden Bestandtheilen auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. — Da mehrere im Wasser auflöbliche Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelkalium und Schwefelnatrium, im Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin unauflöslich sind, so kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zu-

stande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlen-sauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit Alkohol, und süßt das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung außerdem noch unzersetzt kohlen-saures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol, bei dem schwefelsauren Alkali zurück. — In der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalls könnte man die Menge des Schwefels auf die Weise bestimmen, daß man zu derselben einen Ueberschuß von einer alkoholischen Auflösung eines Metallsalzes setzt, dessen Metall mit dem Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man könnte dazu eine alkoholische Auflösung von Kupferchlorid anwenden. Das aufgelöste Schwefelmetall muß in einer Flasche, welche durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, enthalten sein, und auch die Fällung darin geschehen, um so viel wie möglich die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu verhindern. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne daß es ausgesüßt worden ist, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure, die vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt werden muß, die Menge des Schwefelmetalls berechnet. Man könnte auch in der Auflösung des Schwefelmetalls statt des Schwefels die Menge des alkalischen Metalls bestimmen.

Die Trennung des Schwefelbaryums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch bloßes heißes luftfreies Wasser beim Ausschluss der Luft geschehen.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalls mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur

in einer wässrigen Auflösung untersucht werden, so kann man in einem bestimmten Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalls durch Kupferchloridauflösung auf die Weise bestimmen, wie es so eben gezeigt worden ist; in einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge der Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge des schwefelsauren Salzes. Dies geschieht am besten auf die Weise, daß man zu der Auflösung Chlorbaryum setzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Da aber die Auflösung in manchen Fällen kohlen-saures Alkali enthalten könnte, so würde dann mit der schwefelsauren Baryterde auch kohlen-saure Baryterde gefällt worden sein. Es ist daher immer gut, die Flüssigkeit über der gefällten schwefelsauren Baryterde abzugießen, und letztere dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Es ist von keinem Nachtheil, wenn die schwefelsaure Baryterde mit etwas gefälltem Schwefel verunreinigt ist, denn dieser wird beim Glühen der schwefelsauren Baryterde verflüchtigt.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsaurer Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der erstern kann die selenichte Säure mittelst schweflichtsauren Ammoniaks als Selen gefällt werden. — In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Selen-säure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn dieselben im freien Zustande, als auch in Salzen vorkommen, kann nur auf die Weise geschehen, daß man die concentrirte Auflösung derselben, oder die trocknen Salze,

nachdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, so lange vorsichtig kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr bemerkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure verwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die oben angeführte Art getrennt werden kann.

In Salzen, die unlöslich im Wasser und in Säuren sind, könnte die Trennung auf ähnliche Weise durch's Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschehen. Da indessen in diesen unlöslichen Salzen die Reduction der Selensäure zu selenichter Säure sehr schwierig ist, so ist es besser, die in Säuren unlösliche Verbindung mit kohlen-saurem Alkali auf die Weise zu schmelzen, wie S. 323. gezeigt worden ist. In der von den entstandenen kohlen-sauren unlöslichen Salzen abfiltrirten Flüssigkeit, welche schwefelsaures, selensaures und überschüssig angewandtes kohlen-saures Alkali enthält, kann durch Chlorwasserstoffsäure die Selensäure leichter zu selenichter Säure reducirt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Wenn die Säuren im freien Zustande oder in Salzen vorkommen, so wird zu der Auflösung derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann eine Auflösung von einem Baryterdesalze zugesetzt. Sind die Salze im Wasser unlöslich, so werden sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen durch Salpetersäure aufgelöst, und dann zu der verdünnten sauren Auflösung eine Auflösung des Baryterdesalzes hinzugefügt. Es wird hierdurch nur die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Baryterdesalze der Arseniksäure und der arsenichten Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, indem man sie durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällt. Will man diese Säuren nach der Methode von Berthier bestimmen (S. 265.), so muß vorher mittelst verdünnt-

ter Schwefelsäure die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft werden.

III Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht, ähnlich wie die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure, am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in wenigem Wasser auf, und kocht, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Man kann nun zuerst das gebildete Chromoxyd durch Ammoniak fällen, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niederschlagen, oder umgekehrt, erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das Chromoxyd; doch muß dann durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde vorher hinweggeschafft werden. — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleunigen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

IV In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls mittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig; daß dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlen saurem Alkali schmelzen, und auf ähnliche Weise beide Säuren bestimmen,

wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 328.).

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dafs man sie oxydirt, und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen mufs indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen, und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation

der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist. Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwicklung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlsaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die der schweflichten Säure berechnet.

Statt des salpetersauren Kali's kann man sich des chlorsauren Kali's bedienen. Es ist gut, dasselbe mit kohlsaurem Kali oder Natron, und dann mit dem zu untersuchenden schweflichtsauren Salze zu mengen. Das Gemenge wird in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt; die geglühte Masse wird darauf eben so wie die mit salpetersaurem Kali geschmolzene behandelt.

Bestimmung der Unterschweifelsäure und deren Salze. — Befindet sich diese Säure oder deren Salze in concentrirten Auflösungen, so werden dieselben,

wie die der schweflichtsauren Salze, durch starke Salpetersäure oxydirt. Man muß hierbei Wärme anwenden, weil die Oxydation in der Kälte nicht geschieht. Man kann auch die Auflösungen durch Chlorgas oxydiren, während man sie erhitzt. Die durch Oxydation der Unterschwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der Menge derselben die der Unterschwefelsäure berechnet.

Wenn man trockne neutrale unterschwefelsaure Salze auf die Weise untersucht, daß man sie mittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, so darf das Oxydirte nicht bis zur Trockniß abgedampft und die trockne Masse geglüht werden; denn durch diese Oxydation entstehen zweifach schwefelsaure Salze, oder neutrale schwefelsaure Salze und überschüssige Schwefelsäure. Man muß deshalb die durch Salpetersäure oxydirte Masse mit Wasser verdünnen, und die Menge der erhaltenen Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmen.

Die Oxydation der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydation der schweflichtsauren Salze, durch Schmelzen in einem Platintiegel mit salpetersaurem Kali oder chlorsaurem Kali geschehen, die mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt sind. Die geglühte Masse wird eben so behandelt, wie die der durch die genannten Stoffe oxydirten schweflichtsauren Verbindungen. Es ist indessen nöthig, bei der Oxydation der unterschwefelsauren Salze mehr Vorsicht anzuwenden, als bei der der schweflichtsauren, weil die Einwirkung etwas lebhafter ist.

Man kann auch die trocknen unterschwefelsauren Salze auf die Weise untersuchen, daß man eine gewogene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. Die in dem schwefelsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so

viel Schwefel, als die Unterschweifelsäure in der Verbindung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, woraus sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers ergibt.

Bestimmung der unterschweiflichten Säure und deren Salze. — Wenn unterschweiflichtsaure Salze im festen Zustande zu untersuchen sind, so müssen sie, wie die trocknen unterschweifelsauren Salze, mittelst rauchender Salpetersäure mit der gehörigen Vorsicht oxydirt werden. Die oxydirte Masse wird mit Wasser verdünnt. Hat sich dabei etwas Schwefel ausgeschieden, so wird er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und für sich bestimmt. Aus der Flüssigkeit wird durch eine Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure gefällt, und aus ihr die Menge der unterschweiflichten Säure berechnet.

Soll die Oxydation eines unterschweiflichtsauren Salzes mittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geschehen, so muß man dabei vorsichtiger verfahren, als bei der Behandlung der schweflichtsauren und unterschweifelsauren Verbindungen durch jene Stoffe, denn die Einwirkung ist weit heftiger. Das salpetersaure oder das chlorsaure Kali muß, mit einem Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron, recht innig mit der unterschweiflichtsauren Verbindung in einem Platintiegel gemengt, und die Mischung noch mit dem oxydierenden Salze bedeckt werden. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einer Auflösung von Chlorbaryum, wie die mit den genannten oxydierenden Salzen behandelten schweflichtsauren und unterschweifelsauren Verbindungen.

Ist indessen ein unterschweiflichtsaures Salz in einer Auflösung enthalten, so kann in derselben nicht gut die unterschweiflichte Säure weder durch Salpetersäure, oder durch Königswasser, noch selbst durch Chlorgas mit Sicherheit und ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt

werden. Die unterschweflichte Säure wird in den Auflösungen ihrer Salze durch freie Säuren in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt; es dauert ziemlich lange, ehe diese Zersetzung vollendet ist, aber es ist dabei leicht zu befürchten, daß selbst bei der Behandlung mit Chlorgas etwas schweflichte Säure entweichen kann, vorzüglich wenn der Strom des Chlorgases zu langsam geht. Es ist deshalb vorzuziehen, die unterschweflichte Säure in ihren neutralen Auflösungen auf eine andere Weise zu bestimmen.

Es geschieht dies am besten folgendermaassen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, doch so, daß letztere in einem ziemlich großen Ueberschusse vorhanden ist. Man erwärmt darauf das Ganze. Die unterschweflichte Säure wird dadurch zersetzt; die Hälfte des Schwefels derselben verwandelt sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure, die als schwefelsaures Silberoxyd in der Auflösung bleibt; die andere Hälfte des Schwefels verbindet sich mit dem reducirten Silber, und scheidet sich als schwarzes Schwefelsilber aus. Man filtrirt dasselbe, und süßt es gut aus, was am besten mit heißem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. In der abfiltrirten Auflösung bestimmt man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, welche frei von Chlorbaryum sein muß, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und kann aus der Menge derselben schon die der unterschweflichten Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschweflichten Säure enthält. Auf eine ähnliche Weise ließe sich auch aus der Menge des erhaltenen Schwefelsilbers die Menge der unterschweflichten Säure berechnen, da es auch die Hälfte des Schwefels derselben enthält.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, daß die Auflösung der Silberoxydauflösung verdünnt angewandt wird, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden muß. Es würde dadurch der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlormetall enthalten ist, so wird das gebildete Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt werden; es ist dann also eine größere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschuß vorhanden sein muß.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Die Verbindungen beider entstehen, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht wird. Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben im aufgelösten Zustande untersucht werden sollen, geschieht auf die Weise, daß man zuerst die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen, und dadurch gegen den Luftzutritt geschützt werden kann, mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd vermischt. Es wird dadurch aus dem aufgelösten Schwefelmetall weißes Schwefelzink gefällt, welches, nachdem es sich vollständig gesenkt hat, sogleich abfiltrirt und mit wenigem Wasser ausgesüßt werden muß. Man darf zum Aussüßen dieses Schwefelzinks nicht Wasser anwenden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Es ist deshalb nöthig, das Filtriren sehr zu beschleunigen, und den Zutritt der Luft dabei so viel wie möglich vom Niederschlage abzuhalten. Nach dem Aussüßen oxydirt man denselben mittelst rauchender Salpetersäure, bestimmt die Menge der entstandenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die des Schwefels im aufgelösten Schwefelmetall. Zu der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird eine verdünnte Auflösung von sal-

petersaurem Silberoxyd gesetzt, das Ganze erwärmt, und die Menge der unterschweflichten Säure auf die Weise bestimmt, wie es oben angegeben wurde. In der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit, oder besser noch, in einer neuen Auflösung einer gewogenen Menge der Verbindung bestimmt man die Menge des Alkali's, wovon ein Theil als Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war.

Statt des Zinkoxydsalzes darf nicht ein Kupferoxyd- oder Bleioxydsalz angewandt werden, obgleich die durch dieselben gebildeten Schwefelmetalle besser mit reinem Wasser ausgesüßt werden können, als Schwefelzink; denn von jenen Oxyden zersetzt das Kupferoxyd die unterschweflichte Säure, und das Bleioxyd bildet mit derselben ein schwerlösliches Salz. Als Zinkoxydsalz darf das schwefelsaure Zinkoxyd und auch das Chlorzink nicht angewandt werden, weil dann die Bestimmung der unterschweflichten Säure mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man muß daher neutrales salpetersaures oder essigsaures Zinkoxyd wählen.

Die Analyse der Verbindungen der unterschweflichten sauren Salze mit Schwefelmetallen kann auch auf die Weise geschehen, daß man zu der Auflösung derselben einen Ueberschuß einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und sie damit erwärmt, bis die vollständige Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstandene Schwefelsäure mittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der in der Verbindung enthaltenen unterschweflichten Säure, indem deren Schwefelgehalt noch einmal so groß ist, als der in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Das erhaltene Schwefelsilber wird darauf mittelst rauchender Salpetersäure, die frei von Chlor-

Chlorwasserstoffsäure sein muß, oxydirt, und die oxydirte Masse nach der gehörigen Verdünnung mit Wasser mittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man eine gleich große Menge ab, wie man früher für die Bestimmung der unterschweflichten Säure erhalten hatte; der Schwefel der übrig bleibenden schwefelsauren Baryterde ist der des in der Verbindung enthaltenen Schwefelmetalls.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung mehrere Säuren des Schwefels enthalten, und sollen die Quantitäten derselben bestimmt werden, so kann man auf verschiedene Weise verfahren. — Befinden sich in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, und zwar im ungebundenen Zustande, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschufs, und berechnet aus dem Gewicht der gefällten schwefelsauren Baryterde, die während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden muß, die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man dann entweder einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nachher, um auf diese Weise die überschüssig hinzugesetzte Baryterde zu fällen; oder man verdampft die Auflösung langsam bis zur Trockniß, wodurch die freie Baryterde mit Kohlensäure verbunden wird, und nachher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. In beiden Fällen filtrirt man die kohlen-saure Baryterde ab, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Man bestimmt dann den Gehalt an Baryterde im gefällten schwefelsauren Salze, und berechnet daraus die Menge der Unterschwefelsäure, welche zur Sättigung derselben erforder-

lich ist. — Auf dieselbe Weise geschieht die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure, die man Schwefelweinsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften der Unterschwefelsäure nahe kommt, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschwefelsäure an Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure bestimmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene Quantitäten der Verbindung zu untersuchen. In der einen bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung derselben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Die andere Quantität der Verbindung behandelt man mit Salpetersäure, mit Königswasser, mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali, um in derselben die Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure auf die Weise zu oxydiren, wie es oben angegeben worden ist. Wenn dies geschehen ist, fällt man die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, und bestimmt die Menge derselben. Es ergiebt sich aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden sind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxydation der Unterschwefelsäure entstanden ist, woraus sich dann die Menge der Unterschwefelsäure leicht berechnen läßt.

Sind schwefelsaure Salze mit schweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Quantitäten der Säuren auf eine ähnliche Weise bestimmt werden; es muß nur zur Bestimmung der Schwefelsäure die Auflösung vor der Fällung derselben durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden.

Sind hingegen schwefelsaure Salze mit unterschweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Säuren in diesen Salzen schwerer auf ähnliche Weise ihrer Menge nach bestimmt werden,

wie dies bei Mischungen von schwefelsauren Salzen mit unterschwefelsauren und schweflichtsauren Salzen geschehen kann. Denn wird die Auflösung, wenn sie neutral ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde auch schwerlösliche unterschweflichtsaure Baryterde nieder, welche indessen durch vieles Wasser vollkommen von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Eine freie Säure zur Auflösung der unterschweflichtsauren Baryterde darf nicht hinzugesetzt werden, da diese die Säure derselben in Schwefel und in schweflichte Säure zersetzt.

Eine leichtere Art, in Verbindungen von schwefelsauren Salzen mit unterschweflichtsauren die Säuren zu bestimmen, ist folgende: Man setzt zu der Auflösung eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und erwärmt sie damit so lange, bis die Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird entweder auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, nach dem Trocknen seiner Menge nach bestimmt, und aus seinem Schwefelgehalt die Menge der unterschweflichten Säure berechnet, oder man oxydirt es durch rauchende Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein muß, bestimmt die Menge der durch Oxydation erhaltenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge der unterschweflichten Säure. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt der Schwefelsäure. Man zieht von der Menge derselben diejenige Quantität ab, die durch Oxydation der unterschweflichten Säure entstanden ist, und deren Schwefelgehalt eben so groß ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber. Der Rest zeigt die Menge der Schwefelsäure an, die in der Verbindung im schwefelsauren Salze enthalten war.