ausgesetzt aber nirgends bewiesen wurden, irrig sind, und betrachte dieselben als vollkommen widerlegt *).

**Ueber die Einwirkung des neutralen chromsauren Kali's auf Schwefelleber und eine neue Bereitung des unterschwelligsauren Kali's;
von O. Döpping.**

Die Veranlassung zu der folgenden Untersuchung gab eine bei der Bereitung der Chromoxydes gewonnene Salzlauge, die, der Untersuchung zu Folge, aufser Schwefelsäure noch unterschwellige Säure enthielt.

Ein für viel Zwecke brauchbares, sich durch seinen schönen Farbton auszeichnendes, Chromoxyd erhält man nämlich wie bekannt durch die Reduktion des (sauren) chromsauren Kalis mittelst Schwefel bei gelinder Glühhitze. Lassaigne **), von dem dieses Verfahren angegeben wurde, schreibt auf das saure chromsaure Kali eine gleiche Gewichtsmenge Schwefel, auf 100 Theile des neutralen Salzes 40 Th. Schwefel vor. Der atomistischen Zusammensetzung nach ist, um ein Aequivalent doppelt chromsaures Kali in Chromoxyd und schwefelsaures Kali zu verwandeln, ein Aequivalent Schwefel erforderlich; von dem neutralen chromsauren Kali werden, auf ein Aequivalent Schwefel, zwei Aequivalente erfordert, und dann müßte der Rech-

*) Nach neueren von mir angestellten Versuchen giebt Kalbs-, Hammels- und Ochsenblut eine Asche, die mit Säuren nicht aufbraust, keine Kohlensäure und demzufolge das Blut auch keine milchsauren Alkalien enthält. Das Nähere in einer spätern Untersuchung. E.

**) Schubarth's Elemente der technischen Chemie.

nung nach Kali in Freiheit treten, wenn der Prozeß in dieser Einfachheit vor sich gieng.

Der bei der Darstellung des Chromoxydes, nach obiger Weise, gewöhnlich verwendete Ueberschuß von Schwefel ist auf das einmal gebildete Oxyd des Chroms von keinem Nachtheil, indem dieses dadurch keine weitere Veränderung erfährt. Der überschüssige Schwefel entweicht theils durch die hohe Temperatur gasförmig, indem er sich im Contact mit der Luft zu schwefliger Säure oxydirt, theils tritt er mit dem vorhandenen Kali in Wechselwirkung. Je nach der Menge des Schwefels, und der Temperatur, welche zum Glühen des Gemenges angewendet wurde, sind die Verbindungen, welche aus dem Zusammenwirken des Schwefels, des Kalis und dem Sauerstoff der Chromsäure entstehen, verschieden. Schwefelsäure, unterschweflige Säure und Schwefelkalium, wurden bei mehreren Untersuchungen in den Flüssigkeiten, welche durch das Auswaschen des Chromoxydes erhalten worden waren, nachgewiesen. In einigen derselben bestanden die aufgelösten Salze aus Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, und zwar dann, wenn ein grosser Ueberschuß von Schwefel angewendet wurde, in Anderen, wo ein großer Ueberschuß des Schwefels vermieden worden, nur aus schwefelsaurem Kali und unterschwefligsaurem Kali.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der ersten Einwirkung des chromsauren Kalis auf den Schwefel, bei einem Ueberschuß des letzteren unterschwefligsaures Kali entsteht, welches, theils durch die zugeführte Wärme, mehr aber durch die weiter entstehende hohe Temperatur, welche die Reduktion des chromsauren Kalis begleitet, wieder vernichtet wird, indem es in die angegebenen Verbindungen zerfällt.

Eine Methode zur Bereitung des unterschwefligsauren Kalis wollte, aus dem angeführten Grunde, auf diesem Wege nicht gelingen. Andere Resultate bekam ich aber, als ich eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali (1 Theil Salz auf 8 Th.

Wasser) auf Schwefelkalium wirken liefs. In einem ersten Versuch wurde eine Auflösung von neutralem chromsaurem Kali mit starker Kalilauge (1,27 spec. Gew.) und Schwefel im Sandbade bei einer Temperatur, welche den Siedpunkt der Flüssigkeit nicht ganz erreichte, digerirt. Die Reduktion des chromsauren Kalis begann bald und Chromoxydhydrat schied sich aus. Da die Ingredienzien nur in einem approximativen Verhältnisse zu einander gegeben worden waren, so wurde von dem Einen oder dem Andern nach und nach so viel zugesetzt, bis kein freies Schwefelkalium und chromsaures Kali mehr in der Flüssigkeit enthalten waren, wobei das Schwefelkalium dem chromsauren Kali, das letztere dem ersten wieder als Reagens diente.

Es ist erforderlich, dafs man das Gemenge von Zeit zu Zeit umschüttelt, damit der Schwefel, welcher sich mit dem ausgeschiedenen Chromoxyd zu Boden setzt, mit der Kalilauge und dem chromsauren Kali in gehörige Berührung komme. War die Einwirkung beider Substanzen aufeinander bis zu dem angegebenen Verhältnisse vorgerückt, so wurde die Salzlauge vom Chromoxyd und überschüssigen Schwefel abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen, die Flüssigkeit in einem passenden Gefäfs zum Sieden erhitzt und einige Zeit kochend erhalten. Dies Verfahren ist erforderlich, wenn man die Salzlauge, welche stets freies Kali enthält, vom Chromoxyd vollständig befreien will, indem durch die blofse Digestionswärme nicht alles Chromoxyd aus dem Kali abgeschieden werden kann.

Die Lauge besitzt nach dem Filtriren eine gelbliche Farbe, ist frei von Schwefelsäure, und zum Krystallisationspunkt abgedampft, schiefst daraus ein Salz in weifslichen prismatischen Krystallen an. Die Mutterlauge lieferte, von dem Salze entfernt, ohne weitere Verdunstung ein Salz, dessen Gestalt ein rhombisches Octaëder ist und von dem Krystalle erhalten wurden, die im Längedurchmesser ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll haben mochten. Die Farbe des Salzes ist gelb, die Form deutlich ausgebildet. In

der Hitze verhielten sich beide Salze ganz gleich, sie gaben, wie das unterschwefligsaure Kali, Schwefel ab und es blieb ein röthlichbrauner Rückstand, der sich nach länger fortgesetztem Glühen weifs brannte. Die Auflösung der Salze, mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, trübte sich nach einiger Zeit, -es bildete sich eine reichliche Abiagerung von Schwefel unter Entwicklung von schwefliger Säure. Diese Reactionen, so wie das Verhalten der aufgelösten Salze zu Baryt-, Blei- und Silbersalz-Solution, deutete darauf hin, dafs beide Salze in ihrer Zusammensetzung unterschweflige Säure enthielten.

Um das Salz auf eine noch einfachere und expeditere Weise zu erhalten, wendete ich in einem zweiten Versuch zur Reduktion des neutralen chromsauren Kalis eine Auflösung von Schwefelleber an, die durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlen-sauren Kalis und Schwefel bereitet worden. Die Auflösung des chromsauren Kalis wurde in einer Abdampf-Schale, wie die vorige im Sandbade, erhitzt und nach und nach so viel Schwefellebersolution zugesetzt, bis beide Flüssigkeiten gegenseitig nicht mehr aufeinander einwirkten. Man erfährt dieses am sichersten, wenn man etwas der Salzlauge von dem Chromoxyd abfiltrirt, einen Theil derselben mit chromsauren Kali, den anderen mit Schwefelleber einige Zeit zum Sieden erhitzt. Bleibt die Flüssigkeit unverändert, d. h. scheidet sich kein grüner Niederschlag in der einen oder der andern Probe ab, so ist die Reduktion des chromsauren Kalis vollendet. Hierbei ist aber nicht aufser Acht zu lassen, dafs, da in der Salzlauge, vermöge des Herganges des Prozesses, stets freies Kali vorhanden ist, dieses einen Theil des Chromoxydhydrats aufgelöst enthalten kann, das sich beim Kochen abscheidet. Man thut daher wohl, um nicht getäuscht zu werden, die filtrirte Salzlauge vor der eben erwähnten Prüfung, für sich erst zum Sieden zu erhitzen und, im Falle sich Chromoxyd abscheidet, dieses zu entfernen.

Das sich ausscheidende Chromoxydhydrat besitzt eine gal-

lertartige Beschaffenheit und, wenn die Lösungen der Schwefelleber und des chromsauren Kalis zu concentrirt sind, besteht oft der ganze Inhalt der Schale zu einer grünen Gallerte. Im letzteren Fall hilft man sich durch einen Zusatz von Wasser. Nach vollendeter Zersetzung wird das Ganze, um die voluminöse Beschaffenheit des Chromoxydhydrats zu vermindern, und das noch in dem freien Kali gelöste auszuscheiden, eine Zeitlang im Sieden erhalten, die Salzlauge dann abfiltrirt (was bei Verarbeitung größerer Massen, am besten durch befeuchtete Leinwand geschieht) das Chromoxyd mehrmals mit Wasser ausgekocht, und sämtliche Laugen, nachdem man sie abermals eine Zeitlang im Sieden erhalten hat, wobei sich immer noch etwas Chromoxyd ausscheidet, zur Krystallisation befördert. — Da man nach dem beschriebenen Verfahren alles in dem chromsauren Kali enthaltene Chrom als Oxyd wieder erhält, welches wieder in chromsaures Kali regenerirt, oder zu anderen Zwecken verwendet werden kann, so verbindet diese Methode der Darstellung des unterschwefligsauren Kalis mit den früher gebräuchlichen, aufser der einfachen Darstellungsart auch gleiche Wohlfeilheit.

Die Salzlauge besitzt, wie die vorher erwähnte, eine gelbe Farbe, bei dem gehörigen Grad von Concentration scheidet sich zuerst eine geringe Menge schwefelsaures Kali aus derselben ab, welches seinen Ursprung aus der Schwefelleber hat, wenn diese beim Schmelzen einer zu starken Hitze ausgesetzt worden, oder das kohlen saure Kali schwefelsäurehaltig war. Nach der Entfernung des schwefelsauren Kalis und beim stärkern Concentriren der Lauge, schiefst das unterschwefligsaure Kali in schön ausgebildeten, großen rhombischen Octaëdern von gelber Farbe an. Verdunstet man die Mutterlauge weiter, so krystallisirt daraus ein weniger intensiv gelb gefärbtes Salz, dessen Form eine sechsseitige Säule ist, welche oben mit zwei Flächen zugeschärft ist. Concentrirt man die Salzlauge zu stark, so ge-

steht oft die ganze Flüssigkeit zu einer aus feinen glänzenden Nadeln bestehenden Masse.

Beide Salze, das obenerwähnte in Octaëdern, und das in Prismen krystallisirende, scheiden sich jedoch nicht immer in der ebenerwähnten regelmäßigen Folge ab, denn man erhält aus einer und derselben Salzlauge bald das Eine zuerst bald das Andere, und nicht selten sieht man, daß sich nach dem weitem Verdunsten der Mutterlauge die Formen des Octaëders wieder bilden, nachdem sich vorher schon eine Krystallisation des octaëdrischen und prismatischen Salzes ausgeschieden hatte. Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung scheint von der Concentration der Lauge und einem mehr oder weniger raschen Eindampfen derselben abzuhängen, welcher gehörige Concentrationsgrad, die willkührliche Abscheidung des einen oder des andern Salzes zu bezwecken, um so schwieriger zu treffen ist, da sich das Salz leicht in Wasser löst und deßwegen ein sehr starkes Eindampfen der Lauge nothwendig macht.

Die chemischen Eigenschaften dieser Salze weichen, so weit ich dieselben verfolgte, in keiner Beziehung von den Eigenschaften des nach anderen Methoden bereiteten unterschwefligsauren Kalis ab: — ihr Verhalten zu Reagentien habe ich bereits oben erwähnt. — An trockner Luft verändern sich die Krystalle nicht, an feuchter Luft zerfließen sie nach und nach, besonders leicht die des octaëdrischen Salzes. Bei höherer Temperatur getrocknet verlieren sie das Krystallwasser und werden weiß. Es scheint daher das Krystallisationswasser dieser Salze zu der eigenthümlichen Färbung derselben, in einer ähnlichen Beziehung zu stehen, wie in dem schwefelsauren Kupferoxyd und dem schwefelsauren Eisenoxydul u. n. a. gefärbten wasserhaltigen Salzen. Daß die Färbung keiner fremden Ursache zuzuschreiben ist, vielleicht einem denkbar möglichen Gehalt von Schwefelkalium, beweist sein Verhalten zu der Auflösung eines

Bleisalzes. Auch kein Gehalt an Chrom konnte aufgefunden werden.

Das Auftreten dieses Salzes in der erwähnten eigenthümlichen und im allgemeinen seltenen Krystallform, veranlaßte mich, um über die Constitution desselben, jeden Zweifel zu beseitigen, es einer Analyse zu unterwerfen. Ich theile die Resultate derselben in Folgendem mit:

Beide Salze wurden zur Entfernung des hygroscopischen Wassers theils über Schwefelsäure getrocknet, theils zwischen Druckpapier mit Hülfe einer hydraulischen Presse ausgepreßt, und letztere Operation einige Mal wiederholt, bis das Papier keine Feuchtigkeit mehr aufnahm. Im Wasserbade bis zu 100° C. erhitzt verlieren beide Salze ihr Krystallwasser so vollständig, daß man bei denselben, wenn sie in einem Oelbade bis zu 150° — 160° erhitzt werden, keine Gewichtsabnahme mehr bemerkt. Jedoch entweichen die letzten Antheile nur sehr langsam und man erreicht den Zweck schneller, wenn sogleich mit Hülfe der Temperatur von 150° — 160° operirt wird.

α. Bestimmungen des Wassers im prismatischen Salze.

1) 0,903 des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° 0,076 Wasser.

2) 0,992 des mittelst Papier getrockneten Salzes bei 150° 0,067 Wasser.

Bei der ersten Bestimmung verloren somit 100 Th. des Salzes 8,41 pCt.; in der zweiten 100 Th. 8,77 pCt.

β. Bestimmung des Kalis im wasserfreien prismatischen Salze.

1) 1,512 wasserfreies Salz gaben, in einem Platintiegel so lange gegläht, bis die Farbe der Salzmasse in eine weiße übergegangen, und keine Gewichtsveränderung mehr bemerkbar war, 1,368 neutrales schwefelsaures Kali.

2) 1,049 gaben, auf dieselbe oben erwähnte Weise behandelt, 0,964 neutrales schwefelsaures Kali.

100 Th. des Salzes enthalten nach 1) 45,08 Kali.

nach 2) 45,23 „

Eine direkte Bestimmung der Säure, oder des Schwefels, wurde nicht vorgenommen. da sich aus den angegebenen Resultaten die Zusammensetzung derselben mit Sicherheit berechnen läßt. Es müssen, wenn die Analysen richtig sind, die Mengen des erhaltenen schwefelsauren Kalis, zu denen des zur Analyse angewendeten Salzes in demselben Verhältniß stehen, wie das Atomgewicht des schwefelsauren Kalis zu dem des unbekann- Salzes. Führt man diese einfache Rechnung aus, so erhält man aus den Resultaten:

1) 1188,57

2) 1187,31.

Das Atomgewicht des wasserfreien unterschwefligsauren Kalis ist = 1192,23. Die Differenz der beiden ersten Größen und der letzteren ist so gering, daß man über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel hegen kann.

Berechnet man aus obigen Resultaten die procentische Zusammensetzung des Salzes, so erhält man, wenn dem Wasser die mittlere Beobachtungsgröße gegeben wird, aus

1) Kali	45,08	2) 45,23
unterschweflige Säure	46,33	46,18
Wasser	8,59	8,59
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Dieser Wassergehalt entspricht, in der atomistischen Zusammensetzung des Salzes, einem Atom. Wird aus dem Atomgewicht des unterschwefligsauren Kalis, welches ein Mischungs- gewicht Wasser enthält, die procentische Zusammensetzung des Salzes berechnet, so erhält man:

Kali	45,22
unterschweflige Säure	46,16
Wasser	8,62
	<hr/>
	100,00.
	12 *

α Bestimmung des Wassers im octaëdrischen Salz

1) 3,869 des zwischen Papier mit Hülfe der Presse getrockneten Salzes verloren bei 150°, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar war, 0,511 Wasser.

2) 1,511 verloren, auf gleiche Weise getrocknet, 0,200 Wasser.

3) 1,196 verloren, über Schwefelsäure getrocknet, bei 150° 0,158 Wasser.

4) 1,445 gaben, über Schwefelsäure getrocknet, bei obiger Temperatur, 0,189 Wasser ab

100 Th. des Salzes verlieren nach 1) 13,21

2) 13,24

3) 13,21

4) 13,08 pCt. Wasser.

β . Bestimmung des Kalis im octaëdrischen Salz.

1) 1,058 lieferten. in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die Salzmasse eine weißse Farbe angenommen und in neutrales schwefelsaures Kali verwandelt worden war, 0,961 Rückstand.

2) 0,815 lieferten, auf gleiche Weise behandelt 0,739 neutrales schwefelsaures Kali als Rückstand.

100 Th. des Salzes enthalten nach 1) 49,11 Kali.

nach 2) 49,03 „

Da sich aus diesen Angaben, wie bei dem vorigen Salz, das Atomgewicht der Säure des untersuchten Salzes wieder berechnen läßt, so wurde keine besondere Bestimmung desselben vorgenommen. Das Atomgewicht des wasserfreien Salzes ergibt sich hieraus nach

1) zu 1201,12

2) zu 1203,23.

Beide Größen stimmen wieder mit dem berechneten Atomgewicht des wasserfreien unterschwelligsauren Kalis = 1192,23 in einem solchen Verhältniß überein, daß man das untersuchte octaëdrische Salz ebenfalls für ein unterschwelligsaures Kali, nur mit einem größern Wassergehalt, halten muß.

Aus obigen Resultaten ergibt sich, der Wassergehalt zu 13,18 als resultirende aus den Beobachtungen genommen, folgende procentische Zusammensetzung:

1) Kali	42,64	2) 42,57
unterschweflige Säure	44,18	44,23
Wasser	13,18	13,18
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Vergleicht man den Wassergehalt dieses Salzes mit demjenigen des vorigen, so sieht man, daß dieses die Menge des in dem vorigen Salze enthaltenen Wassers ungefähr anderthalbmal in sich schließt. Berechnet man hiernach den Wassergehalt, welcher mit einem Atom wasserfreien unterschwefligsauren Kali verbunden ist, so erhält man auf das Mischungsgewicht des letzteren = 1192,23, 181,03 Wasser. Diese Größe würde dem Werthe von $1\frac{1}{2}$ Atomen Wasser am nächsten kommen, und berechnet man, von der Annahme ausgehend, 1 Atom unterschwefligsaures Kali enthalte $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser, oder 2 Atome des wasserfreien Salzes 3 Atome Krystallwasser, so erhält man auf 100 Th.

Kali	43,35
unterschweflige Säure	44,25
Wasser	12,40
	<hr/>
	100,00.

Man könnte geneigt seyn anzunehmen, daß der Wassergehalt des Salzes zwei Atomen entspräche, und daß die Differenz zwischen dem gefundenen Wasser = 13,18 und dem berechneten = 15,87 durch die Trocknungsmethode des Salzes entstanden sey. Es wurde daher das Salz ohne alle Trocknung durch Glühen in schwefelsaures Kali verwandelt und aus diesem und der angewendeten Gewichtsmenge des Salzes das Mischungsgewicht des letzteren berechnet.

1) 1,641 unterschwefligsaures Kali gaben 1,286 neutrales schwefelsaures Kali. Das Atomgewicht des unterschwefligsauren Kalis hieraus berechnet giebt 1392,29; zieht man von die-

ser Zahl die Summe der Mischungsgewichte des Kalis und der unterschwefligen Säure = 1192,25 ab, so erhält man als Rest 200,4.

2) 1,337 gaben 1,050 schwefelsaures Kali. Das Atomgewicht des unterschwefligsauren Kalis hieraus berechnet ist = 1389,34. Nach Abzug von 1192,25 bleibt als Rest 197,09.

Beide Zahlen 197,09 und 200,04 erreichen den Werth der Summe von zwei Aequivalent Wasser nicht, da sie doch der Voraussetzung gemäß größer seyn müßten. Die obige Annahme kann daher auf keine Weise gerechtfertigt werden.

Analytische Anwendung von schwefliger Säure oder schwefligsauren Alkalien; von P. Berthier.

Die schweflige Säure und die schwefligsauren Alkalien sind schon seit längerer Zeit bei mehreren Erzscheidungsprocessen mit Vortheil angewendet worden. Ich habe selbst einige ihrer Anwendungen angegeben und hauptsächlich gezeigt: 1) daß man sich mittelst schwefliger Säure leicht vollkommen reines Titanoxyd und Zirkonerde verschaffen kann, die bekanntlich sehr schwer von den letzten Spuren Eisen zu befreien sind; 2) daß man damit leicht das Chrom vom Eisen, die Thonerde von der Beryllerde u. s. w. trennen kann. Bei dieser Gelegenheit habe ich untersucht, worin die Einwirkung der schwefligen Säure auf die gewöhnlichsten Schwefelmetalle und auf einige Oxyde besteht *). Ich habe seitdem gefunden, daß dieses Reagens, sowohl im freien Zustande, als auch in Verbindung mit Alkalien, neuer Anwendungen fähig ist, die mehrere analytische Operationen zu vereinfachen scheinen. Ich werde diese Anwen-

*) *Annal. de Chimie* T. LI. p. 191.