222 Jordan, üb. die Einwirkung des Schwefels

ich immer etwas Eisenoxyd aufgelöst. Die Auflösung war beinahe ganz farblos und hatte nur einen Stich in's Gelbliche.

War geglühtes Eisenoxyd angewandt worden, so löste sich dieses nicht auf. Eben so wenig nahm eine verdünnte Kalilösung etwas frisch gefälltes Eisenoxydhydrat auf, so dass man zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd auch ohne Gefahr das frisch gefällte Gemenge beider mit verdünntem Kali behandeln kann.

Endlich glaubt man fast allgemein, dass das Silber durch Glühen und Schmelzen mit Kali nicht angegriffen werde. Jedoch sagt Berzelius, dass *das Silber bei der Glühhitze besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von kaustischen Alkalien widerstehe (B. III. S. 262)*. Aber wenn es *besser widersteht*, so bedeutet diess nicht, dass das Silber ganz unangegriffen vom Kali bleibt. In der That habe ich gefunden, dass, wenn man in einem Tiegel von reinem Silber Kali ungefähr 10 Minuten lang schmilzt, man eine gelbliche geschmolzene Masse erhält, welche, abgekühlt mit Wasser übergossen, ein schwarzes Pulver von Silberoxyd und metallischem Silber giebt; die Auflösung enthält aber keine Spur von dem Metalle.

XXXII.

Ueber die Einwirkung des Schwefels auf das Kupferoxyd in der Hitze.

Von

MAX JORDAN in Berlin.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Schwefel und Kupferoxyd erhält man, je nachdem von dem einen oder dem andern Bestandtheile mehr oder weniger angewandt worden ist, ganz verschiedene Zersetzungsproducte.

Wir wollen zuerst untersuchen, was beim Erhitzen einer verhältnissmässig geringen Menge von Kupferoxyd und eines Ueberschusses von Schwefel entsteht. Zu diesem Zwecke wurde in einer kleinen Glasretorte ein Gemisch von Schwefel

und 0,545 Gr. Kupferoxyd erhitzt; es bildeten sich dabei 0,22 Gr. schwefliger Säure. Der schwarze Rückstand in der Retorte (der vom überschüssigen Schwefel durch Abdestilliren befreit war) zeigte keine Spur eines auflöslichen Kupfersalzes und ergab sich bei weiterer Behandlung als aus reinem Schwefelkupfer bestehend.

Berechnen wir nun die Menge der schwefligen Säure, die sich aus 0,545 Gr. Kupferoxyd bilden kann, so finden wir, dass sie mit der oben angegebenen Menge übereinstimmt, woraus denn folgt, dass bei diesem Versuche aller Sauerstoff des Kupferoxyds unter Bildung von Schwefelkupfer zur Erzeugung von schwefliger Säure verwandt wird.

Es zersetzen sich also 2 At. Kupferoxyd und 3 At. Schwefel, oder 100 Th. Kupferoxyd und 60,87 Schwefel vollständig zu Schwefelkupfer und schwefliger Säure.

Wendet man wenig Schwefel und einen grossen Ueberschuss von Kupferoxyd an, so folgt leicht, dass der Schwefel in der grossen Menge des ihn umgebenden Kupferoxyds hinreichend Sauerstoff vorfinden wird, seine höchste Oxydationsstufe, die Schwefelsäure, zu bilden, welche sich mit dem Kupferoxyd vereinigt; es wird hierbei aller Schwefel oxydirt, es bleibt nichts zurück, um sich mit dem reducirten Kupferoxyd verbinden zu können, woraus denn auch folgt, dass sich dieses nicht in metallisches Kupfer, sondern nur in Kupferoxydul verwandeln kann. — Diese Resultate gab nun auch ein mit 0,33 Gr. Schwefel und einer verhältnissmässig grossen Menge Kupferoxyd angestellter Versuch; es entwickelte sich beim Erhitzen nicht eine Spur schwefliger Säure; die rothbraune zurückgebliebene Masse gab beim Auslaugen in schwefelsaurem Kupferoxyd die ganze Menge an Schwefelsäure, welche sich aus der angewandten Menge des Schwefels bilden konnte; im Rückstande zeigte sich nur Kupferoxydul und Kupferoxyd und kein Schwefelkupfer. — Es hatte also folgende Zersetzung stattgefunden:

woraus also folgt, dass sich 1 At. Schwefel und 7 At. Kupferoxyd, oder 100 Th. Schwefel und 1724,8 Kupferoxyd vollständig zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul zersetzen würden. Erst wenn auf das Gemenge eine so bedeutende Glühhitze einwirkte, dass sich das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd zersetzte, würde sich in dem letztern Falle schweflige Säure entwickeln. Dazu bedarf es jedoch bekanntlich einer ausserordentlich hohen Temperatur. Daher bildet sich auch bei der organischen Analyse schwefelhaltiger Verbindungen nicht häufig schweflige Säure. Enthält die Verbindung fertig gebildete Schwefelsäure oder eine andere Oxydationsstufe des Schwefels, so kann diese wohl in der Hitze durch die Gegenwart der organischen Substanz zu schwefliger Säure reducirt und als solche mit der Kohlensäure fortgeführt werden. Uebrigens bildet sich bei genauer Anwendung der als nothwendig erforderlichen berechneten Mengen sowohl im ersten Falle eine sehr geringe Spur von schwefelsaurem Kupferoxyd und im letztern eine eben so geringe Menge von Schwefelkupfer, was offenbar daher rührt, dass das Gemenge in beiden Fällen nicht innig genug gemacht werden kann, um nicht diese geringe Bildung zufälliger Producte herbeiführen zu können. Es kann daher auch durch Glühen von Schwefel mit Kupferoxyd nicht ganz reines Kupferoxydul erhalten werden, welches sonst eine sehr wohlfeile Methode sein würde.

Nachschrift. Vor 6 Jahren gab ich als eine einfache Darstellungsweise reiner schwefliger Säure die Methode an, Schwefel mit Kupferoxyd zu erhitzen (*Poggend. Ann.* XLII. 144). Es wurde mir vor einiger Zeit mitgetheilt, dass dieses Verfahren einem sehr geschickten Chemiker nicht geglückt sei, weshalb ich Hrn. Jordan aufforderte, den Grund der Verschiedenheit der Resultate aufzusuchen; ich habe mich davon überzeugt, dass die vorstehenden Angaben völlig richtig sind, daher jene Differenz sehr einfach zu erklären ist. R. F. M d.