4,122 bei 150° getr. Substanz gaben $0,785 \text{ PbO}, \text{SO}^3$
 $= 51,46 \text{ Proc.}$

Was die Formel betrifft, so ist die Verbindung als zweifach basisch picrinsaures Blei anzusehen.

Analyse der Harzer Schwefelsäure, nebst Erörterungen über das Vorkommen des Arsens in derselben;

von

Dr. C. Herzog.

In dem Julihefte dies. Archivs ist vom Herrn Hofrath Wöhler eine Mittheilung über den Arsengehalt der Harzer Schwefelsäure veröffentlicht, woraus sich ergibt, dass nach den Versuchen des Dr. Schnedermann diese Säure jetzt nur in 40000 Pfund $\frac{3}{10}$ Pfund arsenige Säure enthält; ferner frei von Salpetersäure und Stickoxyd ist. — Nach einer früheren Untersuchung des Herrn Dr. Meurer (Archiv d. Pharm. Bd. 38. pag. 152.) enthielt diese Säure im Pfunde 4,1213 Gran arsenige Säure, welches auf 10000 Pfd. über $5\frac{3}{10}$ Pfund beträgt, also nahe 18 mal so viel, als nach ersterer Untersuchung. — Ohne im Geringsten Misstrauen in die eine oder andere Analyse zu setzen, nahm ich mir vor, eine ausführliche Untersuchung mit der jetzt von Oker in den Handel kommenden Schwefelsäure anzustellen, und verschaffte mir die nöthige Menge aus einem grossen Ballon.

Die Säure ist wasserhell, geruchlos, spec. Gewicht 1,831. Nach Beaumé 65° . — Beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit trübe von sich abscheidenden schwefelsaurem Bleioxyd und zeigt anfangs einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure. — Durch Schwefelwasserstoff entsteht in der verdünnten und darauf filtrirten Schwefelsäure anfangs ein schwach gelblicher und dann dunkel-orangefarbener Niederschlag, welcher sich nicht völlig in verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit auflöst. Der Rückstand verhält sich wie Schwefelantimon mit Spuren von

Schwefelblei, und die ammoniakalische Lösung lässt mit Salzsäure übersättigt, Schwefelarsen in gelben Flocken fallen.

Setzt man zu der vom Schwefelarsen und Schwefelantimon abfiltrirten noch schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit, ein Alkali, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen; erhitzt man die Flüssigkeit aber zuvor zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, setzt dann etwas Salpetersäure zur Oxydation des Eisens hinzu und sättigt das Ganze vorsichtig mit kohlensaurem Natron, so entsteht ein braunlicher lockerer Niederschlag, der auf ein Filter gesammelt durch Aetzkali theilweise gelöst wird. Derselbe besteht aus Eisenoxyd und Thonerde, welche letztere aus der alkalischen Lösung durch Salmiaklösung herausfällt. — Nach der Behandlung mit kohlensaurem Natron giebt oxalsaures Kali noch eine deutliche Reaction auf Kalkerde. — Talkerde konnte nicht gefunden werden.

Um den etwaigen Gehalt an Kali oder Natron in der Schwefelsäure zu finden, wurde eine besondere Menge zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und wiederum Schwefelwasserstoff durchgeleitet; abermals filtrirt und eine Viertelstunde mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, um alle Erden vollständig zu entfernen; die abgedampfte Flüssigkeit enthielt nun schwefelsaures Ammoniak und das vorhandene Alkali; ersteres entfernte ich durch Glühen in einem grossen Platintiegel, und der Rückstand enthielt schwefelsaures Kali und Natron. Selen fand sich in der Schwefelsäure nicht, obgleich der Schlamm eine nicht unbedeutende Menge davon enthält. Salpetersaures Silberoxyd war in der verdünnten Lösung ohne sichtbare Wirkung. — Weder durch Eisenvitriol noch durch Indigo-solution konnte eine Oxydationsstufe des Stickstoffs nachgewiesen werden.

Bei der quantitativen Analyse wurde nun im Wesentlichen, wie bei der qualitativen verfahren. Die wasserfreie Schwefelsäure wurde durch Fällern mit Chlorbaryum bestimmt und die an Basen gebundene Säure davon abge-

zogen. — Als ich meine Untersuchung beinahe beendet hatte, wurde mir auf Privatwege auch eine ausführliche Analyse, welche Herr Dr. Schnedermann mit der Oker-Schwefelsäure vorgenommen hatte, mitgetheilt und zwar mit der Erlaubniss, solche zur Bestätigung und zum Vergleich der einen oder anderen Analyse veröffentlichen zu dürfen. Ich erlaube mir daher unsere erhaltenen Resultate nebeneinander zu stellen, ohne den ganzen Hergang meiner quantitativen Untersuchung nochmals speciell zu erörtern.

In 40000 Theilen wurden gefunden von:

	Herzog.	Schnedermann.
Schwefelsäure (wasserfrei)	7857,14	7749,10
Wasser	2135,33	2243,54
Schwefelsaures Natron und Kali	2,41	1,35
„ Bleioxyd	1,99	1,72
„ Eisenoxyd	1,25	2,91
„ Thonerde	0,99	—
„ Kalk	0,26	0,58
Arsenige Säure	0,39	0,31
Antimonoxyd mit Spuren von Bleioxyd	0,24	0,49
Schweflige Säure	} wenig Spuren	}
Schwefelsaures Ammoniak		
	10000,00	10000,00.

Vergleicht man nun diese beiden Analysen, und berücksichtigt die grossartige Fabrikation dieses chemischen Produktes, so findet man im Allgemeinen eine genügende Uebereinstimmung. Es ist nicht möglich, dass sich die Beimengungen, immer in gleichen atomischen Verhältnissen vorfinden, da dieses oft von Zufälligkeiten abhängen kann. So glaube ich, dass die von mir gefundene Thonerde wahrscheinlich aus den Gefässen, worin die Schwefelsäure aufbewahrt ist, sie mögen nun von Thon oder Glas sein, (letztere sind ausserdem in der Regel mit Thonstöpseln versehen) herrührt.

Der Arsengehalt ist nach meiner Analyse nur um ein $\frac{8}{100}$ Theil grösser, also auch noch so gering, als man nur verlangen kann. — Es wird sich mit der Zeit der Arsengehalt aber immer mehr vermindern, sobald es den Ar-

beihern völlig geglückt sein wird, beim Abhebern der Schwefelsäure vom Schwefelarsen, auch gar nichts von dem lockern Niederschlage mit hinüber zu führen.

Die Trennung des Arsens geschieht nämlich durch Schwefelwasserstoff, indem solches unmittelbar in die aus den Kammern erhaltene Säure geleitet wird, bei einer Temperatur von 50 — 60° und zwar so lange bis eine Probe im Kleinen völlige Reinheit angiebt. Das Arsen ist in der Schwefelsäure als arsenige Säure enthalten, da immer ein Ueberschuss von schwefliger Säure in den Bleikammern zugegen ist; mithin auch die Fällung mit Schwefelwasserstoff vollkommen sein muss. — Wird nun beim Abhebern die kleinste Menge Schwefelarsen mit übergerissen, so zersetzt sich solche beim Concentriren der Flüssigkeit in arsenige und schweflige Säure. — Letztere Säure bildet sich gewiss auch in kleinen Mengen bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf concentrirte heisse Schwefelsäure, also beim Verdunsten; dann bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die schweflige Säure in der aus den Kammern gelassenen Schwefelsäure findet offenbar eine gegenseitige Zersetzung statt.

Die Nicht-Anwesenheit von Selen in der Säure findet ihre Erledigung ebenfalls in der Gegenwart der schwefligen Säure.

Aus dem Vorstehenden geht auch hervor, dass die vor einiger Zeit von Dupasquier ausgesprochene Ansicht, als enthielte die Schwefelsäure, wo Schwefelkiese statt Schwefel angewandt würden, stets Arsensäure, und könne mit Schwefelwasserstoff nie vollkommen gereinigt werden, nicht allgemein richtig ist. — Ebenfalls geht aus Obigem hervor, dass auch jetzt Salpetersäure freie Schwefelsäure in den Handel kommt, ohne dass es nöthig wäre, dieselbe wie Dupasquier glaubt, zuvor mit Schwefelbaryum behandelt zu haben.

Man wird mich daher nicht der Anmassung zeihen, wenn ich nach den gewonnenen Resultaten, den Ausspruch des Herrn Hofrath Wöhler wiederhole: dass die jetzt

auf Oker fabricirte Schwefelsäure die meisten andern im Handel vorkommenden Sorten an Reinheit übertrifft.

Der Selenschlamm in den Bleikammern enthält nach einer gefälligen Mittheilung des Herrn Professor Dr. Otto nahe an $5\frac{1}{2}$ Proc. metallisches Selen.

Ueber Prüfung der Schwefelsäure auf Stickstoff- säuren und Nutzen der letzteren bei Prüfung auf Strychnin mittelst Bleisuperoxyds;

von
Dr. C. Herzog.

Die bekannten Reagentien auf Salpetersäure sind Indigolösung; Zusatz von Salzsäure und Auflösen des Goldblättchens; Entwicklung von salpetriger Säure bei Gegenwart von Kupfer, Quecksilber oder Zinn; der von Desbassain empfohlene Eisenvitriol und das von Couerbe 1835 als sehr empfindlich bezeichnete Narcotin. Gegen letzteres hat sich Jacquelin im Jahre 1843 erklärt, indem er anführt, dass auch die reine Schwefelsäure dieselbe Reaction gäbe und somit das Narcotin zu verwerfen sei.

Nach meinen Beobachtungen ist dieses nicht der Fall, wenn man die Versuche unter gleichen Bedingungen anstellt, und sich nicht darum kümmert, was nach ein Paar Stunden passirt, dann kann man aber gelb von blut- oder weinroth wohl unterscheiden. Man darf aber kein Wasser erst auf die Schwefelsäure tropfen, wie Jacquelin angiebt, sonst wirkt bei der dadurch hervorgerufenen Erhöhung der Temperatur die reine Schwefelsäure allerdings entfernt ähnlich. Das Narcotin verdient alle Beachtung als Reagens auf Salpetersäure. Dass man mittelst desselben auch nicht annähernd quantitativ bestimmen kann, versteht sich von selbst.

Als nun Eugen Marchand die interessante Entdeckung machte, dass das Strychnin, wenn es mit braunem Bleihyperoxyd gemischt ist, durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure eine schönblaue Färbung zeigt, so kam ich umgekehrt darauf, das strychninhaltige Gemisch zur