

Fresenius*) bediente sich zur Bestimmung des Werthes verschiedener Schiefer auch der Einwirkung von Säure, indem er sie dem Einflusse von Dämpfen der wässrigen schwefligen Säure aussetzte und die grössere oder geringere Zersetzung als Massstab zur Beurtheilung benutzte. Die Verwendung der Salzsäure giebt in kürzerer Zeit das Resultat, indem man die möglichst fein zerriebene Schieferprobe circa $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit der 10—20 fachen Menge der concentrirten Säure in der Wärme behandelt und sodann den unlöslichen Rückstand bestimmt. Versuche mit anderen Schieferarten aus verschiedenen Lagerstätten müssen jedoch auch hier erst die allgemeine Brauchbarkeit der Prüfung erweisen.

Versuche über die Zersetzung des Schwefelarsens durch Wasser.

Von Cl. S. Wand.

Dass das Schwefelarsen sich gegen heisses Wasser nicht so indifferent verhält, als gewöhnlich angenommen wird, geht aus folgenden Beobachtungen hervor.

3 g. arseniger Säure wurden in einer Solution von kohlensaurem Natron, welche 12 g. des letztern enthielt, gelöst, diese Lösung mit Salzsäure übersättigt und auf 1 Liter verdünnt. Man theilte dieselbe in 20 gleiche Raumtheile, jeder Raumtheil = 50 CC. enthielt mithin 0,150 g. AsO_3 . Zwei dieser 50 CC.-Solutionen wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ausgefällt (was 40 Minuten dauerte) und während dem, gleichwie in allen übrigen Versuchen, durch einen Dampfstrom auf einer Temperatur von 55°C . (wodurch die Abscheidung von freiem Schwefel am besten verhindert zu werden schien) erhalten. Nachdem dieselben noch vier Stunden (verschlossen) gestanden und man sich überzeugt

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.

hatte, dass alles Arsen in AsS^3 übergeführt worden war, kochte man sie so lange, als sich Schwefelwasserstoff daraus entband; es dauerte $2\frac{1}{2}$ Stunden, bis Bleipapier keine Färbung mehr annahm. Hierauf wurde das Schwefelarsen der einen Flüssigkeit (A.) auf einem tarirten Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° getrocknet; es entsprach nur 55,80 Proc. der angewandten arsenigen Säure. Die vom Schwefelarsen getrennte Flüssigkeit lieferte durch abermaliges Einleiten von HS noch so viel AsS^3 , dass dieses 44,49 Proc. arseniger Säure gleich kam. Mithin entsprach sämmtliches Schwefelarsen 100,29 Proc. der angewandten arsenigen Säure.

Um die Wirkung noch längeren Kochens kennen zu lernen, kochte man die andere Flüssigkeit (B.) abermals dritthalb Stunden, so dass dieselbe nunmehr einer fünfstündigen Siedhitze ausgesetzt war, und sammelte das darin befindliche Schwefelarsen. Es betrug jetzt gar nur 19,057 Proc. Das Filtrat lieferte durch Einleiten von HS noch 80,94 Proc.; Summa 99,997.

Um zu erfahren, ob das Schwefelarsen bei langer Berührung mit Wasser ganz verschwindet, ferner: ob es dabei als Sulphid sich auflöst oder in Schwefelwasserstoff und arsenige Säure zerfällt, wurden zwei besondere Versuche angestellt. Zwei Solutionen, von denen jede auf 1500 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil arsenige Säure enthielt, wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 3 Wochen lang einer Temperatur von $+20^\circ\text{C}$. ausgesetzt, hierauf das Schwefelarsen gesammelt und in das Filtrat abermals Schwefelwasserstoff geleitet.

Diese zweite Behandlung lieferte abermals Schwefelarsen, welches in dem einen Falle 2,07 und in dem andern 2,28 Proc. betrug. Beide Filtrate wurden durch Schwefelwasserstoff nicht weiter getrübt.

Zur Erledigung der zweiten Frage wurde aus einer Lösung von arseniger Säure das Metall durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Ueberschuss des letztern mittelst Einleiten von Kohlensäure entfernt, und hierauf das Ganze gekocht. Nach Verlauf einer Stunde trat kein Schwefelwasserstoff mehr

auf. Nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, jene durch Aufgiessen heissen Wassers und Dekantiren gewaschen, hierauf in einer Flasche gespült, in deren Hals ein Gasleitungsrohr befestigt und dieses in eine zweite Flasche geleitet, welche eine sehr verdünnte Bleizuckerlösung enthielt. Als man nun den Inhalt der ersten Flasche zum Kochen erhitzte, fing nach einigen Minuten die Bleilösung an sich zu färben und weiterhin entstand auch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Folglich hatte sich beim Kochen des Schwefelarsens mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Grösse der Zersetzung des Schwefelarsens in Wasser hängt von drei Dingen ab, 1) von der Menge des Sulphids im Verhältniss zum Wasser; 2) von der beim Austreiben des Schwefelwasserstoffs eingehaltenen Temperatur; 3) von der Dauer der Einwirkung des Wassers bei dieser Temperatur. In den folgenden Versuchen war das Verhältniss des Schwefelarsens zum Wasser wie 1 : 1500. Die Temperatur betrug 20 bis 100° C., und man wird sehen, wie hiernach die Löslichkeit variirte. Die betreffende Temperatur wurde jedesmal so lange eingehalten, bis kein HS mehr auftrat, und dieser Zeitpunkt natürlich um so eher erreicht, je höher die Temperatur stieg.

Um zu erfahren, ob die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beendet sei, prüfte man nicht die Dämpfe, sondern die Flüssigkeit selbst mit Bleiacetat.

In jeder Probe wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff erst durch einen Kohlensäurestrom verjagt; diess geschah aber erst, nachdem die Probe einige Stunden gestanden und man sich überzeugt hatte, dass die Fällung vollständig geschehen war.

Nach der Austreibung des Schwefelwasserstoffs vermittelst der Kohlensäure filtrirte man das Schwefelarsen sogleich ab und wusch es aus. Das in das Filtrat übergegangene Arsen wurde durch abermaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, und der Ueberschuss des letztern bei gewöhnlicher Temperatur durch Kohlensäure beseitigt. Die-

ses (zweite) Schwefelarsen wurde bei 100° getrocknet und gewogen.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Temperatur, bei welcher das Schwefelarsen behandelt worden, den Grad der Zersetzung, und die Zeit, welche zur Austreibung des entstandenen Schwefelwasserstoffs erforderlich war.

Temperatur.	Zersetztes AsS ³ in Proc. ausgedrückt.	Zur Ausbreitung des HS erforderte Zeit.
20° C.	Keine Zersetzung	5 1/2 Stunden.
25°	— —	5 „
30°	— —	4 3/4 „
35°	Spur	4 1/2 „
40°	{ 0,32 Proc.	4 1/2 „
	{ 0,25 „	
45°	{ 2,09 „	4 „
	{ 2,46 „	
58°	{ 5,42 „	3 3/4 „
	{ 6,01 „	
65°	{ 8,47 „	3 3/4 „
	{ 8,85 „	
75°	{ 11,98 „	3 1/2 „
	{ 11,83 „	
87°	{ 17,49 „	3 1/4 „
	{ 17,09 „	
94°	{ 21,66 „	3 „
	{ 21,36 „	
100°	{ 23,49 „	2 1/2 „
	{ 24,67 „	

Der Vollständigkeit wegen wurde jeder Versuch doppelt angestellt.

Diese Tabelle zeigt, dass bei Temperaturen über 35° das Schwefelarsen durch Wasser zersetzt wird und Verlust eintritt, wenn man es aus dem Filtrate nicht wieder zu gewinnen sucht, während es unter 35° unzersetzt bleibt.

Die Kohlensäure scheint günstig auf das Schwefelarsen zu wirken, d. h. in einer heissen Flüssigkeit, welche frei von Kohlensäure ist, wird mehr Schwefelarsen zersetzt, als in einer solchen, durch welche Kohlensäure streicht. In einigen

Versuchen betrug dieser Unterschied, je nach der Temperatur, Dauer etc. 5 bis 8 Procent. (*The American Chemist*, July 1873. p. 10.).
(G. C. W.)

Ueber den Weingeistgehalt des Marsalaweins.

Von G. C. Wittstein.

Der um Marsala im westlichen Sicilien gebaute Wein gehört bekanntlich zu den feurigsten Gewächsen, aber die Angaben über seinen Gehalt an Weingeist erschienen mir so zweifelhaft — in W. Th. Brande's „Handbuch der Chemie für Liebhaber, Leipzig 1820“ ist von 25 bis 26 Proc. die Rede — dass ich beschloss, ihn selbst darauf zu prüfen. Dazu dienten mir Proben der rothen und der weissen Sorte, welche beide direct von den Producenten bezogen worden waren.

Der rothe Marsala enthielt 17,910, der weisse 17,600 Gewichtsprocente absoluten Alkohols.

Der rothe Marsala war auch reicher an Extract als der weisse; ersterer lieferte nemlich 4,310 Proc., letzterer 3,520 Proc. Extract (bei 110° C. getrocknet).

Von einem Weinhändler, der sein Geschäft sehr im Grossen betreibt, erfuhr ich, dass die südlichen Weine, wie Marsala, Xeres, Malaga, Madeira, Portwein, nicht selten mit Spiritus versetzt werden. Ich schliesse hieraus, dass die früheren Weingeistbestimmungen des Marsala mit solchen „verschnittenen“ Producten ausgeführt worden sind.

Ueber die Manganate des Baryt's.

Von Dr. E. Fleischer.

Der grüne mangansaurer Baryt ist vielfach als Farbe vorgeschlagen und wohl auch unter dem Namen Casseler oder Rosenstiehl's Grün in den Handel gebracht worden.