

Jeder, der sich mit dem Schmelzen des Schwefels beschäftigt hat, hat gewiss häufig die Beobachtung gemacht, dass der Schwefel nach dem Umschmelzen seine schöne gelbe Farbe etwas verliert und röthlich auf dem Bruch aussieht, welches davon herrührt, dass man nicht aufs sorgfältigste jede Verunreinigung durch fette Substanzen vermieden hat. Destillirt lässt ein solcher Schwefel einen kohligen Rückstand, welcher jedoch nur höchst unbedeutend ist. Beim Kochpunkt des Schwefels wird die färbende Verbindung noch nicht zersetzt, sie lässt sich aber nicht destilliren. Der auf die angeführte Weise erhaltene rothe, und wenn die rothe Farbe sehr intensiv ist, schwarz erscheinende Schwefel, ist also nicht eine allotropische Modification des gewöhnlichen Schwefels, sondern Schwefel, dem eine stark färbende Verbindung in geringer Menge beigemischt ist. Mir ist es nicht gelungen, die schwarze (tief braune) und rothe Modification, welche Magnus bei seinen geistreichen Untersuchungen über den Schwefel (Pogg. Ann. Bd. XCII, pag. 308—323) erwähnt, zu erhalten, wenn ich sorgfältig jede Verunreinigung mit Fett vermied.

Mitscherlich.

LXXVIII.

Ueber den Einfluss der Salzsäure auf die Fällbarkeit einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff.

Von

Moritz Martin.

Nach einer Mittheilung, welche Herrn Prof. Erdmann von einem Hüttenmanne gemacht wurde, sollte aus einer Lösung, welche $99\frac{2}{3}$ p. C. Chlorzink und $\frac{1}{3}$ p. C. Chlorblei enthält, das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht

gefällt werden. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, wurde ich von Ersterem veranlasst, einige Versuche darüber anzustellen. Ich bereitete mir zunächst eine Lösung von der angegebenen Beschaffenheit in der Weise, dass ich eine der anzuwendenden Menge Chlorzink äquivalente Menge Zinkoxyd abwog, in Salzsäure auflöste und in der, viel überschüssige Salzsäure enthaltenden Chlorzinklösung $\frac{1}{3}$ p. C. Chlorblei auflöste. Aus der so bereiteten Lösung wurde allerdings auch bei längerem Einleiten das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die Ursache dieses Nichtfallens konnte nun bei den hier obwaltenden Umständen eine dreifache sein; sie konnte in der Gegenwart des Chlorzinks, oder in der Gegenwart der Salzsäure, oder endlich auch in der Gegenwart beider zugleich ihren Grund haben. Um darüber entscheiden zu können, stellte ich mir wiederum eine Lösung von obiger Beschaffenheit her, nur mit dem Unterschiede, dass dieselbe keine freie Salzsäure enthielt, und aus dieser Lösung wurde sämtliches Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dieser Versuch lieferte mir also den Beweis, dass, das Blei im Beisein von Schwefelwasserstoff aufgelöst zu erhalten, die Gegenwart des Chlorzinks allein nicht hinreiche, oder dass die Salzsäure allein das Blei aufgelöst erhalte. Letzteres schien mir deshalb sehr wahrscheinlich, weil auch das Antimon aus stark salzsaurer Lösung nicht vollständig gefällt wird (s. Rose's ausführl. Handb. d. analyt. Chemie. II. 294). Diese Wahrscheinlichkeit wurde zur Gewissheit, als ich ohngefähr 1 Decigramm Chlorblei abwog, die wässrige Lösung desselben stark salzsauer machte und in diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leitete, denn auch bei längerem Einleiten wurde selbst nicht eine Spur Blei gefällt. Die Fällung des gesammten Bleies geschah jedoch sofort, als ich die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnte, ein Beweis, dass die Gegenwart einer gewissen Menge concentrirter Salzsäure das Blei bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff aufgelöst zu erhalten vermag.

Denselben Versuch wiederholte ich nun auch mit den

Chlorverbindungen der übrigen, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle und fand, dass ausser Blei und Antimon auch noch

Silber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Quecksilber und Cadmium bei Gegenwart einer gewissen Menge concentrirter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, während die Fällung bei hinreichendem Verdünnen mit Wasser eine totale war. Arsenik, Gold und Platin dagegen wurden auch bei Gegenwart einer sehr grossen Menge concentrirter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Menge der Salzsäure, welche erforderlich ist, um eins der obigen Metalle bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten, ist bei den verschiedenen Metallen eine verschiedene. Die geringste Menge, um gelöst zu bleiben, braucht Blei; hierauf folgen etwa der Reihe nach:

Cadmium, Antimon, Zinn, Quecksilber, Wismuth, Kupfer und Silber.

Das Silber braucht z. B. noch etwas mehr an concentrirter Salzsäure, als nöthig ist, um seine Chlorverbindung in Auflösung zu bringen.

Ist nicht genug Salzsäure vorhanden, um die Menge des gesammten Chlormetalls bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten, so wird durch Schwefelwasserstoff ein Theil des Metalls gefällt, der andere bleibt in der vorhandenen Salzsäure gelöst. Diesen Umstand benutzte ich, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen, welche nöthig ist, um eins der obigen Metalle im Beisein von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten.

Ich wog eine bestimmte Menge der betreffenden Chlorverbindung ab und fügte eine bestimmte Menge Salzsäure mit bekanntem Gehalt an Chlorwasserstoff hinzu, doch nicht so viel, als dass alles vorhandene Chlormetall dadurch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff aufgelöst erhalten worden wäre. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese so bereitete Lösung fiel daher ein Theil des Chlormetalls als Schwefelmetall nieder, der andere Theil hingegen blieb in Lösung. Ich filtrirte, wusch aus und be-

stimmte die Menge des im Filtrat enthaltenen Chlormetalls als die, welche in der angewendeten Menge Salzsäure bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gelöst blieb.

Diese Bestimmung führte ich für Blei und Kupfer aus und zwar machte ich bei beiden Metallen 2 derartige Bestimmungen in folgender Weise:

Ich wandte beim Blei in beiden Versuchen dieselbe Menge Salzsäure, jedoch verschiedene Mengen Blei an und zwar so, dass die Menge des Bleies in dem einen Versuch die doppelte des andern war, um zu sehen, ob dieselbe Menge Salzsäure von gleicher Concentration auch bei verschiedenen Mengen Blei dieselbe Menge Metall in Auflösung erhalte oder nicht. Beim Kupfer wählte ich ein anderes Verhältniss; nämlich ich wandte gleiche Mengen Kupfer, jedoch Säuren von verschiedenem Gehalt an Chlorwasserstoff an. Die Menge des Chlorwasserstoffs war in den angewandten Säuremengen dieselbe. Diese Verhältnisse wählte ich, um zu ermitteln, in welchem Maasse die Wirkung einer Salzsäure abnimmt, wenn diese weniger Chlorwasserstoff enthält.

A. Bestimmung der Salzsäuremenge für Blei.

Versuch 1. 0,230 Grm. Bleizucker wurden in 80 Cub.-Centim. einer 2,5procentigen Salzsäure aufgelöst. Die Anwendung einer so schwachen Salzsäure war beim Blei nöthig, um das Chlorblei in Lösung überführen zu können. Die angewandte Menge Blei als Chlorblei berechnet giebt: 0,168 Grm. Die nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff gelöst gebliebene Menge Chlorblei (durch oxalsaures Ammoniumoxyd gefällt und als Bleioxyd gewogen) betrug 0,005 Grm., was 2,976 p. C. des angewandten Chlorbleis ausmacht.

Versuch 2. Menge des Bleizuckers = 0,115 Grm.; also Chlorblei = 0,084 Grm. Die nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff gelöst gebliebene Menge Chlorblei betrug 0,0024 Grm., also 2,857 p. C. der angewandten Substanz.

Diese Versuche zeigen also, dass die Wirkung der Salzsäure von der Menge des Chlormetalls nicht beeinträchtigt wird.

B. Bestimmung der Salzsäuremenge für Kupfer.

Versuch 1. 0,5 Grm. Kupfervitriol wurden in 40 Cub.-Centim. einer 26,2procentigen Salzsäure (spec. Gew. 1,13) aufgelöst. Der hierin enthaltene Chlorwasserstoff beträgt also 10,5 und die Menge des angewandten Chlorkupfers 0,269 Grm. Hiervon blieben in Auflösung 0,034 Grm., was 12,639 p. C. der angewandten Substanz ausmacht.

Versuch 2. 0,5 Grm. Kupfervitriol wurden in 54 Cub.-Centim. einer 19procentigen Salzsäure (spec. Gew. 1,095) aufgelöst. Der hierin enthaltene Chlorwasserstoff beträgt also ebenfalls 10,5 und die Menge des angewandten Chlorkupfers wie oben 0,269 Grm. Hiervon blieben in Auflösung 0,009 Grm. Chlorkupfer, was nur 3,345 p. C. des Ganzen ausmacht.

Ein Umstand bleibe hierbei nicht unerwähnt, ich meine die reducirende Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die stark sauren Lösungen einiger Chlormetalle.

Als ich nämlich vorstehende Versuche auch mit Chlorkupfer anstellte, und also in eine stark salzsaure Lösung von Kupferchlorid Schwefelwasserstoff leitete, verlor die grüne Kupferlösung unter reichlicher Schwefelabscheidung allmählich ihre Farbe, bis sie nach hinreichendem Einleiten endlich farblos war. Diese beiden Erscheinungen liessen natürlich eine Reduction des Kupferchlorids vermuthen und in der That fand sich in der farblosen Lösung nur Kupferchlorür, was ich dadurch bewies, dass ich eine Probe der schwefelwasserstoffhaltigen Kupferlösung bei abgehaltener Luft kochte, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt war und Ammoniak im Ueberschuss zubrachte. Ich erhielt hierdurch eine farblose Flüssigkeit, die bei Berührung mit der Luft blau wurde.

Auf gleiche Weise wurden unter Schwefelabscheidung reducirt:

Wismuthchlorid zu Wismuthchlorür, Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, welches letztere gleichzeitig mit dem Schwefel niederfiel, so dass nach hinreichendem Einleiten kein Quecksilber in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen war. Ferner: Antimonchlorid zu Antimonchlorür. Um beim Chlorwismuth zu erfahren, was durch die Reduction entstehe, war ich genöthigt, die Menge des ausgeschiedenen Schwefels zu bestimmen. Dies geschah in der Weise, dass ich die Wismuthlösung in eine Kochflasche brachte, welche mit einem doppelt durchbohrten Kork verschliessbar war. Durch die eine Durchbohrung dieses Korkes führte die Röhre vom Schwefelwasserstoff, resp. Wasserstoffentwicklungsapparat, durch die andere Durchbohrung hingegen eine Röhre, welche dazu diente, das überschüssige Gas fortzuleiten und, um die Luft von der Wismuthlösung abzuhalten, in einem Gefäss mit Wasser endigte. Da nämlich bekanntermaassen der Sauerstoff der Luft den Schwefelwasserstoff zersetzt und aus demselben Schwefel abscheidet, so musste ich nicht nur die äussere Luft von der Wismuthlösung abhalten, sondern auch überhaupt alle Luft aus dem gesamten Apparat durch ein indifferentes Gas austreiben. Dies that ich, indem ich zuerst einige Zeit Wasserstoff durch die Wismuthlösung leitete. Hierauf ersetzte ich den Wasserstoffentwicklungsapparat durch einen Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat und leitete so lange Schwefelwasserstoff durch die Wismuthlösung, bis der Schwefelniederschlag sich nicht mehr vermehrte. Nach diesem trieb ich den, von der Wismuthlösung absorbirten Schwefelwasserstoff wieder durch Wasserstoff aus und zwar entwickelte ich so lange Wasserstoff, bis das fortgehende Gas nicht mehr auf essigsaures Bleioxyd reagierte.

Den ausgeschiedenen, in der Flüssigkeit suspendirten Schwefel oxydirte ich durch Hinzubringung von chlorsaurem Kali, fällte die dadurch entstandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und wog den schwefelsauren Baryt. Die Menge des angewandten Wismuthmetalls betrug 0,053 Grm., mithin die Menge des Wismuthchlorids 0,079 Grm. Der schwefelsaure Baryt wog 0,024 Grm. und somit ist

das Gewicht des abgeschiedenen Schwefels = 0,003 Grm. Die diesem Schwefel äquivalente Menge Chlor ist 0,0073 Grm.

Da nun 1 Atom Chlor der angewandten Menge Wismuthchlorid = 0,008 Grm. ist, so geht daraus zur Genüge hervor, dass das Wismuthchlorid BiCl_3 zu Wismuthchlorür BiCl_2 reducirt worden war.

Das hierdurch erhaltene Resultat weiter auszubeuten, wäre überflüssig gewesen, da sich zu gleicher Zeit Herr Schneider mit der Darstellung des Wismuthoxyduls BiO_2 und dessen Salze beschäftigte. Diese Versuche zeigen nun, dass man bei der Fällung obengenannter Metalle durch Schwefelwasserstoff stark salzsaure Lösungen stets zu vermeiden und nur die verdünnten schwach sauren Lösungen zu diesem Behufe anzuwenden hat und dass bei der Trennung von Metallen der nächsten Gruppe, welche aus schwach saurer und verdünnter Lösung theilweise mit niedergerissen werden (Zink, Nickel, Kobalt), der Schwefelwasserstoff als Trennungsmittel bei salzsauren Lösungen nicht mit Sicherheit angewendet werden kann. Ich halte diese Versuche der Veröffentlichung besonders deshalb nicht für unwerth, weil Spirgatis in seiner Abhandlung „Beiträge zur Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink“ (dies. Journ. Bd. LVII, S. 185) zum Behuf der Trennung des Kupfers von Zink mittelst Schwefelwasserstoff stark salzsaure Lösungen, d. h. die Anwendung einer Mischung von 30 bis 100 Grm. rauchender Salzsäure von 1,128 spec. Gew. mit 100 Grm. Wasser empfiehlt, um die von Rivot und Bouquet (dies. Journ. LIV, S. 203) bemerkte Unvollkommenheit der Trennung zu vermeiden.
