

Verdünnung als vorher hervor und blieb erst aus, als letztere den Grad erreicht hatte, dass im Liter nur noch 0,0151 Grm. Schwefelcalcium vorhanden waren. Wurde durch die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit ein rascher Strom von Wasserstoffgas hindurchgeleitet, so kam ein Moment, in welchem sich bei der Reaction die völlig ausgebildete purpurrothe Farbe zeigte, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass der Schwefelwasserstoff Ursache war, wenn anstatt letzterer eine violette Farbennuance auftrat. — Als der Verf. zu den in Rede stehenden Schwefelcalciumlösungen noch Kalkwasser hinzufügte, erhielt er Flüssigkeiten, welche bei der Reaction sogleich eine in's Rosenrothe spielende Purpurfarbe zeigten, selbst wenn die Verdünnung soweit ging, dass im Liter nur 0,0025 Grm. CaS vorhanden war.

Ueber die Art und Weise, wie der Verf. von den besprochenen Reactionen Anwendung macht, um Schlüsse zu begründen über die Verbindungen, in welchen der Schwefel in gewissen französischen Schwefelquellen enthalten sei, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber die Auflösung des Schwefels durch Königswasser. J. Lefort*) schlägt vor, die Salpetersalzsäure, wenn es sich um Auflösung von Schwefel handelt, abweichend von der gewöhnlichen Vorschrift, aus einem Theil Salzsäure und drei Theilen sehr concentrirter Salpetersäure zu mischen, weil dadurch die Auflösung in hohem Grade beschleunigt werde. Nach dem Verfasser bildet sich beim Behandeln von Schwefel mit Königswasser zunächst Chlorschwefel, welcher sodann von der Salpetersäure oder ihren Derivaten unter Abtrennung von Chlor in Schwefelsäure übergeführt wird, und letztere Umwandlung geht nach darüber angestellten directen Versuchen desto rascher vor sich, je mehr Salpetersäure vorhanden ist. Wenn das Königswasser nach der gewöhnlichen Vorschrift hergestellt ist, enthält es zu wenig Salpetersäure, weshalb die vollständige Oxydation des Schwefels so viel Zeit und Säure erfordert. Die dabei zuerst gebildeten, weichen, gewöhnlich für reinen Schwefel gehaltenen Massen, enthalten sehr wägbare Mengen Chlors. Die vom Verf. empfohlene Mischung nimmt in gewöhnlicher Temperatur beim Eintragen von Schwefelpulver durch den gebildeten Chlorschwefel und durch freies Chlor eine gelblichrothe Färbung an; bald darauf, namentlich beim Erhitzen, entwickeln sich salpetrige Dämpfe und der Schwefel

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV.] Bd. 9. p. 99.

verschwindet sehr rasch (*disparait rapidement*). Um das freie Chlor und die salpetrigen Dämpfe, die der Oxydation förderlich sind, nicht unnöthiger Weise auszutreiben, ist eine Erhitzung erst dann rathsam, wenn fast aller Schwefel in Chlorür übergegangen ist. Auch die zur vollendeten Oxydation des Schwefels erforderliche Menge der Flüssigkeit ist, wenn sie nach der Angabe des Verf. gemischt wird, geringer, als wenn man das sonst übliche Königswasser benutzt (sie beträgt nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des letzteren), dennoch aber beansprucht 1 Theil Schwefelpulver stets 30 Theile der Flüssigkeit.

Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen. Die von F. H. Storer*) vorgeschlagene Methode der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure wurde von Schülern desselben mehrfach auf ihre Anwendbarkeit zu analytischen Zwecken geprüft. So benutzte sie A. H. Pearson**) bei Analysen von Schwefelkies, E. W. Bowditch***) bei solchen von Zinnober zur Bestimmung des Schwefels.

Aus den Mittheilungen des ersteren entnehmen wir, dass ein Gramm des Erzes, wenn der Zusatz des Salzes zu der auf dem Wasserbad erhitzten Säure in kürzeren Intervallen wiederholt wird, sich leicht in einer halben Stunde auflöst; allein wegen der grossen Menge fester Substanz, welche dadurch in die Flüssigkeit gelangt, empfiehlt der Verf. lieber weniger chlorsaures Kali anzuwenden, und dem Process für seine Beendigung etwas mehr Zeit zu gönnen. Die auf ein kleines Volumen eingengte Lösung wird dann mit einer kleinen Quantität concentrirter Salzsäure versetzt und zur Abscheidung der Kieselsäure nebst Gangart in der gewöhnlichen Weise vollständig eingedampft. Nach dem Wiederauflösen wird die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit einer dem angewandten Schwefelkies ungefähr gleichen Menge fester Weinsäure versetzt und die siedend heisse Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Der Zusatz von Weinsäure hat den Zweck eine sonst leicht eintretende Beimischung von Eisenverbindungen zu dem schwefelsauren Baryt zu verhindern. Als der Verf. z. B. 0,7 Grm. Schwefelkies nach der in Rede stehenden Methode ohne Weinsäurezusatz behandelte, wurde durch Chlorbaryum ein hellgelber Niederschlag gefällt, welcher beim Kochen der Flüssigkeit dunkler wurde. Die Eisenverbindung liess sich nicht durch

*) Vergl. p. 71 dieses Bandes.

**) American Journ. of scienc. [II] Bd. 45 p. 193.

***) Ebendasselbst p. 196.