

schwefligsaures nleder, und es bleibt nur eine geringe Menge in der Flüssigkeit.

Phosphorsaures und *arseniksaures Blei* könnte auf dieselbe Weise analysirt werden, nachdem es zuvor in Salpetersäure gelöst wurde.

Zinn und Eisen. Man löst sie in Salzsäure, verdünnt sie mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, setzt schwefligsaures Ammoniak hinzu. Alles Zinn fällt, und das Eisen bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Zinn und Antimon. Die beiden Metalle werden in concentrirter Salzsäure gelöst, man setzt dann Weinsteinsäure zur Lösung, verdünnt mit Wasser, setzt schwefligsaures Ammoniak hinzu und lässt kochen. Das Zinn fällt und Antimon bleibt gelöst.

Gold und Kupfer. Man könnte Gold von Kupfer durch die schweflige Säure trennen. Man lässt die Flüssigkeit kochen, das Gold würde sich zu Klümpchen vereinigen, die schweflige Säure würde sich entwickeln, und das Kupfersalz bliebe unangegriffen und würde blos etwas sauer durch die Bildung einer geringen Menge Schwefelsäure.

Gold und Platin. Das nämliche Mittel lässt sich bei der Analyse einer Verbindung von Gold und Platin anwenden.

V.

Ueber die Mittel, die Gegenwart der schwefligen Säure in Producten des Handels zu erkennen.

Von

M. J. FORDOS und A. GÉLIS.

(*Journal de pharmacie et chim. Février 1843.*)

Der Geruch der schwefligen Säure ist so ausgezeichnet, dass es überflüssig erscheinen könnte, neue Mittel, um ihre Anwesenheit zu erkennen, anzugeben; aber ohne Alles das zu wiederholen, was gegen die Reagentien gesagt worden ist, deren Genauigkeit keine andere Grenze habe als die grössere oder geringere Sensibilität des Geruchs, so haben wir beobachtet,

dass dieses Kennzeichen, ausgezeichnet in gewissen Fällen, um den Experimentator zu leiten, ganz unbrauchbar wird, wenn die schweflige Säure mit riechenden Stoffen gemengt ist. Jedoch hat die Gegenwart der schwefligen Säure in einigen, sei es in der Medicin oder in den Künsten angewandten Producten zu grosse Unannehmlichkeiten, als dass es nicht wichtig wäre, ein leichtes Mittel zu haben, um sie zu erkennen, oder sie wegzuschaffen. So gab 1836 Girardin der Industrie ein Mittel an, die Anwesenheit von schwefliger Säure in der käuflichen Salzsäure darzuthun.

Dieses Mittel ist leicht anzuwenden: man gießt in ein Glas 16 Gr. von der zu untersuchenden Säure, setzt hierauf 8 bis 12 Gr. durch die Luft nicht verändertes, ganz weisses Zinnsalz hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und giesst hierauf, während man rührt, auf das Ganze zwei- oder dreimal so viel destillirtes Wasser. Wenn die Salzsäure nicht zu wenig schweflige Säure enthält, so wird sie nach dem Zusatz von Salz trübe, gelb, und sobald das destillirte Wasser hinzugesetzt worden ist, riecht man ganz deutlich die Schwefelwasserstoffsäure, und die Flüssigkeit nimmt eine braune Farbe an, indem sich ein gleichgefärbter Absatz bildet.

Dieser Process, welcher die Anwendung einer schon vor längerer Zeit von B. Pelletier angegebenen und seitdem von Hering studirten Reaction ist, wurde im Allgemeinen als sehr geeignet gefunden. In der That reicht es für das Bedürfniss der grössern Anzahl der Fabricanten aus, welche sich nur gegen schon beträchtlichen Menge schwefliger Säure schützen müssen. Die Chemiker sind weniger begünstigt, denn dieses Mittel, welches nach der Aussage des Erfinders selbst nur ein Hunderttheil des Gases angiebt, hört auf anwendbar zu sein, wo selbst die geringsten Spuren schwefliger Säure den Operationen schädlich sein können. Diess ist der Fall, wo die Salzsäure zu medicinischem Gebrauch oder zu wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt wird, z. B. wenn man sie zu toxicologischen Untersuchungen oder zur Herstellung der gasigen Wässer benutzen will.

Wir hielten es daher für nützlich, ein empfindlicheres und zugleich leichter auszuführendes analytisches Mittel zu entdecken. Schon voriges Jahr waren wir Willens, zu diesem Zwecke

die sonderbare Reaction anzuwenden, welche wir entdeckten und welche sich jedesmal zeigt, wenn schweflige Säure mit Wasserstoffgas im Entstehungsmomente zusammengebracht wird. Es wird hinreichen, die Verfahrungsweise und die Versuche anzugeben, welche wir seitdem gemacht haben, um die Empfindlichkeit dieses neuen analytischen Verfahrens zu bestimmen.

Bei der Entwicklung des Wasserstoffgases durch die Metalle der dritten Reihe von Thénard ist die Reduction der schwefligen Säure unvermeidlich; so gering auch die Menge sein mag, es bildet sich stets Schwefelwasserstoffgas, und die Wirkung dieses Körpers auf die Bleisalze ist so ausgezeichnet, dass sie die Anwesenheit der kleinsten Spuren dieses Gases beweist. Das Verfahren hat keine Schwierigkeiten; man bringt in ein Fläschchen einige Stückchen reinen Zinks und setzt hierauf die zu prüfende Substanz hinzu. Wenn diese eine Säure ist, welche mit Zink Wasserstoffgas liefert, so reicht es hin, das sich entwickelnde Gas in Auflösung von basisch-essigsaurem Blei (*Extractum Saturni*) zu leiten. Ist die Substanz nicht sauer, so mischt man sie sogleich mit durch das 4- oder 5fache ihres Volumens an Wasser verdünnter Schwefelsäure, giesst hierauf das Gemisch in den Kolben und fängt das Gas gleichfalls in einer Lösung von essigsaurem Blei auf. Der einfachste Apparat reicht hierzu hin, ein kleiner Kolben und eine gebogene Glasröhre. Enthält die Substanz schweflige Säure, so bildet sich Schwefelwasserstoffgas und hierauf Schwefelblei; dieser Körper ist so unlöslich in der Bleilösung, dass die schwächste Spur hinreicht, um es zu färben.

Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit dieses Mittels zu geben, bereiteten wir eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser, welche genau ihr Volumen an Gas enthielt. Es bedurfte 45—50 Tropfen dieser Lösung, welche mit 15 Gr. Salzsäure gemischt wurden, um die von Girardin angegebene Reaction zu erhalten, während ein einziger Tropfen dieser Mischung, welcher $\frac{1}{8}$ Cubikcentimeter schwefligsaures Gas enthielt, mit 15 Gr. durch Wasser verdünnte Säure gemischt, in essigsaurem Blei eine sehr deutliche Färbung hervorbrachte.

Dieses Verfahren ist in qualitativer Hinsicht um so schätzenswerther, als es zur Erkennung der schwefligen Säure, in welcher Auflösung sie sich auch befinden möge, dient, hat aber

keinen Werth bei der quantitativen Analyse, ausgenommen für ganz geringe Mengen, weil, wenn schweflige Säure in der zu prüfenden Flüssigkeit sich in concentrirter Lösung befindet, ein Niederschlag von Schwefel stets die erste Wirkung des Zusammentreffens beider Gase ist und stets die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas begleitet.

Wir haben als ein wahrscheinlich sehr leichtes Mittel, das Gemisch aus gasförmiger schwefliger Säure und Salzsäure zu bestimmen, folgende Methode vorschlagen hören. Man lässt in die Glocke, welche die Mischung enthält, eine hinreichende Menge Wasser, um die beiden Gase zu absorbiren, eintreten. Hierauf wird in die Lösung zertheiltes Eisen gebracht, wo dann Folgendes geschehen soll. Die schweflige Säure löst das Eisen ohne Entwicklung von Gas auf, Berthollet that diess 1789 zuerst dar; die Salzsäure bildet dagegen Eisenchlorür, während Wasserstoffgas entweicht, welches man messen kann. Da man weiss, dass Salzsäure die Hälfte ihres Volumens Wasserstoffgas enthält, so erhält man durch Verdoppelung des erhaltenen Volumens die ursprüngliche Menge der Salzsäure, und das Fehlende beträgt die schweflige Säure. Aber statt der als wahrscheinlich angegebenen Resultate erhält man ganz verschiedene. Dasselbe ist der Fall, wenn man in gewissen Verhältnissen es versucht, wie z. B.

55 Volumen Chlorwasserstoffgas,

18 Volumen schwefligsaures Gas.

Es entwickelt sich kein Gas, Eisenchlorür entsteht und löst sich in der Flüssigkeit auf, Schwefel setzt sich ab und verbindet sich nach Verlauf einiger Zeit mit dem Ueberschusse des in der Glocke enthaltenen Eisens.

Unsere Arbeit über die Reduction der schwefligen Säure in dem Marsh'schen Apparate macht dieses Resultat wahrscheinlich. In der That wirkt das Wasserstoffgas, statt sich zu entwickeln, auf einen Theil der schwefligen Säure, um Schwefelwasserstoffgas zu bilden, und dieses wirkt seinerseits auf einen andern Theil schwefliger Säure und giebt den von uns beobachteten Niederschlag von Schwefel. Das Verfahren, welches der Gegenstand unserer Note war, entscheidet auf eine sichere Art die Gegenwart oder Abwesenheit der schwefligen Säure, aber es kann nicht angeben, ob diese Säure in der zu prüf-

den Substanz präexistirt hat, oder ob sie erst in Folge der Zersetzung einer schwefelsauren Verbindung entstanden ist. Um diese Angaben zu haben, bedarf es der Hülfe zusammengesetzterer Mittel, welche der Gegenstand einer andern Mittheilung sein werden.

VI.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelantimons in Ammoniak.

Von

G A R O T.

(*Journal de pharm. et chim. Février 1849.*)

Bis jetzt betrachteten die ausgezeichnetsten Pharmakologen das Schwefelantimon unserer Officinen als vollkommen unlöslich in Ammoniak. In Folge dieser Meinung schlugen Guibourt, Soubeiran und Lecanu in ihren Pharmakopöen vor, diese Schwefelverbindung mit Ammoniak zu behandeln, um das Schwefelarsen, welches sie bisweilen enthält, wegzunehmen. Aus meinen Versuchen, welche ich mittheilen will, geht hervor, dass man in einen grossen Irrthum verfallen würde, wollte man als Schwefelarsenik das rothe Product betrachten, welches bei Verdunstung des Ammoniaks erhalten wird, das einige Zeit in Berührung mit dem Schwefelantimon gewesen ist, und dass man nothwendig ein anderes Verfahren einschlagen muss, um dieses Product rein zu erhalten.

Die Umstände und die Veranlassung, welche mich zu diesen Versuchen führten, waren folgende:

Pillen, welche ich aus einem Schwefelantimon gemacht hatte, das schon in mehreren Fällen und ohne Unannehmlichkeiten gebraucht worden war, erregten bei einer sehr reizbaren Person heftige Coliken. In der Voraussetzung, dass dieses Schwefelmetall arsenikhaltig sei, verwarf ich es sogleich und ersetzte es durch das Schwefelantimon aus der Auvergne, welches als das reinste betrachtet wird. Nachdem ich es mit Wasser zerrieben und nach der Angabe des Codex getrocknet hatte, behandelte ich es der grössern Sicherheit