Minuten langem Schütteln mit Chloroform in einer Temperatur von ungefähr 40°, auf die Anwesenheit des Superoxyds schliesst. Er hat sich hierbei, ähnlich wie Schönbein, durch direkte Versuche überzeugt, dass eine sehr verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd einige Minuten lang bei Gegenwart von Schwefelsäure gekocht werden kann, ohne dass in merkbarer Weise Zersetzung eintritt. Die Empfindlichkeit der Reaction kann noch sehr erhöht werden, wenn man die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds im trockenen Vacuum oder in einem abgeschlossenen Raume über Kalk oder selbst in der Wärme concentrirt. Die beste Methode der Concentration besteht übrigens darin, die Flüssigkeit in einem Carré'schen Apparat theilweise gefrieren zu lassen. 0,34 Mgr. Superoxyd liessen sich in 500 CC. Wasser durch die Jodreaction mit Chloroform nicht mehr nachweisen, nach der Concentrirung durch Gefrieren bis auf 10 CC, fanden sich darin 0,24 Mgr.

Nach dieser Methode vermag der Verfasser noch $\frac{1}{25000000}$ des Superoxyds in einer Lösung aufzufinden.

Obwohl eine schwache neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung auf eine neutrale Jodkaliumlösung ohne Einwirkung zu sein scheint, so färben die Dämpfe desselben doch sowohl das Jodkaliumstärkepapier wie das mit Jodkaliumlösung zur Hälfte getränkte weinrothe Lackmuspapier blau, weshalb es für die Prüfung der Luft auf Ozon von Wichtigkeit ist, zu constatiren, ob dieselbe auch Wasserstoffsuperoxyd enthalten kann. Zu dem Zwecke hat der Verfasser*) Portionen von Regenwasser, welche im freien Felde bei Anfang von Regengüssen gesammelt wurden, und Thau, sowohl solchen, welchen er unmittelbar von Pflanzen entnahm, als auch solchen, welcher künstlich an mit Eis erfüllten Glasgefässen, inmitten einer stark auf die Reagenspapiere einwirkenden Luft erzeugt war, auf Wasserstoffsuperoxyd, aber mit negativen Resultaten geprüft, woraus er den Schluss zieht, dass Dämpfe des letzteren nicht die Ursache davon sein können, wenn die Reagenspapiere eine blaue Farbe annehmen.

Ueber die Zersetzung einiger schwefelsauren Salze in höherer Temperatur. Al. Mitscherlich**) hat schon früher gezeigt, dass die schwefelsauren Salze der Alkalien und des Kalkes in der Weisglühhitze unter

*) Compt. rend. 66, p. 314.

**) Journ. f. prakt. Chem. 83, p. 485.

Verlust von Schwefelsäure eine Zersetzung erfahren. Nach Versuchen, welche Boussingault über denselben Gegenstand angestellt hat*), wird der schwefelsaure Kalk schon in einer Temperatur zersetzt, welche nicht viel höher zu sein scheint, als diejenige, bei welcher der kohlen-saure Kalk die Kohlensäure abgibt, und verhalten sich die schwefel-sauren Salze von Magnesia, Bleioxyd, Strontian und Baryt ebenso; jedoch bedürfen diese, namentlich die beiden letzteren dazu eine Temperatur, welche weit höher ist als diejenige, bei welcher freie Schwefel-säure in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Der Verfasser wandte bei seinen desfallsigen Versuchen ein Gasgebläse an, welches hinreichte um Silicate mit kohlen-saurem Kalk zu zersetzen, sowie auch den von Schlösing**) beschriebenen Apparat, mit welchem man die Schmelzhitze des Eisens erreichen kann. 0,5 Grm. schwefelsauren Kalkes (Gyps) verwandelten sich beim Erhitzen im Platintiegel mit dem Gasgebläse, 2 Grm. im Schlösing'schen Apparate in 20 Minuten in reinen Kalk. Aehnlich verhielt sich die schwefelsaure Magnesia†). 0,421 Grm. Cölestin verloren in der Eisenschmelzhitze in 20 bis 25 Minuten alle Säure††), auch verflüchtigte sich dabei ein Theil des Strontians — fast 0,02 Grm. —, sei es, weil derselbe von Natur flüchtig ist, oder vorher durch reducirende Gase, welche durch die Wand des Tiegels drangen, in Metall verwandelt wurde. Als 0,5 Grm. schwefelsaurer Baryt eine halbe Stunde lang mit dem Gasgebläse erhitzt war, hatte er nur einen Theil Schwefelsäure abgegeben, er wog noch 0,483 Grm., der Rückstand reagirte mit Wasser übergossen alkalisch und gab an Salzsäure Baryt ab. Die Eisenschmelzhitze wirkte jedoch auf das Barytsalz wie auf das Strontiansalz, in beiden Fällen zeigte sich der Platintiegel angegriffen und ging beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure Platin mit in Lösung. — 0,310 Grm. schwefelsaures Bleioxyd verloren in der durch das Gasgebläse erzeugten Weissglühhitze, die aber noch weit unter der Eisenschmelztemperatur lag, in einer halben Stunde alle Schwefelsäure, indem das Salz vorher schmolz und eine durch die Zer-setzungsprodukte der Schwefelsäure bewirkte Gasentwicklung wahrnehmen liess. — 0,582 Grm. schwefelsaures Kali erlitten, fünf Minuten lang im offenen Platintiegel mit dem Gasgebläse erhitzt, einen Gewichtsver-

*) Compt. rend. 64, pag. 1159.

**) Compt. rend. 61, p. 1131. — Dingler, polyt. Journ. 180, pag. 220.

†) Vergl. Fresenius. Anl. z. quant. An. 5. Aufl., p. 936.

††) Vergl. M. Darmstadt. Diese Zeitschr. 6. 376.

lust von 0,044 Grm., allein der Rückstand zeigte keine alkalische Reaction; dagegen beschlug sich ein über den Tiegel gehaltenes hohles Platinblech mit einem dünnen weissen Ueberzuge, der nach dem Auflösen in einigen Tropfen Wasser nicht alkalisch reagirte, wohl aber mit Chlorbaryum eine Trübung erzeugte; es hatte also kein Säureverlust, sondern eine Verflüchtigung des Salzes statt gehabt. Eine solche Verflüchtigung tritt in der Eisenschmelzhitze sehr rasch ein. 0,739 Grm. des Salzes waren darin in 35 Minuten vollständig verflüchtigt. Das Natronsalz verhielt sich ähnlich. Lässt man die Eisenschmelzhitze nicht bis zur vollständigen Verflüchtigung wirken, so reagirt der Rückstand in Folge eines Gehaltes an freier Basis alkalisch. — Schwefelsaures Thalliumoxyd liess sich schon durch das Gasgebläse (0,321 Grm. in 20 Min.) verflüchtigen.

In Folge dieser Versuche empfiehlt der Verfasser auf's Neue Vorsicht, namentlich die Vermeidung einer zu hohen Temperatur nicht nur bei der Calcination der schwefelsauren Salze von Kalk, Magnesia und Bleioxyd zum Zwecke analytischer Versuche, sondern auch bei der von schwefelsaurem Strontian und Baryt, weil, obwohl letztere erst in der Eisenschmelzhitze leicht zersetzt werden, zu besorgen stehe, dass ein geringer Grad von Zersetzung schon in niedrigerer Temperatur eintreten könne, und weist darauf hin, dass bei Pflanzenaschenbestimmungen bei zu starkem Erhitzen ein Verlust auch durch Verflüchtigung schwefelsaurer Salze, besonders von Kalisalzen, möglich sei.

Reagens auf unterschweflige Säure. Carey Lea fand schon früher*), dass unterschwefligsaures Natron bei Gegenwart von Ammoniak ein sehr empfindliches Reagens für Ruthenium sei, und macht nun neuerdings Mittheilungen**) über die Umstände, welche umgekehrt bei der Prüfung auf unterschweflige Säure durch Rutheniumsesequichlorür in Betracht kommen. — Wenn eine durch Ammoniak alkalisch gemachte Lösung des letzteren Salzes mit unterschwefligsaurem Natron gekocht wird, nimmt sie allmählich eine Rosafarbe an, welche in lebhaftes Carminroth übergeht. Bei Anwendung starker Lösungen ist die Farbe so intensiv, dass sie fast schwarz erscheint, bei grösserer Verdünnung aber zeigt sich der Farbenton so brillant, dass er an Feuer mit dem Anilin-

*) Diese Zeitschr. 5, p. 123.

**) Sillim. americ. Journ. (II) 44, p. 222.