Aehnlich wie das wasserfreie Uranoxydul verhalten sich Molybdänoxydul, Uranoxyduloxyd $\text{U}_3 \text{O}_4$ (bei letzterem ist die Einwirkung jedoch viel langsamer) und Eisenoxydulhydrat. Wasserfreies Eisenoxydul jedoch bewirkt selbst bei Siedehitze die Reduction nicht.

Ueber die Bestimmung des Bleies als Superoxyd. In der Mittheilung der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisen über die Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern nach prämiirten Methoden (diese Zeitschrift 8, 1) ist auf p. 24 das Verhalten einer Anzahl von Metallsalzlösungen gegen den elektrischen Strom erwähnt und bezüglich des Bleies gesagt, dass dasselbe aus sauren Lösungen als Superoxyd am positiven Pol vollständig ausgefällt wird. Diese Notiz wird in einer späteren Mittheilung der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction (diese Zeitschrift 11, 1) ergänzt. Es heisst dort auf p. 9:

«Alles in der Solution enthaltene Blei scheidet sich meist als Superoxyd am positiven Pole, der Spirale, ab und ist dasselbe dem Gewichte nach zu bestimmen, wenn die Menge nicht gross ist. Bei grösseren Parteeen haftet es nur theilweise am Platindraht, ein Theil sondert sich in Gestalt von losen, dünnen Blättchen ab. Man trachtet dahin, über die Bedingungen dieser Erscheinung Klarheit und zugleich eine quantitative Bleiprobe zu erlangen.»

Auch W. Hampe bestätigt diese Angaben im Wesentlichen. *)

Um festzustellen ob das Verfahren zur Bestimmung grösserer Mengen von Blei anwendbar sei hat W. C. May **) Versuche angestellt.

Es wurde dazu Messing von genau bekanntem Kupfer- und Bleigehalt verwandt. Um den Bleigehalt zu erhöhen gab man mehr oder minder grosse Zusätze von reinem Blei. Die Substanz wurde in Salpetersäure aufgelöst und dann mit Wasser verdünnt, so dass auf ein Grm. Kupfer etwa 80—100 CC. Wasser und 3 CC. starker Salpetersäure, ausser der mit den Basen zu Salzen vereinigten Säure, vorhanden waren. Die Metalle wurden mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden, das Kupfer am negativen und das Blei am positiven Pol; der erstere wurde aus einem $2\frac{1}{2}$ Zoll langen und 2 Zoll breiten Stück Platinblech hergestellt, der letztere aus einem schmalen, etwa $\frac{1}{8}$ Zoll breiten, Streifen Platin-

*) Diese Zeitschrift 13, 183.

**) Am. Journ. of science and arts [3 ser.] 6, 255.

blech, der so lang war, dass er bis auf den Boden des Becherglases reichte. Nach beendigter Ausfällung wurde das Kupfer sorgfältig gewaschen und in gewöhnlicher Weise gewogen. Der Niederschlag von Bleihyperoxyd war in Salpetersäure von der angewandten Stärke, wie sich der Verfasser überzeigte, völlig unlöslich und es schien deshalb überflüssig nach der Entfernung des Kupfers das Durchleiten des Stromes noch fortzusetzen. Will man jede mögliche Fehlerquelle ausschliessen, so kann man übrigens den Strom auch nach der Entfernung des Kupfers noch einige Zeit durch die Flüssigkeit gehen lassen.

Nachdem das Kupfer getrocknet und gewogen war, wurde das Bleihyperoxyd mittelst eines mit einem Stückchen Kautschukschlauch versehenen Glasstabes vorsichtig von der positiven Elektrode abgerieben und in ein kleines, Wasser enthaltendes Becherglas gebracht. Der Niederschlag wurde dann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, hierauf in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht und getrennt vom Filter vorsichtig erhitzt. Das Bleihyperoxyd wurde dadurch in Bleioxyd übergeführt und als solches gewogen. Es gelang dem Verfasser gewöhnlich das Bleihyperoxyd vollständig von dem Platinblech zu entfernen; sollte dies jedoch nicht ganz gelingen, so kann man ohne Schwierigkeit die noch anhaftenden Spuren durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Platinblech in Bleioxyd überführen.

Die erhaltenen Resultate sind:

1. Angewandt Kupfer 2,3723 Grm. Blei 1,7804 Grm. zus. 4,1527 Grm.
Gefunden « 2,3790 « « 1,7791 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 57,28 Blei 42,84.

Berechnet « 57,13 « 42,87.

2. Angewandt Kupfer 0,3988 Grm. Blei 0,3857 Grm. zus. 0,7845 Grm.
Gefunden « 0,4001 « « —

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 51,00 Blei —

Berechnet « 50,84 « 49,16.

3. Angewandt Kupfer 0,4740 Grm. Blei 0,0907 Grm. zus. 0,5647 Grm.
Gefunden « 0,4737 « « 0,0895 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 83,88 Blei 15,84.

Berechnet « 83,94 « 16,06.

4. Angewandt Kupfer 0,5461 Grm. Blei 0,0246 Grm. zus. 0,5707 Grm.
 Gefunden « 0,5458 « « 0,0240 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 95,63 Blei 4,20.

Berechnet « 95,69 « 4,31.

5. Angewandt Kupfer 0,2201 Grm. Blei 0,0260 Grm. zus. 0,2461 Grm.
 Gefunden « 0,2205 « « 0,0248 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 89,59 Blei 10,07.

Berechnet « 89,44 « 10,56.

6. Angewandt Kupfer 0,4666 Grm. Blei 0,4109 Grm. zus. 0,8775 Grm.
 Gefunden « 0,4695 « « 0,4070 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 53,50 Blei 46,38.

Berechnet « 53,17 « 46,82.

Die Resultate sind grossentheils ziemlich befriedigend.

Bei einem weiteren Versuch setzte der Verfasser zu der Kupfer und Blei enthaltenden Lösung noch eine Lösung von Eisen und Kali, welche, so weit sich nach einem Versuch urtheilen lässt, einen nachtheiligen Einfluss ausübten:

7. Angewandt Kupfer 0,6153 Grm. Blei 0,3252 Grm. zus. 0,9405 Grm.
 Gefunden « 0,6126 « « 0,3027 «

oder in Procenten:

Gefunden Kupfer 65,13 Blei 32,18.

Berechnet « 65,42 « 34,58.

Zur quantitativen Analyse des Zinnobers. F. Gramp*) hat verschiedene Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Zinnober geprüft und, da dieselben ihn alle nicht befriedigten, schliesslich versucht den Schwefel nach Carius' Methode durch Behandlung mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in Schwefelsäure überzuführen und als schwefelsauren Baryt zu bestimmen.

Während Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei 150° den Zinnober nur unvollständig oxydirt, gelingt die vollständige Oxydation sehr leicht durch zweistündiges Erhitzen mit Säure von 1,4 spec. Gew. auf 120°. Nach dem Abdampfen der Salpetersäure kann zunächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt werden; aus

*) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 11, 77.