augenblicklich auf, wenn man die Verbindung der Drähte unterbricht, und beginnt sofort, wenn man sie wieder herstellt.

Der Verfasser bemerkt übrigens, dass statt des Bleiglanzes jedes Schwefelmetall angewendet werden könnte, welches ein Leiter der Elektrizität ist.

Ueber die Darstellung, Reinigung, Aufbewahrung und Anwendung der Kieselflussssäure hat F. Stolba*) Mittheilungen gemacht.

Zum Behufe der Darstellung der Kieselflussssäure empfiehlt es sich, das auf diese oder jene Art erhaltene Kieselfluorgas durch heisses Wasser, an Stelle des allgemein angewandten kalten Wassers, absorbiren zu lassen.

Der Verfasser wendet zumeist ein solches von 60—70° C. an und findet, dass das Kieselfluorgas viel leichter absorbirt wird, indem die ausgeschiedene Kieselsäure von der heissen Flüssigkeit viel leichter benetzt wird. Ein Verstopfen des Gasleitungsrohres durch Kieselerde ist nicht zu befürchten, falls es nur nicht allzueng ist. Bezüglich der Schwefelsäure, die man zur Darstellung des Kieselfluorgases anwendet, wäre ferner zu bemerken, dass man für arsenfreie Kieselflussssäure auch eine solche Schwefelsäure verwenden muss, da die gewöhnliche englische mitunter ganz überraschende Mengen von Arsen enthält, welches dem Kieselfluorgas als Fluorarsen folgt, und dann in die Kieselsäure gelangt.**)

*) Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. Vom Verfasser eingesandt. Eine frühere Abhandlung desselben Verfassers „über die Bedeutung der Kieselflussssäure für die chemische Analyse“ findet sich in dieser Zeitschrift 3, 298.

**) Man reinigt, nach dem Vorschlage des Verfassers, die Schwefelsäure durch Erhitzen mit etwa $\frac{1}{2}$ 0/0 ihres Gewichtes pulverisirten Salmiaks unter einer gut ziehenden Esse, wobei ausser dem Arsen, das als Chlorarsen entweicht, auch noch die Oxyde des Stickstoffs beseitigt werden.

Man kann übrigens auch die Arsen haltende Kieselflussssäure durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff vom Arsen befreien, wobei man oft über die Menge des gefällten Schwefelarsens staunen wird. Bei dieser Behandlung wird auch der nie fehlende Gehalt an schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer entsprechenden Menge von Pentathionsäure beseitigt.

Man lässt die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Säure nach dem Filtriren in offenen Gefässen an der Luft stehen, bis der Geruch des Gases verschwunden ist, oder man zersetzt das Schwefelwasserstoffgas durch Chlorwasser, wo ein Gehalt an Chlorverbindungen nicht schadet. Auch durch längeres Kochen in Platingefässen kann man den Schwefelwasserstoff austreiben, wobei auch die Kieselflussssäure concentrirter wird.

Bekanntlich werden Glasgefäße, in denen die Kieselflussssäure aufbewahrt wird, mit der Zeit stark angegriffen, sie werden im Inneren matt und geätzt, wobei auf Kosten der Glassubstanz Kieselfluormetalle gebildet werden, von denen ein Theil in Lösung bleibt. Ausserdem scheidet selbst eine vollkommen klar filtrirte Säure mit der Zeit Kieselerde ab. Eine der Art verunreinigte Säure kann ohneweiters zu manchen Zwecken nicht verwendet werden, weshalb manche Chemiker zur Hintanhaltung solcher Verunreinigungen die Säure in Gefäßen von Kautschuk oder Guttapercha aufzubewahren pflegen.

Man kann jedoch namentlich für analytische Zwecke die Kieselflussssäure auch in Glas aufbewahren, ohne dass dieses im Mindesten angegriffen wird, wenn man der (zweckmässig hochgradigen) Säure das halbe Volum starken Weingeistes zusetzt, 24 Stunden stehen lässt und dann filtrirt. Es scheidet sich nämlich binnen dieser Zeit Kieselsäure aus, welche sonst unter Umständen Anlass zu Täuschungen geben könnte.*)

Die so vorbereitete Säure eignet sich nicht nur zu quantitativen Bestimmungen, sondern auch als Reagens auf Alkalimetalle ganz besonders. Denn obgleich sowohl die Salze des Kaliums (Rubidiums, Caesiums) als auch jene des Natriums unter entsprechenden Bedingungen durch Kieselflussssäure gefällt werden, so bietet das Mikroskop, welches man jetzt in keinem Laboratorium entbehren kann, eventuell auch das Spectroskop ein Mittel dar, die Natur der Fällung zu bestimmen. So kann man insbesondere durch mikroskopische Beobachtung des Niederschlages an den stets in hexagonalen Formen auftretenden Krystallen des Kieselfluornatriums die Anwesenheit des Natriums, an dem scheinbar amorphen Niederschlage des Kieselfluorkaliums das Kalium in der geprüften Lösung nachweisen, und wo ein Zweifel wegen der Anwesenheit der seltenen Metalle Rubidium, Caesium besteht, zum Spectralapparat seine Zuflucht nehmen.

*) Dieses Gemisch von Weingeist und Kieselflussssäure greift das Glas gar nicht an, wie der Verfasser sich zu wiederholten Malen an Glasgefäßen überzeugt hat, in denen die Mischung über ein Jahr aufbewahrt worden war. Diese wurden nämlich nach dem Entleeren, Ausspülen und Trocknen vollkommen glänzend und nicht im Geringsten angegriffen befunden. Auch die Kieselflussssäure blieb vollkommen klar, und erlitt auch mit noch mehr Weingeist versetzt keine Veränderung. Offenbar ist es die Unlöslichkeit der Kieselfluorverbindungen der Alkalimetalle in Weingeist, welche das Glas vor der Einwirkung der Säure schützt.

Wie empfindlich die Reaction ist, und dass man in vielen Fällen die zu prüfende Lösung durch Eindampfen nicht zu concentriren braucht, dürfte beispielsweise die Angabe erweisen, dass der Verfasser an vielen Proben Prager Brunnenwassers die gleichzeitige Anwesenheit des Natriums und Kaliums an 10 CC. Wassers erweisen konnte, indem dieses mit etwa dem gleichen Volum weingeistiger Kieselflussssäure und ebensoviel Alkohol versetzt, und der Niederschlag nach 4 Stunden mikroskopisch untersucht worden war. Ebenso leicht kann man die Anwesenheit des Natrons in der meisten käuflichen glasigen Phosphorsäure (bis 30 %), die Verfälschung des Bittersalzes durch Glaubersalz u. d. gl. mehr nachweisen.

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus Rückständen benutzt J. Krüger*) die bekannte Eigenschaft des Phosphors, das Silber aus seinen Salzen zu reduciren. Er schüttelt, um das als Reagens benutzte und in Flüssigkeiten und Niederschlägen der mannigfaltigsten Zusammensetzung enthaltene Silber wieder zu gewinnen, dieselben mit einer ätherischen Phosphorlösung. Der Niederschlag trennt sich sofort dunkelschwarz von der mehr oder weniger gelben Flüssigkeit. Sind in demselben weniger gefärbte Theilchen vorhanden, so ist zu wenig Phosphorlösung genommen worden. Man wiederholt das Verfahren so lange, bis der Niederschlag gleichmässig schwarz ist, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht aus und kocht in einer Porcellanschale mit Kalilösung. Man erhält alsdann reines Silberpulver.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Eine neue Reaction auf Kali hat F. Stolba**) aufgefunden. Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Kalisalzlösungen von gewissem Kaligehalt gegen die concentrirten Lösungen der Fluorborverbindungen (z. B. des Fluorbornatriums, Fluorborammoniums, Fluorboreisens). Versetzt man

*) Yearbook of Pharmacy durch Arch. Pharm. **3**, 364 (1875).

**) Sitzungsber. der k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.; vom Verf. eingesandt.