

wesenheit von Thallium blitzt die grüne Linie einen Augenblick lang auf. Empfindlicher wird die Prüfung, wenn man erst die Hauptmasse des Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoffs entfernt und den Rückstand nach Angabe behandelt. — In Kiesen lässt sich das Thallium meist schon entdecken, indem man etwas des gepulverten Minerals auf einem befeuchteten Platindraht in die Flamme des Spectralapparates bringt. Erhitzt man einen fein gepulverten thalliumhaltigen Kies bei möglichstem Luftabschluss in einer Röhre zum Rothglühen, so sublimirt mit dem Schwefel Schwefelthallium. Ein solches Sublimat gibt die grüne Linie in glänzender Weise.

### **Reduction des Eisenchlorids durch Platin, Palladium und Gold.**

C. Saintpierre (Compt. rend. 54. 1077) hält seine früher (Compt. rend. 1861, vom 15. April) in Gemeinschaft mit Béchamp gemachte Angabe, Eisenchloridlösung werde durch Platin reducirt, welche von Personne bezweifelt worden war, unter Anführung neuer Versuche, in jeder Weise aufrecht. Eisenchlorid allein, in bis zur tiefen Orangefarbe verdünnter angesauerter Lösung, unter Ersatz des verdampfenden Wassers 15 Stunden lang gekocht, wurde nicht im mindesten reducirt, die von Personne beobachtete Reduction tritt nur in höherer Temperatur und bei einem gewissen Concentrationsgrad ein. Stellt man aber den oben beschriebenen Versuch bei Gegenwart von Platin an, so bildet sich Chlorplatin und Eisenchlorür. — Palladium wirkt wie Platin, eine kleine Menge jenes Metalls wurde beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, setzte man aber ganz verdünntes Eisenchlorid zu, so liess es sich durch 7—8stündiges Kochen lösen. Auch Gold wird durch Eisenchloridlösung unter Reduction der letzteren gelöst, aber nur sehr langsam und schwierig.

Diese Beobachtungen sind für die Analyse von Wichtigkeit. Man ersieht namentlich daraus, dass man beim Eindampfen einer Eisenchlorid enthaltenden Lösung in einer Platinschale stets zu gewärtigen hat, dass die Schale angegriffen und die Lösung platinhaltig wird.

### **Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Bleioxyds.**

1. Versetzt man Kalkmilch mit schwefelsaurem Kalk, fügt Bleiessig zu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, so schlägt sich schwefelsaures Bleioxyd nieder. Neutrale Gypslösung löst frischgefälltes schwefelsaures Bleioxyd nicht. Fügt man zu neutraler Gypslösung Bleiessig, so reagirt die Lösung alkalisch und lässt auf Zusatz von Essigsäure schwefelsaures Bleioxyd fallen. Stammer, welcher diese Beobachtungen

mitgetheilt hat (Dingler's polyt. Journ. 165. 209), fasst wie mir scheint den Vorgang so auf, als ob schwefelsaures Bleioxyd sich in alkalischer Gypslösung auflöse. Diese Auffassung des Processes halte ich nicht für ganz richtig; denn Kalk und schwefelsaures Bleioxyd können nicht neben einander existiren, sie zersetzen sich sofort in schwefelsauren Kalk und Bleioxydhydrat. In der That, mischt man Kalkwasser mit überschüssigem schwefelsauren Bleioxyd, so verschwindet die alkalische Reaction nach kurzer Zeit, im Niederschlage findet sich Bleioxydhydrat, die Lösung enthält schwefelsauren Kalk. Ist kein Kalk im Ueberschuss, so findet sich im Filtrat nur sehr wenig Bleioxyd, nur so viel als der Lösung des Bleioxyds in Wasser, oder genauer in gypshaltigem Wasser, entspricht, ist dagegen Kalk im Ueberschuss, so geht mehr Bleioxyd — als Bleioxyd-Kalk — in Lösung über. Fügt man im letzteren Fall Essigsäure zu, so entsteht essigsaurer Kalk und essigsaures Bleioxyd, welches letztere sich mit dem gleichzeitig in der Lösung vorhandenen schwefelsauren Kalk unter Ausscheidung schwefelsauren Bleioxyds umsetzt. — Bei der ersten von Stammer mitgetheilten Thatsache spielt daher der anfängliche Zusatz von Gyps in Betreff der Lösung des Bleioxyds gar keine Rolle. Das basisch essigsäure Bleioxyd setzt sich mit Kalk zu essigsauerm Kalk und Bleioxydhydrat, beziehungsweise Bleioxyd-Kalk, um, der Gyps bleibt unverändert. Filtrirt man und säuert mit Essigsäure an, so zersetzt sich nun der Gyps natürlich mit dem sich bildenden essigsauen Bleioxyd und wird daher zur Bedingung der Fällung von schwefelsauerm Bleioxyd. Man hätte ihn aber zur Erreichung gleichen Zweckes auch erst nach dem Filtriren zusetzen können.

2. G. F. Rodwell (Journ. of the Chem. Soc. XV. 59—61) stellte Versuche an über die Löslichkeit von Bleisulfat in Salz- und Salpetersäure und gelangte hierbei zu folgenden Resultaten: Ein Theil Bleisulfat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur, in

Salzsäure.	Spec. Gew.	p. C. H Cl.	Salpetersäure.	Spec. Gew.	p. C. NO <sub>3</sub> .
681,89	1,0519	10,602	303,10	1,079	11,55
281,73	1,0800	16,310	173,75	1,123	17,50
105,65	1,1070	22,010	127,48	1,250	34,00
47,30	1,1359	27,525	10282,78	1,420	60,00
35,03	1,1570	31,602			

Beim Verdünnen der salzsauren Lösungen mit Wasser wurden Nadeln von Chlorblei ausgeschieden, nur bei der ersteren, der verdünnten Lösung trat diese Erscheinung nicht ein. Wurden die salzsauren Lösungen abgedampft, so schieden sich beim Erkalten sechseckige oder

rhombische Tafeln von perlartigem Glanze aus, die nach dem Lösen in wenig heissem Wasser wieder in nadelförmiger Gestalt sich ablagerten. Die Lösungen des Bleisulfates in Salpetersäure geben beim Abdunsten und Abkühlen Octaëder von Bleinitrat. Wird Bleisulfat mit Salpetersäure digerirt, welche 60 Proc.  $\text{NO}_3$  enthält, so ist dasselbe nach 3 bis 4 Tagen fast gänzlich in Octaëder von Bleinitrat umgewandelt; bei 21tägiger Behandlung blieb nur eine unbedeutende Menge des Sulfates unzersetzt zurück.

**Entdeckung der Arsensäure auf electrolytischem Wege.** Bloxam hatte angegeben, dass Arsensäure, in dem von ihm früher beschriebenen electrolytischen Apparat behandelt, kein Arsenwasserstoffgas liefere. Er präcisirt jetzt (Pharm. Journ. 2 Ser. III. 607) diese Angabe dahin, dass das Auftreten oder nicht Auftreten von Arsenwasserstoff bei Electrolyse von Arsensäure abhängig sei von der Abwesenheit oder Anwesenheit von Salzsäure. Aber auch, wenn solche nicht vorhanden, liefert Arsensäure nicht so schnell Arsenwasserstoff als arsenige Säure. Bei Aufsuchung von Arsen in organischen Gemengen ist immer Salzsäure zugegen, wesshalb hierbei der früher (Chem. Soc. Qu. J. 13. 338; Pharm. J. Trans. 2 Ser. II. 528; Jahresb. von Kopp und Will 1860. p. 645) vorgeschriebene Zusatz von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff immerhin nothwendig ist. Nach deren Zusatz erhält man bekanntlich in der engen Reductionsröhre unmittelbar hinter der erhitzten Stelle einen grünlichgelben Ring von Schwefelarsen und etwas weiter entfernt einen Arsenspiegel.

Wie vorsichtig man bei Anwendung der electrolytischen Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen etc. sein muss, ergibt sich aus der Seite 465 angeführten eigenen Angabe Bloxams, wonach man in aller auf gewöhnlichem Wege dargestellten und gereinigten Schwefelsäure und Salzsäure, bei electrolytischer Prüfung, Spuren von Arsen soll nachweisen können, eine Angabe, welche freilich in Betreff der mit Schwefelwasserstoff gereinigten Säure nicht bewiesen ist.

**Bestimmung der salpetrigen Säure.** Wie aus der Seite 426 dieser Zeitschrift mitgetheilten Abhandlung von Feldhaus hervorgeht, erhielt derselbe bei Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst übermangansauren Kalis übereinstimmende und richtige Resultate, soferne die Verdünnung eine genügende war, während die Bestimmung mittelst Harnstoffs ungenaue und auch die Bestimmung mittelst  $\text{PbO}_2$  keine befriedigenden Resultate lieferte.