

Doebrich stellte reinen kohlensauren Kalk dar durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Ammoniak; der Niederschlag war von krystallinischem Ansehen und wurde bis zur völligen Reinheit mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde heisses, destillirtes Wasser gut verschlossen erkalten gelassen und nach völligem Erkalten mit dem dargestellten reinen kohlensauren Kalke unter wiederholtem Schütteln 2 Tage in Berührung gebracht. Zu gleicher Zeit wurde ein zweiter Versuch mit demselben Material angestellt, jedoch unter Zusatz der 25fachen Menge des Kalkes an dem schon oft geprüften und besprochenen Eisenoxydhydrate.

Der Versuch mit kohlensaurem Kalk und Wasser ergab bei 3 Prüfungen übereinstimmend in 100 CC. Flüssigkeit 0,002 Grm. CaO , CO_2 gelöst oder das Lösungsverhältniss 1 : 50000.

Der zweite gleichzeitig mit Eisenoxydhydrat ausgeführte Versuch ergab in 100 CC. Flüssigkeit gelöst

I.	II.	III.
0,010	0,010	0,009 Grm. CaO , CO_2 ,

oder eine Löslichkeit von 1 : 10000. Wiederholte Prüfungen auf etwaigen Chlorgehalt der Flüssigkeit oder des Eisenoxydes ergaben die Abwesenheit anderer Salze.

Wie mit dem Eisenoxyde wurden auch mit dem Thonerdehydrate kohlensaurer Kalk in gleichem Verhältnisse und kohlensäurefreies destillirtes Wasser unter denselben Umständen in Berührung gebracht, jedoch enthielt nach mehreren Versuchen die dann erhaltene Lösung auf 100 CC. Flüssigkeit nur 0,001 Grm. CaO , CO_2 , demnach weit weniger, als das destillirte Wasser für sich gelöst hatte, was jedenfalls auf die bekannte, schon von Scheele beobachtete Aufnahme des Kalkes durch die Thonerde zu beziehen ist.

Als erste Versuche können sie noch nicht entscheiden, wiederholte Prüfungen werden sicher erst die Wahrheit von Täuschung scheiden lassen, immerhin deuten auch diese Anfänge auf wichtige, bis jetzt unbekannte Beziehungen der Körper unter einander hin.

Ueber die Nachweisung der schwefligen und unterschwefligen Säure.

Von

Demselben.

Bei den kleinsten Mengen dieser unter Umständen sehr wichtigen Substanzen gebraucht man, seit der Entdeckung von Fordos und

Gélis, das Verhalten gegen Zink und Salzsäure als diejenige Reaction, welche die schärfste Erkennung gestattet. Bei der schwefeligen Säure war die Schärfe der Reaction schon längst bekannt, hinsichtlich der unterschwefligsauren Salze wies E. J. Reynolds*) nach, dass noch

$\frac{1}{500000}$ von unterschwefligsaurem Natron erkannt werden könne.

Schweflige, wie unterschweflige Säure geben durch Reduction HS, und auf die leichte und sichere Erkennung des letzteren durch Bleipapier u. s. w. stützt sich das hier zu besprechende Verhalten.

In mehrfachen Versuchen erhielt ich in früherer, wie neuester Zeit durch Zink und Salz- oder Schwefelsäure sofort oder nach längerer Einwirkung die Reaction auf HS an und für sich, so dass bei nicht sorgfältigen Prüfungen leicht Irrthümer unterlaufen können. Bei HCl wurde mehrfach die bekannte Verunreinigung mit SO₂ nachgewiesen, durch wiederholte Versuche jedoch auch das Zink häufig als Ursache erkannt. Frisch ausgegossenes Zink zeigte sich für diesen Zweck meistens völlig rein, dagegen schien längere Zeit gelegenes in den äusseren, schwach oxydirten Schichten Sulfid oder Oxsulfid zu enthalten, was bei offenem Liegen in chemischen Laboratorien leicht der Fall sein kann.

Als Ersatz empfehle ich den Gebrauch des Aluminiums, welches an und für sich so äusserst geringe Verwandtschaft zu Schwefel besitzt. Ich verwende Aluminiumdraht in sehr kleinen Stücken und verdünnte Salz-, oder Schwefelsäure. Man erwärmt vielleicht zuerst wenig, obgleich es nicht nöthig ist. Die Wasserstoffentwicklung beginnt bald und die Einwirkung auf SO₂ oder S₂O₂ ist von ganz gleicher Schärfe. Sowohl bei SO₂, wie NaO, S₂O₂ trat die Reaction auf Bleipapier noch sehr deutlich ein, als die Verdünnung 1 : 500000 erreicht war; bei 1 : 1000000 musste man wissen, dass die Erscheinung eintreten konnte, sonst würde man die Färbung nicht mehr als entscheidend betrachtet haben.

Aluminiumdraht löst sich nur langsam auf und kann nach Abspülen oft zu mehreren Versuchen Verwendung finden; die Gasentwicklung ist viel regelmässiger und gleichlaufender als bei Zink, welches sehr häufig zu stürmische Einwirkung der Säure zeigte. Regelmässig trat die Reaction schon nach 5—10 Minuten ein, stundenlange Einwirkung wurde nie nöthig.

*) Diese Zeitschr. Jahrg. III., pag. 146.