Man erhitzt, bis der Niederschlag sich dicht abscheidet, und stellt zum Erkalten bei Seite. Unterdessen füllt man die Ausgussbürette wieder mit der ursprünglichen Lösung, gibt 25 cc in irgend ein Glasgefäß nebst 10 cc Ammoniak und bestimmt den Ferrocyankaliumverbrauch auf 1 cc genau, setzt dann sogleich nochmals 25 cc der ursprünglichen Lösung zu und titirt genau aus. Falls man den Endpunkt überschreitet, setzt man wieder einige Tropfen der Erzlösung zu und ruft die Endreaction nochmals hervor, worauf man die verbrauchten Mengen beider Lösungen notirt.

Inzwischen hat sich der Inhalt des zuerst erwähnten Kölbchens hinlänglich abgekühlt. Man fügt nun zu der ammoniakalischen Flüssigkeit 1 oder höchstens 2 cc einer 10 procentigen Lösung von phosphorsaurem Natron, schwenkt kurze Zeit um und titirt dann, nachdem also alles vorhandene Mangan, sowie die vorhandene Magnesia abgeschieden worden ist. Sind beide nicht zugegen gewesen, so wird das sich nunmehr ergebende Resultat mit dem früher erhaltenen übereinstimmen; andernfalls ist das letztere Resultat als richtig anzunehmen.

Bevor man den Versuch für beendet erklärt, thut man gut, nach kurzer Zeit nochmals zu prüfen, ob die Endreaction ständig geblieben ist; unter Umständen muss man noch einige Zehntel-Cubikcentimeter Ferrocyankaliumlösung zufügen.

Auch das Mangan lässt sich nach Moldenhauer mittelst Ferrocyankaliums titiren, sofern andere durch Ferrocyankalium fällbare Körper nicht zugegen sind. Zu diesem Zweck versetzt man eine abgemessene Menge einer $\frac{1}{10}$ Normal-Ferrocyankaliumlösung mit Salmiak und Ammoniak und tröpfelt die schwach saure oder neutrale Manganoxydullösung in die Ferrocyankaliumlösung, bis die Reaction auf dem Kupferpapierstreifen eben nicht mehr eintritt.

Zur Trennung des Kobalts und des Nickels nach der Nitritmethode. Diese von N. W. Fischer*) vorgeschlagene Methode ist als vorzüglich bekannt. Dieselbe ist jedoch, wie Künzel und O. L. Erdmann**) nachgewiesen haben, nicht anwendbar, wenn Baryt, Strontian oder Kalk vorhanden sind, da in diesem Falle mit dem salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kali eine Verbindung von salpetrigsaurem Baryt, Strontian oder Kalk und salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali gefällt wird.

*) R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., 1, 582.

**) Diese Zeitschrift 3, 161.

H. Baubigny*) macht nun auf ein weiteres salpetrigsaures Salz aufmerksam, welches Bleioxyd, Nickeloxydul und Kali enthält. Da die Bleioxydsalze in manchen Beziehungen den Barytsalzen nahe stehen, erschien es dem Verfasser wahrscheinlich, dass erstere auch gegenüber salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Diese Vermuthung wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

Fügt man zu einer Lösung von Kaliumnitrit, welche man mit essigsaurem oder salpetersaurem Nickeloxydul versetzt hat, eine auch nur geringe Menge von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, so erhält man einen orangegelben Niederschlag. Dieser Niederschlag besitzt ein dem salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kali ähnliches Aussehen und ist sehr wenig löslich, selbst in mit Essigsäure angesäuertem Wasser. Nach der qualitativen Prüfung sind in der Verbindung enthalten salpetrige Säure, Bleioxyd, Nickeloxydul und Kali.

Die Gegenwart von Bleioxydverbindungen muss daher, ebenso wie das Vorhandensein von alkalischen Erden, die Anwendung der Nitritmethode zur Trennung von Kobalt und Nickel ausschliessen. Diese durch Bleiverbindungen bedingte Fehlerquelle ist bei der fraglichen Methode um so mehr zu beachten, als die Nitrite der Alkalien meistens durch Behandlung der Nitrats mit metallischem Blei dargestellt werden und daher häufig eine kleine Menge Bleioxyd enthalten. Das bei der Trennung von Kobalt und Nickel zu verwendende Nitrit ist daher stets auf einen Bleigehalt zu prüfen und eventuell von diesem zu befreien.

Der Verfasser suchte die Formel der von ihm aufgefundenen Verbindung festzustellen, indem er den Niederschlag unter verschiedenen Verhältnissen bereitete und alsdann dessen Gehalt an Bleioxyd und Nickeloxydul ermittelte. Die Vermuthung, dass der Verbindung die gleiche Formel zukomme, wie den entsprechenden Verbindungen der alkalischen Erden, bestätigte sich nicht. Die Analyse der unter verschiedenen Verhältnissen dargestellten Niederschläge ergab keine übereinstimmenden Zahlen, und es scheint die Verbindung überhaupt keine constante Zusammensetzung zu haben. Letztere ist anscheinend abhängig von der bei der Fällung vorhandenen relativen Menge der beiden Metalloxyde. Nimmt man in der Verbindung das Verhältniss von Bleioxyd zu Nickeloxydul als den Aequivalenten entsprechend an, so ergibt der Niederschlag, welcher in Gegenwart von überschüssigem Nickelsalz dar-

*) Annales de Chimie et de Physique [6 sér.] **17**, 103.

gestellt wird, einen grösseren Gehalt an Nickel, während der neben einem Ueberschuss von Bleisalzen erhaltene Niederschlag eine grössere Menge Blei aufweist.

Der Verfasser bemerkt zum Schlusse, dass nicht nur Kobalt und Nickel, sondern auch Kupfer unter den angeführten Bedingungen eine Fällung liefern; bei Gegenwart von Zink und Cadmium entstehen dagegen keine unlöslichen Verbindungen.

Ueber die Löslichkeit des Thalliumjodürs und die Bestimmung des Thalliums. Die Bestimmung des Thalliums bewirkt man gewöhnlich in der Art, dass man dasselbe mit Jodkalium als Thalliumjodür abscheidet und als solches zur Wägung bringt. Diese bequeme Methode setzt jedoch eine genaue Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse des Thalliumjodürs voraus. Da aber die Angaben hierüber in der Literatur schwankend sind, so hat es J. H. Long*) unternommen, die Löslichkeit des Thalliumjodürs in verschiedenen Flüssigkeiten von neuem festzustellen.

Der Verfasser bereitete zunächst aus wiederholt umkrystallisirtem Thalliumsulfat durch Fällung mit reinem Jodkalium ein vollkommen reines Thalliumjodür; dasselbe wurde nach sorgfältigem Auswaschen erst allmählich und zuletzt bei 120° C. getrocknet. Die Versuche wurden meist in der Weise ausgeführt, dass 1 g Thalliumjodür mit dem betreffenden Lösungsmittel eine gewisse Zeit bei 20° C. digerirt wurde. Der ungelöst bleibende Theil wurde auf einem Gooch'schen Filter**) gesammelt, vollständig getrocknet und gewogen.***)

1. Die Löslichkeit des Thalliumjodürs in Wasser ist nach den Versuchen des Verfassers im Mittel mehrerer Bestimmungen etwa 1:17000, wenn ein längeres Digeriren der Verbindung mit Wasser stattfindet. Bei dem Auswaschen mit Wasser auf dem Filter ist die Löslichkeit etwas geringer.†)

*) Journal of analytical chemistry 2, 243; vom Verfasser eingesandt.

**) Diese Zeitschrift 19, 333.

***) Der bei den Filtrationen benutzte Asbest war von vorzüglicher Beschaffenheit. Derselbe enthielt keine in den angewandten Flüssigkeiten lösliche Bestandtheile und zeigte nach dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen keine Gewichtsveränderung.

†) Nach Crookes ist die Löslichkeit des Thalliumjodürs in Wasser 1:4453 bei 17,2° C., nach Hebbberling 1:11676 bei 16° C., nach Lamy und Descloizeaux 1:16000 bei 16° C.