braun und nimmt eine feinkörnige Beschaffenheit an, welche das Auswaschen sehr erleichtert. Es wird ganz frei von Alkali erhalten, und die abfiltrirte Lösung enthält nicht die geringste Menge Kupfer. Die von dem Verfasser mitgetheilten Resultate von nach dieser Methode ausgeführten Analysen, bei denen das Kupfer direkt nach der Reduction im Wasserstoffstrom gewogen wurde, sind befriedigend. Der Verfasser fügt noch hinzu, dass, weil das erhitzte Oxyd im Zustande sehr feiner Vertheilung sich befindet, besondere Sorgfalt angewendet werden muss, um zu verhüten, dass während des Erhitzens ein Verlust eintrete, so wie dass, wenn etwas von dem Niederschlage sich an der Wand des Gefässes festgesetzt hat und wieder aufgelöst und durch das kohlensaure Alkali gefällt werden muss, ein grosser Ueberschuss des letzteren sehr sorgfältig zu vermeiden ist, weil sonst das Kupfer in der Siedhitze nicht niedergeschlagen wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Nickels und des Kobalts.

Auch die Fällung des Nickels kann nach W. Gibbs*) in der eben beschriebenen Weise durch ein kohlensaures Alkali ausgeführt werden, und lässt sich das niedergeschlagene grüne basische kohlensaure Salz leichter auswaschen als das durch ätzendes Alkali gefällte Oxydhydrat. Für die Bestimmung des Kobalts fand der Verfasser jedoch in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben von Rose die Methode nicht empfehlenswerth, weil die Fällung desselben durch das kohlensaure Alkali nur schwierig und nur bei sehr langem Kochen vollständig stattfindet.

Dagegen bestätigten von F. W. Clarke in des Verfassers Laboratorium ausgeführte Versuche die von O. Popp**) gemachte Angabe, dass das Kobalt in der Siedhitze durch essigsames Natron, überschüssiges unterchlorigsaures Alkali und kohlensaures Natron vollständig ausgefällt werden kann. Der Niederschlag lässt sich leicht auswaschen und ist frei von Alkali.

Kobalt und Nickel lassen sich nach dem Verfasser aus den neutralen Lösungen der schwefelsauren und salpetersauren Salze sowie der Chlorverbindungen niederschlagen, indem man zuerst einen Ueberschuss von Oxalsäure und alsdann viel starken Alkohol zu der concentrirten Lösung hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit einige Stunden gestanden hat, ist das Filtrat vollkommen frei von Metall. Der Niederschlag lässt sich sehr leicht auswa-

*) Sillim. americ. Journ. [II.] 44, p. 213.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 131, p. 363, diese Zeitschr. 4. p. 426.

schen, dennoch scheint eine auf diese Reaction gegründete Bestimmungsmethode der Metalle dem Verfasser nur in wenigen Fällen brauchbar zu sein, weil sie bei Gegenwart von Salzen der Alkalien und des Ammons gänzlich im Stich lässt, und der Niederschlag im Zustande so feiner Vertheilung erhalten wird, dass ein Verlust beim Glühen fast nicht zu vermeiden ist. In ähnlicher Weise werden die schwefelsauren Salze von Kupfer, Cadmium, Zink, Mangan und Magnesia, sowie die salpetersauren von Quecksilberoxydul und von Quecksilberoxyd durch Oxalsäure und Alkohol vollständig gefällt, nicht aber bei Gegenwart von Alkalisalzen. In den wenigen Fällen, in denen diese Fällungsmethode für analytische Zwecke anwendbar erscheint, würde es nach dem Verfasser am zweckmässigsten sein, die Oxalsäure im Niederschlage durch übermangansaures Kali zu bestimmen*).

Ueber die Reactionen der isomeren Zinnsäuren. C. F. Barfoed**) hat eine frühere Angabe von Fremy, wonach ^bZinnsäure sich anders gegen Natron als gegen Kali verhält, ausführlicher untersucht und dabei gefunden, dass wenn eine ^bZinnsäurelösung in Säuren durch Kalilauge gefällt wird, der Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht auflöst, nicht so bei Anwendung von Natronlauge. Wird übrigens die klare Auflösung in Kali mit einem weiteren Ueberschuss von Kali in beträchtlicher Menge versetzt, so entsteht auch darin wieder eine Fällung; wird dagegen eine sehr verdünnte Zinn-

*) Der Verfasser kommt gelegentlich der obigen Mittheilungen auf seine frühere Angabe (Diese Zeitschr. 3, p. 392) zurück, wonach Schwefelkobalt und Schwefelnickel aus kochender Lösung durch eine kochende Lösung von Schwefelnatrium gefällt, auf dem Filter ausgewaschen werden können, ohne dass sie sich oxydiren und fügt hinzu, dass die Schwierigkeit der Bereitung des hierfür erforderlichen reinen Schwefelnatriums sich durch Umkrystallisiren des tetraedrischen Sulfids $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{aq.}$ aus alkoholischer Lösung (90 pC.) leicht beseitigen lasse. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren und Trocknen im Vacuum kann man das Schwefelnatrium chemisch rein erhalten. — Ferner berichtigt der Verfasser eine Angabe von Rose (Handbuch der analyt. Chem. 6. Aufl. 2, p. 143) und von F. Gauhe (Diese Zeitschr. 5, p. 85), welche die Trennungsmethode von Nickel und Kobalt mittels Bleisuperoxyds ihm zugeschrieben hatten, indem er bemerkt, dass dieselbe nie von ihm vorgeschlagen worden sei.

**) Vidensk. Selsk. Skrift. 5. Baenke VII. durch Journ. f. prakt. Chemie 101, 368.