beeinträchtigende Farbe des gebildeten Eisenchlorids in Folge von Umsetzung nicht störend auf. Die zur Verwendung kommende Mangansulfatlösung enthält im Liter circa 200 g Salz. Ein Zusatz von 20 cc derselben genügt, um bei der Bestimmung des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung selbst bei Gegenwart von 50 cc freier Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht nicht nur unter einander, sondern auch mit der in schwefelsaurer Lösung vorgenommenen Titration und der Gewichtsanalyse übereinstimmende Zahlen zu erzielen. Verfasser gibt theils mit reinen Eisenoxydulsalzen, theils mit Erzen ausgeführte quantitative Belege an, welche die Brauchbarkeit der Methode bestätigen.

Versucht man das schwefelsaure Manganoxydul durch die Sulfate des Nickels, Kobalts oder Kupfers zu ersetzen, so tritt bei der Titration stets ein starker Geruch nach Chlor auf; die Gegenwart von schwefelsaurem Zinkoxyd *) vermindert die Differenz in den Resultaten, ohne jedoch die Einwirkung der Salzsäure auf übermangansaures Kali vollständig zu verhindern.

Zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd hat Ed. Donath **) eine Methode angegeben, bei welcher er auf die gleichzeitige Bestimmung des Eisenoxyds verzichtet. Das Verfahren beruht darauf, dass Eisen in seinen Salzen leicht in Cyan- und Cyandoppelverbindungen übergeführt werden kann, Aluminium dagegen weder das Vermögen besitzt Cyan- noch Cyandoppelverbindungen zu bilden.

Die Lösung von Eisenoxyd und Thonerde, welche nicht mehr als ungefähr 100 cc betragen soll, versetzt der Verfasser mit Ammoniak, bis die freie Säure grösstentheils abgestumpft ist und reducirt dann durch Zusatz einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron das vorhandene Eisenoxyd zu Eisenoxydul. Die so vorbereitete Lösung giesst man langsam unter Nachspülen in eine kochend heisse ammoniakalische Cyankaliumlösung, ***) deren Volum mindestens das Doppelte der Eisenoxyd- und Thonerdelösung beträgt. Die entstandene klare grünlich-gelb gefärbte Flüssigkeit wird nach kurzem Erwärmen durch Einstellen in kaltes Wasser möglichst rasch und vollständig abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert. Die Thonerde kann nun mit kohlenisaurem Ammon gefällt werden; den Niederschlag lässt man absitzen, sammelt ihn sofort auf einem Filter und wäscht mit kochendem Wasser aus. Die erhaltene

*) Vergl. Kessler, Poggendorff's Annal. **118**, 48. — Diese Zeitschrift **2**, 386.

) Monatshefte für Chemie **1, 785.

***) 15—20 g Cyankalium auf 0,1—0,3 g Eisenoxyd.

Thonerde zeigt eine fast rein weisse Farbe, wenn in der Lösung relativ wenig Eisen vorhanden war und durch rasches Arbeiten die Abscheidung von Eisencyaniden aus dem Ferrocyanammonium vermieden wurde. Sieht der Niederschlag dagegen schmutzig gelbgrün aus, so muss er weiter gereinigt werden. Filter und Niederschlag werden dann mit verdünnter Salzsäure (1:4) digerirt. Die Eisencyanide, welche die Färbung bedingen, bleiben, in einen berlinerblauartigen Körper übergehend, ungelöst, und kann im Filtrat die Thonerde in bekannter Weise gefällt werden. Der Verfasser hat bei wechselndem Eisengehalt eine Reihe von Thonerdebestimmungen nach der beschriebenen Methode mit zufriedenstellendem Resultat ausgeführt.

Die Löslichkeit des Berlinerblaus und des Turnbullsblaus in concentrirter Salzsäure hat Wilh. Gintl*) genauer studirt. Nach seinen Versuchen lösen sich die frisch gefällten Niederschläge bei Anwendung eines mässigen Säureüberschusses in gelinder Wärme, bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses schon in der Kälte. Die schwach gelb gefärbten Lösungen sind durch Wasser fällbar. Lässt man die salzsauren Lösungen aus der Luft Feuchtigkeit anziehen oder bei gewöhnlicher Temperatur ganz langsam verdunsten, so erhält man krystallinische Sedimente, die in beiden Fällen dem regulären System anzugehören scheinen, überhaupt grosse Aehnlichkeit mit einander haben. Wie nach dem oben Mitgetheilten zu erwarten ist, entsteht ein Niederschlag weder in einer mit genügendem Salzsäureüberschuss versetzten Eisenoxydlösung auf Zusatz einer salzsauren Lösung von Ferrocyankalium, noch bei unter denselben Verhältnissen vor sich gehender Einwirkung von Ferridcyankalium auf Eisenoxydullösung.

Der Verfasser glaubt, dass die beschriebenen Eigenschaften vielleicht Anhaltspunkte zu dem Schluss bieten, Berlinerblau und Turnbullsblau seien identische Körper. Eine weitere Stütze für diese Ansicht sieht er darin, dass wenn man eine salzsaure Lösung von Eisenchlorür mit einer solchen von Ferridcyankalium vermischt, man sofort die Gegenwart von Eisenchlorid mit Rhodankalium nachweisen kann. Die Reaction wäre dann so aufzufassen, dass zunächst auf Kosten des Ferridcyankaliums die Oxydation des Eisenoxydulsalzes statt fände und dann erst die Bildung des Eisenferrocyanids erfolge.

*) Berichte d. österr. Gesellsch. zur Förder. d. chem. Industrie 1879, p. 16.
— Polytechn. Notizblatt **35**, 136.