Filtrat soll sämtliches Nickel und Kobalt enthalten, und können die Metalle nach Zufügen weiteren schwefelsauren Ammons — zur Herabminderung des Leitungswiderstandes — elektrolytisch abgeschieden werden.

Der Verfasser theilt folgende Beleganalysen mit:

Angewandt.		Gefunden.
Fe	Ni	Ni
0,7500 g	0,0753 g	0,0755 g
0,2500 »	0,1507 »	0,1505 »

Ueber das Verhalten der Galliumsalze*) macht Lecoq de Boisbaudran**) Mittheilungen. Seine Versuche ergaben, dass die Trennung des Kupfers vom Gallium gelingt, sofern man die Abscheidung des Kupfers als Schwefelkupfer in salzsaurer Lösung vornimmt, hingegen nicht in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung.

Schwefelmangan und Schwefeleisen reissen Gallium in beträchtlicher Menge mit nieder, desgleichen Schwefelsilber, wenn es aus ammoniakalischer Lösung gefällt wird.

Schwefelarsen kann aus salzsaurer Lösung frei, aus essigsaurer Lösung nicht frei von Gallium niedergeschlagen werden.

Die Fällung der Galliumsalze durch Ammoniak oder Schwefelammonium wird durch den Zusatz von Weinsteinssäure verhindert. Sind jedoch neben Gallium Eisen und Mangan vorhanden, so reissen auch bei Gegenwart von Weinsteinssäure die mit Schwefelammonium gefällten Sulfüre Gallium mit nieder.

Lässt man eine neutrale Lösung von Galliumalaun in verschlossenen Flaschen oder zugeschmolzenen Röhren mehrere Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich ein weisser, in verdünnter Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nur wenig, in Salzsäure leichter löslicher Niederschlag, welcher aus einem basischen Salz besteht. Eine neutrale Lösung des Sulfats verhält sich ebenso.

Fällt man Kalk oder Eisenoxyd in einer Galliumsalze enthaltenden Lösung kalt oder heiss mit Kalilauge, so geht stets eine beträchtliche Menge Gallium mit in den Niederschlag ein.

In der salzsauren Lösung eines Galliumsalzes erzeugt Ferrocyanalium einen Niederschlag, dessen Unlöslichkeit durch Zusatz von concentrirter Salzsäure gesteigert wird. Der Verfasser empfiehlt daher,

*) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 239.

) Compt. rend. **93, 815.

der zu prüfenden Flüssigkeit ein Viertel bis ein Drittel ihres Volumens an concentrirter Salzsäure zuzusetzen. Der entstehende, sehr voluminöse Niederschlag ist mehr oder weniger blau gefärbt durch Spuren von gebildetem Berlinerblau; er filtrirt gut, wenn man ihn einige Zeit absetzen lässt, und kann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden. Weinsteinsäure und selbst beträchtliche Mengen von Thonerdesalzen verhindern das Eintreten der Reaction nicht.

Zur Beurtheilung der Empfindlichkeit dieser Reaction führt Lecoq de Boisbaudran an, dass eine wässrige Lösung, welche $\frac{3}{1000}$ Gallium enthält, mit Ferrocyankalium keine Trübung gibt, dass aber wohl ein dicker Niederschlag entsteht, wenn man zu der Flüssigkeit ein Drittel ihres Volumens an concentrirter Salzsäure fügt. In salzsaurer Lösung bringt Ferrocyankalium bei einem Gehalt von $\frac{1}{115000}$ an Gallium noch deutliche Trübung nach wenigen Minuten hervor, und selbst $\frac{1}{175000}$ lässt sich als Trübung nach ein- bis zweistündigem Stehen erkennen.

Zum Nachweis äusserst minimaler Galliummengen filtrirt der Verfasser den Niederschlag, welcher auf Zusatz von wenigen Tropfen Ferrocyankalium nach mehreren Tagen entsteht, ab, wäscht ihn mit verdünnter Salzsäure aus, verascht das Filter, schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und kocht längere Zeit. Den sich ausscheidenden Niederschlag sammelt er auf einem Filter, löst ihn in Salzsäure, concentrirt die salzsäure Lösung bis auf einen einzigen Tropfen und prüft spectralanalytisch. Nach diesem Verfahren soll es gelingen, Gallium in der Verdünnung $\frac{1}{205000}$ nachzuweisen.

Ist in einer durch Essigsäure sauren Lösung wenig Gallium und viel essigsäures Natron oder Ammon vorhanden, so entsteht beim Kochen kein oder fast kein Niederschlag von Gallium. Versetzt man dagegen eine verdünnte, saure Lösung von essigsäurem Galliumoxyd mässig mit essigsäurem Ammon, so schlägt sich bei Siedhitze weitaus die grösste Menge des Galliumoxyds nieder, doch enthält das Filtrat immerhin noch deutlich nachweisbare Spuren, welche sich aber auch durch Uebersättigen mit Ammoniak und fortgesetztes Kochen nicht vollständig niederschlagen lassen.

Eine verdünnte, saure Lösung von Galliumchlorid wird durch eine saure Lösung von essigsäurem Ammon in der Kälte nicht gefällt, wohl aber eine concentrirte.

Aus den salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Salzen lässt

sich alles Gallium als Galliumoxyd abscheiden, wenn man sie mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit kocht. Diese Fällung wird durch die Gegenwart von Salzen der fixen Alkalien mit starken Säuren nicht beeinträchtigt.

Wenn die galliumhaltige Lösung organische Substanzen enthält, wie sie sich beim Behandeln von Papierfiltern mit kochendem Königswasser bilden, so lässt sich doch das Gallium sowohl durch Uebersättigen mit Ammoniak, als auch durch die Carbonate des Baryts und Kalks vollständig niederschlagen.

Ist neben Gallium Zink zugegen, so kann man wohl durch kohlensauren Baryt alles Gallium ausfällen, aber es geht gleichzeitig Zink in beträchtlicher Menge mit in den Niederschlag ein; dieser Missstand wird theilweise beseitigt, wenn man den kohlensauren Baryt durch kohlensauren Kalk ersetzt.

Um Gallium aus einer Eisenoxyd enthaltenden Lösung abzuscheiden, versetzt man die heisse, saure Lösung mit schwefligsaurem Natron zur Reduction der Eisenoxydsalze, dann mit kohlensaurem Natron bis fast zur vollständigen Sättigung der freien Säure und schliesslich mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk. Nach Aufhören der Gasentwicklung genügt kurzes Schütteln, um die Abscheidung des Galliumoxyds zu bewirken.

Eine volumetrische Bestimmung von Blei, Zink, Kupfer und Quecksilber ermöglicht C. A. M. Balling,*) indem er die Schwefelverbindungen dieser Metalle mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und essigsauere Natron durch längeres Kochen umsetzt. Bei den Schwefelverbindungen des Bleies, Zinks und Kupfers verfährt man zweckmässig so, dass man eine abgemessene Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalt anwendet und im Filtrate von dem gebildeten Schwefelsilber das überschüssige salpetersaure Silberoxyd mit Rhodankalium titrirt. Die Differenz der angewandten und der noch im Filtrate befindlichen Silbermenge ergibt die dem betreffenden Metall äquivalente. Liegt dagegen Schwefelquecksilber vor, so muss man das entstandene Schwefelsilber abfiltriren, gut auswaschen, in Salpetersäure lösen und dessen Silbergehalt maassanalytisch mit Rhodankalium feststellen, da eine Titration des salpetersauren Silber- und Quecksilberoxyd enthaltenden Filtrates falsche Resultate liefern würde.

*) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1881, p. 17. — Berg- und Hüttenmännische Zeitung 40, 63.