Flüssigkeit vollkommen geklärt hat. Das Platinsulfid wird dann abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach der Wiederoxydation des schwefelwasserstoff- und auch schwefelfreien Filtrates mit Wasserstoffhyperoxyd fällt man Thonerde und Kalk in der üblichen Weise. Benutzt man zum Abfiltriren der Thonerde zwei geräumige Filter, so dass der Niederschlag verhältnissmässig rasch ausgewaschen wird, so kann man sich die nochmalige Auflösung der Thonerde ersparen, ohne sich der Gefahr eines Kalkverlustes auszusetzen. Das mit Ammoniumoxalat niedergeschlagene Calciumoxalat ist natürlich noch einmal zu fällen. Selten werden bei dem Verdampfen der Kalkfiltrate so grosse Quantitäten Ammonsalze vorhanden sein, dass man gezwungen wäre, am Schluss unter Umrühren einzutrocknen. In der Mehrzahl der Fälle genügt ein einstündiges Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 150°C. , um darnach die Ammonsalze zuerst auf einer Asbestplatte und schliesslich direct über einer zollhohen Gasflamme verjagen zu können. Aus dem Rückstande wird jetzt die Magnesia durch Quecksilberoxyd entfernt, worauf man zur Trennung von Kali und Natron mit Platinchlorid schreitet.

Zur Bestimmung des Endpunktes bei der Titration des Zinks in ammoniakalischer Lösung mittelst Ferrocyankaliums*) bedient sich Fernando Moldenhauer**) als Indicator einer 4 procentigen Lösung von Kupfervitriol, mit welcher er in folgender Weise einen 5 cm breiten Streifen eines sehr weissen und möglichst glatten Filtrirpapiers benetzt. Der Verfasser führt mit einem mit der Kupfervitriollösung getränkten Haarpinsel einen feinen Längsstrich mitten durch einen Streifen des weissen Filtrirpapiers und trocknet denselben dann schnell über der Flamme. Quer durch dieses Papierband schneidet man Streifen von 2—4 mm Breite herunter, welche in einem geschlossenen Glasgefässe aufbewahrt werden müssen. Bei dem Gebrauche gibt man auf das weisse Ende eines solchen Streifens einen Tropfen der gefällten Zinklösung. Die Flüssigkeit dringt vermöge der Capillarität des Papieres schnell nach dem blauen Theile vor, erreicht ihn und filtrirt sich in denselben hinein. War ein kleiner Ueberschuss von Ferrocyankalium vorhanden, dann erscheint alsbald auf der blauen Grenzlinie ein röthlicher oder rother Strich, dessen Intensität mit der nachdringenden Flüssigkeit

*) Vergl. A. Renard, diese Zeitschrift 8, 459.

**) Chemiker-Zeitung 13, 1220 und 15, 223.

wächst. Ist der Ueberschuss sehr gering, wie er es sein soll, dann erscheint die röthliche Farbe nicht augenblicklich. Sie entwickelt sich jedoch bald und sicher, wenn ein Ueberschuss von 0,1—0,2 cc einer $\frac{1}{10}$ Normal-Ferrocyankaliumlösung in 100 cc ammoniakalischem Wasser vorhanden ist. Man erkennt das Erscheinen des röthlichen Strichs um so leichter, je heller der Arbeitsraum, je weisser das Papier und der Hintergrund ist, z. B. weisses Porzellan. Frisch bereitetes Papier ist empfindlicher als alt gewordenes, welches man in einer feuchten, Essigsäure enthaltenden Atmosphäre wieder empfindlich machen kann. Gutes Lampenlicht bei aufgesetztem Milchglasschirm beeinträchtigt das Erkennen der Reaction nicht.

Man kann kalt oder warm titriren. Der Verfasser arbeitet gewöhnlich in der Wärme.

Die Stärke der Ferrocyankaliumlösung richtet man praktisch so ein, dass 1 cc 0,005 g Zink entspricht. Das stöchiometrische Verhältniss verlangt 16,2615 g Blutlaugensalz auf 1 l. Controlirt man die Richtigkeit dieser Lösung unter Anwendung von Kalium-Zinksulfat, so erscheint die Ferrocyankaliumlösung immer etwas zu stark, so dass der Verfasser den Factor 1,01 benutzte, um die verbrauchten Cubikcentimeter, genau 0,005 g Zink entsprechend, umzurechnen. *)

Die Titration des Zinks wird durch die Gegenwart von viel Eisenoxd etwas, aber nur wenig beeinträchtigt; erheblich aber durch das Vorhandensein von Mangan und Magnesia.

Im letzteren Falle befolgt der Verfasser folgendes Verfahren:

Man löst 2,5 g Erz in Salzsäure, oxydirt mit etwas Salpetersäure und verdünnt, ohne zu filtriren, auf 250 cc. Darauf spült man eine Ausgussbürette zwei- oder dreimal mit etwa 5 cc dieser Lösung aus, füllt 60 cc ein und gibt davon 50 cc in ein Kölbchen. Hierzu fügt man 10 cc Ammoniak und 5 cc einer Lösung von kohlen saurem Ammon.**)

*) Ferrocyankaliumlösung in der Verdünnung, wie sie bei dem Titriren des Zinks zur Verwendung kommt, ist anfangs fast farblos. Sehr bald aber nimmt die Lösung eine goldgelbe Farbe an und setzt bei längerem Aufbewahren eine unbedeutende Menge Eisenoxd ab, eine Erscheinung, welche auf eine wenn auch geringe Veränderlichkeit hinweist. Man vermeidet diese Unbeständigkeit, indem man auf 1 l der Lösung 1—2 g kaustisches Alkali zusetzt und dieselbe in dunkel gefärbten Flaschen aufbewahrt. Dieselbe trübt sich dann nur im directen Sonnenlichte etwas und scheidet dann ebenfalls Eisenoxd ab.

**) In 100 cc 5 g festes kohlen saures Ammon, 5 g Salmiak und 10 cc Ammoniak enthaltend.

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.