

im Heizwert etwa 12 *cbm* Leuchtgas üblicher Beschaffenheit entsprechen sollen. Über den Preis liegt eine Mitteilung bis jetzt nicht vor. Von ihm und den Fracht- und Mietkosten für die Stahlflaschen wird es abhängen, ob und inwieweit es mit dem Gas der Zentralanstalten in Konkurrenz treten kann.

W. Fresenius.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Die Verwendung des Cupferrons in der quantitativen Analyse\*). Eine Übersicht über die das Cupferron und seine Anwendung als Fällungsmittel in der quantitativen Analyse behandelnde Literatur geben G. E. F. Lundell und H. W. Knowles<sup>1)</sup>. Diese Arbeit enthält auch die Ergebnisse zahlreicher Bestimmungen, die im «Bureau of Standards», Washington, ausgeführt wurden, im Zusammenhang mit Versuchen, eine für die Ermittlung des Zirkons in seinen Erzen und metallurgischen Produkten geeignete Cupferronmethode ausfindig zu machen.

Die in der Einleitung angegebenen allgemeinen Arbeitsbedingungen sind im wesentlichen schon in dem Bericht von H. Weber in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup>, auf den hier verwiesen sei, enthalten. Nach den Verfassern wird bzgl. der Fällungstemperatur gewöhnlich «in Eiswasser gekühlt» angegeben. Bei der Verbrennung feuchter Niederschläge tritt leicht starke Verflüssigung auf, während bei getrockneten sich reichlich gasförmige Produkte bilden. Beide Umstände machen vorsichtiges, allmählich verstärktes Erhitzen notwendig. Als endgültige Wägungsform wird mit wenigen, besonders zu erwähnenden Ausnahmen die der Oxyde gewählt. Seit der ersten Veröffentlichung von Baudisch<sup>3)</sup>, in welcher die Anwendung des Cupferrons für die Bestimmung des Cu und Fe empfohlen wurde, ist das neue Reagens noch zur Fällung des Ti, Zr, Th und V vorgeschlagen worden. An dieser Stelle soll nur insoweit näher auf die einzelnen Bestimmungen eingegangen werden, als noch nicht in dieser Zeitschrift darüber berichtet wurde.

Kupfer. Mit der Bestimmung des Cu befassen sich die Arbeiten von H. Biltz und O. Hödtke<sup>4)</sup>, J. Hanuš und A. Soukup<sup>5)</sup>, R. Fresenius<sup>6)</sup>, Nissenson<sup>7)</sup> und O. Baudisch und King<sup>8)</sup>. Über<sup>4)</sup> und<sup>7)</sup> ist in dem erwähnten Weberschen Bericht und von R. Fresenius<sup>6)</sup> Näheres mitgeteilt worden. Hanuš und Soukup, die in verdünnten schwefelsauren Lösungen arbeiteten, erhielten nur gute Resultate, wenn die Filtration auf einen Gooch-Tiegel der Fällung unmittelbar folgte. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen durch Glühen in Oxyd übergeführt und dann mit Methylalkohol reduziert. Die Eigenschaften des Cupferrons und seine Darstellung

\*) Die Zitate zu diesem Referat folgen ausnahmsweise am Schlusse des ganzen Artikels S. 66.

behandeln O. Baudisch<sup>9)</sup> sowie O. Baudisch und King<sup>8)</sup>, welche auch feststellen, dass das Cu in mineral- und essigsaurer Lösung quantitativ gefällt werden kann. Über die Fällungsbedingungen sei kurz zusammengefasst gesagt, dass starke Mineralsäurekonzentration zu vermeiden ist, dagegen schwach schwefel- oder salzsaure Lösungen zulässig sind. Die besten Ergebnisse wurden in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natrium- oder Ammoniumacetat erhalten (als bestes Waschmittel wird kaltes H<sub>2</sub>O angegeben). Der Niederschlag wurde meistens durch Glühen in Oxyd übergeführt. R. Fresenius<sup>6)</sup> zieht Cu<sub>2</sub>S vor, während Hanuš und Soukup<sup>5)</sup> zu Cu reduzieren.

Trennungen des Cu vom Zn erreichten Biltz und Hödtke<sup>4)</sup> mit guten Ergebnissen in essigsaurer Lösung, während Hanuš und Soukup<sup>5)</sup> mit geringerem Erfolg in schwach schwefelsaurer Lösung arbeiteten. Die Scheidung von Cadmium gelang Biltz u. Hödtke in schwach salzsaurer, Hanuš und Soukup in schwach schwefelsaurer Lösung. Vom Eisen trennten die Ersteren durch Fällung in schwach saurer, am besten in essigsaurer Lösung, Fresenius<sup>6)</sup> in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat mit nachfolgender Lösung des Cu-Niederschlags in NH<sub>4</sub>OH. Als störend wurden Pb, Ag, Hg und Sn festgestellt, wozu Fresenius noch das Bi fügte. Die Verfasser ergänzen diese Liste durch Fe, Ti, Zr, Ce, Th, W, V. Die störende Wirkung des Fe, Ti, Zr, Ce und Th, sowie möglicherweise auch die des Pb, Hg, Sn und Bi kann durch Lösen des Cu-Niederschlags in NH<sub>4</sub>OH und Wiederausfällung durch schwaches Ansäuern der Lösung vermieden werden. Die Verfasser schreiben der Anwendung des Cupferrons zur Cu-Bestimmung keine praktische Bedeutung zu.

Eisen. Die Anwendung des Cupferrons zur Fe-Bestimmung behandeln die unter 2, 3, 4, 6, 7 angeführten Arbeiten. Eine Veröffentlichung von Ferrari<sup>10)</sup> befasst sich mit der Schnellbestimmung des Fe durch Cupferronfällung bei Gegenwart löslicher organischer Substanzen und zeigt, dass das Fe in der salzsauren Lösung der organischen Stoffe nach vorausgegangener Chlorbehandlung wie üblich ausgefällt und in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergeführt werden kann.

Die Fällung kann nach den Verfassern in verdünnten, salzsauren, schwefelsauren, salpetersauren und essigsaurer Lösungen vor sich gehen. Im Bureau of Standards wurde vollständige Fällung in Lösungen erhalten, die 20 Volum-Prozent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielten. Als Waschmittel können dienen kalte 2n-HCl, NH<sub>4</sub>OH oder H<sub>2</sub>O. Bestimmungsform ist Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Trennungen. Bzgl. der Scheidung vom Cu sei auf das unter Cu Gesagte verwiesen. Die Trennung von Mn gelang R. Fresenius<sup>6)</sup> in salzsaurer, die von Zn in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Von Al und Cr trennten Biltz und Hödtke<sup>4)</sup> in mineral-saurer, Fresenius<sup>6)</sup> in verdünnter salzsaurer Lösung. Die Trennung von Ni und Co führten aus: Baudisch<sup>3)</sup> in salzsaurer, Biltz und Hödtke<sup>4)</sup> in mineral-

saurer, R. Fresenius<sup>6)</sup> in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Dass Alkalien und alkalische Erden in verdünnter Mineralsäure und  $H_3PO_4$  in verdünnter Salzsäure Lösung die Fällung des Fe nicht beeinträchtigen, wurde auch von letzterem dargetan.

Von den störenden Elementen können Cu, Pb, Ag, Hg, Sn und Bi durch Fällung mit  $H_2S$  leicht entfernt werden. Ausserdem sind auch hier wieder Ti, Zr, Ce, Th, W, V, und zweifellos auch noch andere ähnliche Elemente als ganz oder teilweise mitausfallend anzuführen. Die Verfasser kommen zu der Ansicht, dass die Cupferronfällungsmethode des Fe keine Vorteile gegenüber den bisher üblichen Verfahren darbietet, erkennen ihr aber doch einigen Wert zu für gewisse Gruppentrennungen, wie z. B. die Trennung von Fe und Ti von Al und Mn in Kalksteinen, die Holladay nach einer Privatmitteilung an die Verfasser vorgeschlagen und ausgeführt hat<sup>11)</sup>.

Titan. Nach der ersten Mitteilung von K. Schröder<sup>12)</sup> über die Fällbarkeit des Ti durch das Nitrosophenylhydroxylaminammonium haben auch J. Bellucci und L. Grassi<sup>13)</sup> festgestellt, dass das Ti durch Cupferron quantitativ als gelber Niederschlag von der Zusammensetzung  $(NO.N.C_6H_5O)_4Ti$  ausfällt, den sie durch Glühen in  $TiO_2$  überführten. Danach bewies W. M. Thornton jr.<sup>14)</sup> die hohe Genauigkeit dieser Methode in Lösungen, die Schwefelsäure und gleichzeitig Weinsäure bei wechselnder Konzentration enthielten. Im Bureau of Standards ausgeführte Versuche zeigen, dass die Fällung noch vollständig ist in Lösungen, die 40 Volum-Prozent konz.  $H_2SO_4$  enthalten. Voraussichtlich kann das Ti auch aus Lösungen gefällt werden, die beträchtliche Mengen von HCl, Essigsäure und Weinsäure enthalten. Dagegen ist  $HNO_3$  wegen ihrer Einwirkung auf das Reagens nicht zulässig.

Trennungen. Bellucci und Grassi<sup>13)</sup> zeigten, dass die Trennung des Ti von Al in saurer Lösung quantitativ ist, während W. M. Thornton jr.<sup>14)</sup> nachwies, dass dies nur für stark saure Lösungen gilt (20 ccm  $H_2SO_4$ : 1 in 400 ccm Lösung) und dass Weinsäurezusatz vorteilhaft ist. Über die von Thornton ausgeführte Trennung von Al, Fe und  $H_3PO_4$  in einem Gange hat H. Weber<sup>14)</sup> in dieser Zeitschrift berichtet. Dass Borsäure, die durch den zuweilen als Aufschlussmittel benutzten Borax in die Lösungen gelangt, keinen nachteiligen Einfluss hat, wurde durch besondere Versuche im Bureau of Standards festgestellt. Von gleicher Seite angestellte Versuche beweisen auch die schädliche Wirkung eines Übermaßes von Alkalisalzen, welches die Resultate erhöht. Durch vorausgehende Ausfällung mit  $NH_4OH$  und Wiederauflösen kann dieser Fehler vermieden werden.  $SiO_2$ , welche nach den Feststellungen des Bureau of Standards ebenfalls als Verunreinigung mitausfallen kann, lässt sich leicht durch Abrauchen mit HF bei Gegenwart ausreichender Mengen von  $H_2SO_4$  entfernen.

Weitere von genannter Stelle angestellte Trennungsversuche hatten folgende Ergebnisse: Vanadium lässt sich nicht mit Cupferron vom

Ti trennen, es fällt zum Teil mit aus, und zwar am meisten im 5-wertigen Zustande, weniger im 4-wertigen. Die Verunreinigung verhält sich umgekehrt wie die Säurekonzentration und lässt sich auch durch Waschen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  vermindern. Das 6-wertige Uran stört nicht, wohl aber das 4-wertige durch teilweises Mitausfallen. Wolfram verunreinigt die Ti-Niederschläge sehr stark und lässt sich zwar teilweise, aber nicht vollständig durch Waschen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  entfernen. Thorium fällt teilweise mit aus, Cerium in der 4-wertigen Stufe, in der 3-wertigen nur in geringem Maße.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich eine stattliche Reihe von störenden Elementen, die sich nach den Verfassern in 5 Gruppen gliedern:

1. Durch vorausgehende Fällung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  entfernbare: Alkalien, alkalische Erden und Cu (unvollständig).

2. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  in saurer Lösung entfernbare: Cu, Pb, Ag, Hg, Sn, Bi und wahrscheinlich noch andere Elemente dieser Gruppe.

3. Durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in weinsaurer Lösung entfernbare: Eisen (auch Ni, Co und Mn, die wahrscheinlich nicht stören, werden hierbei entfernt).

4. Durch Waschen des Niederschlages mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  entfernbare: Cu (W nicht vollständig auswaschbar).

5. Überhaupt nicht entfernbare: Zr, Th, Ce, U in 4-wertiger Stufe, W, V und  $\text{SiO}_2$ .

P verursacht in 10 prozentiger schwefelsaurer Lösung nur wenig Störung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zwar die Bestimmung des Ti in seinen Lösungen sehr genau ist, dass dagegen die vielen Störungsmöglichkeiten den Wert der Methode für die technische Analyse sehr herabsetzen, ausgenommen für ganz bestimmte Trennungen, wie die des Ti von Cr und Al<sup>15)</sup>.

Zirkonium. Nach der ersten Mitteilung von K. Schröder<sup>16)</sup> über die quantitative Fällbarkeit des Zr durch Cupferron in sauren Lösungen zeigten W. M. Thornton jr. und E. M. Hayden jr.<sup>17)</sup>, dass die Bestimmung in Lösungen, die 5 bis 7,5 Volum-Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten, ausgeführt werden kann. Ferrari<sup>18)</sup> wies ebenfalls die quantitative Fällbarkeit des Zr aus sauren Lösungen nach. Brown<sup>19)</sup> wandte die von W. M. Thornton jr. und E. M. Hayden jr. beschriebene Methode auf die Analyse von Zirkon und Baddeleyit ( $\text{ZrO}_2$ ) mit ausgezeichnetem Erfolg an. Im Bureau of Standards angestellte Versuche ergaben, dass das Zr aus Lösungen, die 40 Volum-Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten, quantitativ mit Cupferron gefällt werden kann und dass Weinsäure ohne Einfluss ist.

Die Fällungsbedingungen sind dieselben wie beim Ti. Die Trennung des Zr von Al und Fe haben Thornton und Hayden<sup>17)</sup> in der beim Ti beschriebenen Weise mit sehr gutem Erfolg ausgeführt, während Phosphorsäure nach ihnen wesentliche Störungen durch Mitfallen ver-

ursacht. Über ihre Beseitigung vergl. die Berichte von H. Weber<sup>20)</sup>. Vom Bureau of Standards und von Holladay<sup>21)</sup> angestellte Versuche ergaben, dass die Trennung von  $H_3PO_4$  ausführbar ist in Lösungen, die 10 Volum-Prozent  $H_2SO_4$  und nicht mehr als 0,02 g  $P_2O_5$  in 400 ccm enthalten.

Über die Trennung von den übrigen Elementen und störende Einflüsse gilt das beim Ti Gesagte. Wenn auch die Bestimmung des Zr in seinen Lösungen sehr genaue Ergebnisse liefert, so wird der Wert der Methode für die technische Analyse nach den Verfassern durch die vielen Störungsmöglichkeiten sehr beeinträchtigt. Der geglühte und gewogene Niederschlag muss auf seine wahre Zusammensetzung sorgfältig geprüft werden.

Thorium. W. M. Thornton jr.<sup>22)</sup> fand, dass die Fällung des Th selbst bei geringem Überschuss von  $H_2SO_4$  unvollständig ist, eine Beobachtung, die im Bureau of Standards bestätigt wurde. In essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat dagegen erhielt Thornton gute Resultate, auch gelang ihm die Trennung von Fe in ähnlicher Weise wie bei Ti und Zr mit der Abänderung, dass die Fällung in essigsaurer, ammoniacethaltiger Lösung vorgenommen wurde. Da die Methode nur schwache Acidität zulässt, ist die Reihe der störenden Elemente zweifellos noch grösser als beim Ti, so dass ihr eine praktische Bedeutung nicht zuerkannt werden kann.

Vanadium. Rodeja<sup>23)</sup> teilt mit, dass saure Lösungen der Alkalimetavanadate mit Cupferron einen roten, in  $H_2O$  etwas löslichen Niederschlag geben. 0,000001 g V im ccm erzeugt noch eine rötliche Färbung, die in Grün übergeht, die Reaktion soll noch empfindlicher sein als die mit KCNS oder  $H_2O_2$  eintretenden. In einer weiteren Mitteilung stellt Rodeja<sup>24)</sup> fest, dass das V wohl aus den sauren Lösungen der Vanadylsalze, aber nicht aus solchen der vanadinsauren Salze durch Cupferron quantitativ gefällt wird.

Turner<sup>25)</sup> versuchte V vom U mit Cupferron zu trennen und fand dabei, im Gegensatz zu Rodeja, dass das V sowohl aus Lösungen der Metavanadate, als auch aus solchen der Vanadylsalze, die 1% HCl oder  $H_2SO_4$  enthielten, quantitativ gefällt wurde. Zum Auswaschen benutzte er 1%ige  $H_2SO_4$ , die 1,5 g/l Cupferron enthielt und führte durch Veraschen und Glühen in  $V_2O_5$  über.

Die Trennung von Phosphorsäure will Rodeja<sup>24)</sup> bewerkstelligt haben durch Fällung aus schwefelsaurer Lösung nach vorheriger Reduktion mit  $SO_2$  und dessen Austreibung durch  $CO_2$ , Auswaschen mit sehr verd.  $H_2SO_4$  und Veraschen zu  $V_2O_5$ .

Da nur sehr schwach saure Lösungen zulässig sind, so wird auch hier die Zahl der störenden Elemente sehr gross sein, so dass die Methode nur in den seltensten Fällen Anwendung finden wird.

Die Verfasser geben folgendes Schlussurteil ab:

Das Cupferron ist mit Erfolg angewandt worden für die quantitative Bestimmung des Cu, Fe, Ti, Zr, Th und V. Bei den einzelnen Bestimmungen müssen die im Vorstehenden angeführten störenden Elemente berücksichtigt werden. Die Cupferronmethode sollte nur benutzt werden, wenn die qualitative Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials bekannt ist, oder es müsste eine sehr sorgfältige quantitative Prüfung des geglühten und gewogenen Niederschlages stattfinden. Bei gewissen Trennungen, wie die des Fe von Mn sowie des Fe und Ti von Al und Mn kann das Cupferron mit Vorteil Anwendung finden.

Bestimmung des Fe nach der Cupferronmethode. Archibald und Fulton<sup>26)</sup> haben neuerdings die Behauptung aufgestellt, dass der Cupferron-Eisen-Niederschlag sowohl in der sauren Fällungsflüssigkeit, als auch in dem sauren und dem ammoniakalischen Waschwasser etwas löslich sei. (0,1373 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  waren gefällt worden aus 166 ccm einer Lösung, die 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 4 g Cupferron und 15 ccm konz. HCl enthielt, wobei ein Verlust von 0,001 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auftrat. Die Waschflüssigkeit bestand aus 75 ccm 5% iger HCl und 25 ccm sehr verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  und entführte 0,0004 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .) Die Eisenbestimmung soll demnach nur bei Einführung einer entsprechenden Korrektur ein sehr genaues Ergebnis liefern. Diese Angaben, welche mit den Erfahrungen anderer Forscher (vergl. den vorhergehenden Bericht), in vollkommenem Widerspruch stehen, haben G. E. F. Lundell<sup>27)</sup> zu einer genauen Nachprüfung veranlasst. Als Grundlage dienten hierbei Ferrisulfatlösungen, die aus Ferroammoniumsulfat durch Oxydation erhalten wurden. Salzsäure Lösungen stellte der Verf. hieraus durch Fällung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  und Lösung des filtrierte und gewaschenen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in HCl her. Der Gehalt wurde gewichtsanalytisch unter Berücksichtigung der mitfallenden  $\text{SiO}_2$  und maßanalytisch nach Reduktion mit  $\text{SO}_2$  durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  festgestellt. Gefällt wurde bei  $10^\circ$  mit der doppelten theoretisch erforderlichen Cupferronmenge nach Zusatz von Filterschlamm. Die Filtrate prüfte Lundell durch Eindampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Platingefäßen, Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  in Pyrex-Bechern und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Alle erhaltenen Niederschläge wurden in Platingefäßen verascht und vor dem Wägen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HF behandelt. Das Ergebnis war folgendes: Die Fällung des Fe mit Cupferron ist quantitativ in Lösungen, die bis zu 20 Volumprozent HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten. Der Niederschlag ist nicht löslich in kalter verdünnter HCl (1:9), die als Waschwasser diente. Ammoniakalische Waschwässer, die nur bei der selten ausgeführten Trennung von Fe und Cu benutzt werden, können geringe Verluste verursachen. Diese kündigen sich jedoch stets durch trübe Filtrate an und können durch erneute Filtration auf ein neues Filter ausgeglichen werden. Kristallklare Filtrate und Waschwasser sind für genaue Bestimmungen des Fe mit Cupferron durchaus wesentlich. Die Cupferroneisenniederschläge zeigen zuweilen die lästige Neigung, durch das Filter zu kriechen,

wie G. u. F. Lundell und H. B. Knowles<sup>28)</sup> schon früher festgestellt haben. In diesen Fällen ist wiederholte Filtration, nötigenfalls nach Digestion in der Kälte angezeigt. Der Verf. führt die Ergebnisse Archibalds und Fultons auf die Nichtbeobachtung dieser Vorsichtsmaßregel zurück<sup>29)</sup>.

Schröder

- 1) Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 344 (1920).
- 2) Diese Ztschrft. 50, 50 (1911).
- 3) Chem. Ztg. 33, 1298 (1909).
- 4) Ztschrft. f. anorg. Chem. 66, 426 (1910).
- 5) Ztschrft. f. anorg. Chem. 68, 52 (1910).
- 6) Diese Ztschrft. 50, 35 (1911).
- 7) Ztschrft. f. angew. Chem. 23, 969 (1915).
- 8) Journ. Ind. Eng. Chem. 3, 629 (1911).
- 9) Chem. Ztg. 35, 913 (1911).
- 10) Ann. Chim. appl. 4, 341 (1915).
- 11) Hierzu möchte ich bemerken, dass die Cupferronmethode ein sehr gutes Mittel zur schnellen und sicheren Kontrolle des zur Titerstellung bei der Reinhardt-Zimmermannschen Eisenbestimmungsmethode dienenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  darbietet, mir wenigstens hat sie hierbei wertvolle Dienste geleistet. Vor der Fällung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  hat sie jedenfalls den Vorzug, dass keine Verunreinigungen wie z. B.  $\text{SiO}_2$  in den Niederschlag hineingebracht werden. Schr.
- 12) Ztschrft. f. anorg. Chem. 72, 95 (1911).
- 13) Atti de R. Accad. dei Lincei. Rendic. [V] 22, 30 (1913); Gazz. chim. ital. 43, I, 570; vergl. diese Ztschrft. 54, 613 (1915).
- 14) Americ. Journ. Science 37, 173, 407 (1914); Ztschrft. f. anorg. Chem. 86, 407 (1914); vergl. diese Ztschrft. 54, 614 (1915).
- 15) Für die Trennung des Ti von Al und Fe bei der Bauxit- und Ton-Analyse hat sich die von Thornton angegebene Methode als sehr brauchbar erwiesen. Sie dürfte den bisher üblichen Verfahren an Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung überlegen sein. Schr.
- 16) Ztschrft. f. anorg. Chem. 72, 89 (1911).
- 17) Americ. Journ. Science 38, 137 (1914); Ztschrft. f. anorg. Chem. 89, 377 (1914); vergl. diese Ztschrft. 55, 347 (1916).
- 18) Ann. Chim. appl. 2, 276 (1914).
- 19) Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 2358 (1917).
- 20) Diese Ztschrft. 55, 347 (1916) und 59 170 (1920).
- 21) Private Mitteilung an die Verfasser.
- 22) Americ. Journ. Science 42, 151 (1916); Chem. News 114, 13 (1916); vergl. diese Ztschrft. 58, 286 (1919).
- 23) Ann. Soc. Espan. Fisic. Quim. 12, 305 (1914); Chem. Abstr. 9, 2201 (1915).
- 24) Ann. Soc. Espan. Fisic. Quim. 12, 379 (1914); Chem. Abstr. 9, 2202 (1915).
- 25) Americ. Journ. Science 41, 339 (1916); 42, 109 (1916).
- 26) Proc. trans. Roy. Soc. Can. 13, III, 243 (1918); Journ. of Chem. Soc. (London) 118, 512 (1920); Chem. Abstr. 14, 2454 (1920).
- 27) Journ. Americ. Chem. Soc. 43, 847 (1921).
- 28) Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 1445 (1920).
- 29) Bei der Bestimmung des Fe im Ferrocyankalium durch Fällung mit Cupferron nach vorausgegangener Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wiederaufnahme mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  habe ich die erhaltenen vollkommen klaren Filtrate nach Zerstörung der organischen Substanz durch Eindampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und längeres Kochen ebenfalls auf Fe geprüft und gänzlich frei davon befunden. Schr. Zeitschr. f. anorg. Chem. 72, 95, (1911).