

malige Fällung nicht vollkommen von Cer und Lanthan befreit werden kann. Eine völlig sichere Scheidung der Thorerde von den dreiwertigen Erden lässt sich nur durch Kochen ihrer Lösungen mit Thiosulfat erreichen. Nach diesem, schon von E. Hintz und H. Weber¹⁾ empfohlenen Verfahren erhält man durch zweimalige Fällung vollkommen reine Thorerde.

Zur Wiederauflösung, beziehungsweise zur Zerstörung der Oxalate hat Borelli verschiedene Vorschläge gemacht, die jedoch nach Hauser und Wirth keine Empfehlung verdienen. Letztere schlagen dagegen vor, die Oxalsäure durch Erhitzen mit starker Salpetersäure bei Gegenwart einiger Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung zu zerstören. Das Manganion wirkt hierbei als ein ausgezeichneter Sauerstoffüberträger, so dass sich eine restlose Oxydation der Oxalsäure schon in wenigen Minuten erreichen lässt.

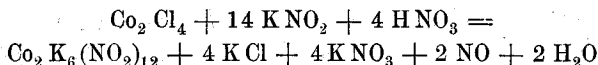
Bei der Analyse eines Monazitsandes verwenden die Verfasser 15 bis 20 g und behandeln die ziemlich fein gepulverte Probe mehrere Stunden mit kochender, konzentrierter Schwefelsäure. Nach Beendigung des Aufschlusses raucht man am besten den grössten Teil der überschüssigen Schwefelsäure ab und nimmt die erkaltete Masse mit etwa 1000 *ccm* 4 bis 5-prozentiger Salzsäure auf. Die filtrierte, eventuell von Blei befreite Lösung fällt man in der Kälte mit einem Überschuss von Oxalsäure, rührt kurze Zeit um, lässt dann vollkommen absitzen und filtriert. Die, wie oben beschrieben, oder durch Glühen und Aufnehmen mit Salzsäure wieder in Lösung gebrachten Oxalate werden dann nach der Vorschrift von Hintz und Weber mit Thiosulfat weiter behandelt und diese Trennung wird noch einmal wiederholt.

Über die Fällung des Kobalts mit Kaliumnitrit hat L. L. de Koninck²⁾ Mitteilungen gemacht. Nach den Angaben, die sich in den analytischen Lehrbüchern finden, ist die Trennung des Kobalts vom Nickel nach dem bekannten Verfahren von Fischer in der Weise auszuführen, dass man die ziemlich konzentrierte Lösung der Salze beider Metalle mit Kalilauge alkalisch macht und mit einem geringen Überschuss von Essigsäure versetzt. Zu der klaren Flüssigkeit gibt man sodann eine konzentrierte, schwach essigsaure Lösung von Kaliumnitrit. de Koninck hat beobachtet, dass die Fällung unter diesen Bedingungen

¹⁾ Diese Zeitschrift **36**, 678 (1897).

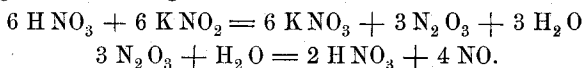
²⁾ Bull. de la Soc.-chim. de Belgique **23**, 11 und 200; vom Verfasser eingesandt.

nicht immer glatt verläuft, das erhaltene Kaliumkobaltinitrit ist graugelb und besitzt nicht die schöne, lebhaft gelbe Farbe des Fischer'schen Salzes. Die Gleichung der sich vollziehenden Reaktion



zeigt, dass freie Säure vorhanden sein muss. Ist die Säuremenge unzureichend, so kann sich ein mehr oder weniger basischer Niederschlag bilden, oder auch überhaupt kein Niederschlag, wenn die entstehende salpetrige Säure nicht hinreicht, um das Kobalto- in das Kobaltsalz überzuführen. Tatsächlich bleibt die neutrale Lösung eines Kobaltsalzes klar, wenn man sie mit neutraler oder ganz schwach mit Essigsäure angesäuerter Nitritlösung versetzt. Fügt man ein wenig Salpetersäure hinzu, so bildet sich der Niederschlag sofort. de Koninck hat festgestellt, dass sich das Kobalt aus einer mit Salpetersäure deutlich angesäuerten Lösung als rein gelber Niederschlag vollständig abscheiden lässt, sofern die freie Säure schliesslich durch Anwendung eines genügenden Überschusses von Kaliumnitrit neutralisiert wird.

Die Einwirkung des Nitrits auf überschüssige Salpetersäure wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht



Es werden demnach $\frac{2}{3}$ der Säure zerstört, oder es findet vielmehr eine vollständige Neutralisation bei gleichzeitiger Bildung einer neuen Säuremenge statt, die $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge entspricht. Durch weiteres Nitrit kann dann nach und nach eine vollständige Neutralisation erreicht werden.¹⁾

In seiner zweiten Mitteilung weist de Koninck darauf hin, dass das Kaliumnitrit nur sehr schwer rein zu erhalten ist, während das gut kristallisierende Natriumnitrit leicht gereinigt werden kann. Da nun nach der oben angegebenen Reaktion von den 14 Molekülen Nitrit nur 6 als Kaliumsalz und die 8 anderen nur als Nitrit wirken, können die letzteren durch das reinere Natriumsalz ersetzt werden. Das gleiche gilt von derjenigen Nitritmenge, welche dazu bestimmt ist, die vorhandene freie Säure zu neutralisieren. Der Verfasser benutzt daher zur

¹⁾ Die Fällung des Kaliumkobaltinitrits bei Gegenwart von freier Salpetersäure ist auch bereits von H. Copaux empfohlen worden. Diese Zeitschrift 44, 218 (1905).

Fällung des Kobalts eine Lösung, die 35 g Natriumnitrit und 22 g Kaliumnitrit auf 100 *ccm* Wasser enthält. Diese Lösung gibt bessere Resultate und noch schönere Niederschläge als eine äquivalente Lösung von Kaliumnitrit.

Der zuerst von de Koninck¹⁾ vorgeschlagene Nachweis des Kaliums mit Hilfe einer schwach essigsauren Lösung von Kobaltchlorür, beziehungsweise Kobaltnitrat, und Natriumnitrit lässt sich nach den obigen Erfahrungen dadurch verschärfen, dass man die Essigsäure durch eine geringe Menge Salpetersäure ersetzt. Zur Herstellung der erforderlichen Kobalto-Natriumnitritlösung löst man daher 50 g kristallisiertes Kobaltnitrat in 1 l Wasser, das 25 *ccm* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht enthält, und giesst diese Lösung unter Umrühren in ein gleiches Volumen einer 30-prozentigen Natriumnitritlösung. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wird die Lösung sorgfältig dekantiert oder filtriert.

Mittels dieses Reagenses lässt sich Chlorkalium noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 sehr deutlich nachweisen, bei einer Verdünnung von 1 : 5000 zeigt sich die Reaktion nach einiger Zeit, und selbst bei 1 : 10 000 lassen sich bei Anwendung von 20 bis 30 *ccm* Lösung nach mehrstündigem Stehen noch Spuren eines Niederschlages erkennen. Andererseits erhält man noch einen sehr sichtbaren Niederschlag, wenn man einen Tropfen einer 0,033-prozentigen Chlorkaliumlösung, entsprechend 0,015 *mg* KCl, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen des obigen Reagenses zusammenbringt. Der Verfasser erinnert an die Reaktion des Kobaltonatriumnitrits mit Thallosalzen und die Fällung des Ammoniak und gewisser Alkaloide.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Farbenreaktionen der Brenztraubensäure hat E. P. Alvarez²⁾ beobachtet. Das Reagens besteht aus einer frisch hergestellten Lösung von 0,02—0,05 g α - oder β -Naphthol in 1 *ccm* Schwefelsäure von der Dichte 1,83.

¹⁾ Diese Zeitschrift 20, 390 (1881).

²⁾ Chem. News 91, 209.