

fällung behandelt. Bei der Ausfällung des Zinks mit Piperidin gehen leicht geringe Mengen des Niederschlags durch das Filter, so dass zu niedrige Zahlen gefunden werden können.

Verwendet man an Stelle des Piperidins Piperazin, welches eine kleine Dissociationsconstante besitzt, so finden keine quantitativen Ausfällungen statt, sondern es entstehen Gleichgewichtszustände. Eine besonders hohe Dissociationsconstante haben nach Bredig<sup>1)</sup> die quaternären Ammoniumbasen, zum Beispiel das Tetramethylammoniumhydroxyd. Dasselbe ist jedoch als Fällungsmittel nicht zu empfehlen, da die Metallsalzlösungen zwar quantitativ gefällt werden, die entstehenden Niederschläge aber so gelatinös sind, dass das Auswaschen derselben lange Zeit in Anspruch nimmt und leicht  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  0/0 zu viel gefunden wird.

**Zur Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt** empfiehlt E. P. Treadwell<sup>2)</sup> eine Abänderung der Rhodanatmethode von Cl. Zimmermann<sup>3)</sup>, indem er das Ammoniumrhodanat durch andere Salze starker Säuren ersetzt.

Die Lösung, welche das Zink und Nickel als Sulfat oder Chlorid enthält, wird so weit verdünnt, dass die Summe der Oxyde etwa  $\frac{1}{4}$  0/0 der Lösung beträgt. Man versetzt mit 8—10 Tropfen doppelt normaler Salzsäure und etwa 2 0/0 Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid, bezogen auf die Gesamtmenge der Flüssigkeit, und leitet bei 50° C. Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Hierauf lässt man das rein weisse Schwefelzink bei mässiger Wärme absitzen, filtrirt, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, welches 2 0/0 Ammonsalz und einige Tropfen (1—10) Mineralsäure enthält, und bestimmt dann als Sulfid oder Oxyd.

Der Verfasser erhielt hierbei eben so gute Resultate als unter Anwendung von Ammoniumrhodanat. Bei Gegenwart von Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat wird das Zink aus schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ebenfalls quantitativ gefällt.

**Zur Trennung von Nickel und Kobalt durch Salzsäure** hat E. Pinerù<sup>4)</sup> eine Methode empfohlen, welche auf demselben Princip beruht, wie die von F. A. Gooch und F. S. Havens<sup>5)</sup> zur Trennung

1) Zeitschrift f. physik. Chemie **13**, 294.

2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 104.

3) Diese Zeitschrift **20**, 412 (1881).

4) Gazz. Chim. Ital. **27**, 56.

5) Vergl. diese Zeitschrift **41**, 114 (1902).

des Eisens vom Aluminium benutzte Methode. Die Ausführung der Trennung geschieht in folgender Weise: Die Chloride von Kobalt und Nickel (0,3—0,4 g) werden in einem kleinen Becherglase in wenig Wasser gelöst und sodann mit 10—12 cc wässriger Chlorwasserstoffsäure und 10 cc Aether versetzt; das Glas wird in einer Mischung von Eis und Wasser gekühlt und in die Flüssigkeit bis zur Sättigung gasförmige Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Das Kobalt, welches in Lösung bleibt, wird abdecantirt, und das unlösliche gelbe Nickelchlorid wird mit Aether, der in der Kälte mit Salzsäure gesättigt wurde, ausgewaschen. Das Nickel kann alsdann nach bekannten Methoden, am besten als Sulfat, bestimmt werden. Nach Pinerua soll das Verfahren sehr genaue Resultate liefern.

F. S. Havens<sup>1)</sup> bestreitet dagegen auf Grund eigener Versuche, dass das Nickelchlorid in einer Mischung von wässriger Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Aether in solchem Grade unlöslich ist, um auf diese Unlöslichkeit eine quantitative Trennung basiren zu können. Von 14 cc der genannten Mischung werden als Nickelchlorid etwa 0,0020 g metallisches Nickel gelöst. In salzsäuregesättigtem Aether allein ist dagegen das wasserhaltige Nickelchlorid so gut wie unlöslich, sodass sich eine vollkommener Abscheidung des Nickels herbeiführen lässt, wenn man die zum Lösen des Chlorids verwendete Wassermenge auf ein Minimum beschränkt. Die in einem kleinen Becherglase zur Trockne gebrachten Chloride wurden daher in möglichst wenig Wasser (etwa 1 cc) gelöst, 10—15 cc Aether hinzugefügt und dann Salzsäuregas eingeleitet, während das Gefäss auf 15° C. abgekühlt wurde. Nachdem die Lösung völlig gesättigt war, saugte man das gefällte Chlorid über Asbest im Filtertiegel ab und wusch es mit einer vorher bereiteten, gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Aether aus. Darauf wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure abgedampft und das Nickel durch Elektrolyse als Metall bestimmt. In gleicher Weise wurde auch das Kobalt im Filtrate ermittelt.

Aus den von Havens mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass bei dem zuletzt geschilderten Verfahren das Nickel quantitativ gefällt wird und von ganz geringen Mengen Kobalt getrennt werden kann. Sind jedoch von dem letzteren auch nur einige Centigramme vorhanden, so ist die Trennung nicht ausführbar, weil von dem festen Nickelchlorid

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 18, 378.

Kobalt eingeschlossen wird. Vielleicht lässt sich eine völlige Trennung durch Auflösung und nochmalige Abscheidung des Nickelchlorids erreichen.

**Zur volumetrischen Bestimmung des Bleisuperoxyds in der Mennige** empfiehlt Max Liebig jr.<sup>1)</sup> die nachstehende Methode. 0,5 g der fein gebeutelten Substanz werden mit wenig Wasser in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben gespült und aus einer Bürette mit 25 cc einer  $\frac{1}{10}$  Normallösung von unterschwefligsaurem Natron versetzt. Man gibt dann 10 cc einer annähernd 30 procentigen Essigsäure (die Säure darf höchstens 40 Procent  $C_2H_4O_2$  enthalten) hinzu und bringt die Substanz durch Schütteln in Lösung. Hierauf fügt man 10 cc einer Jodkaliumlösung (1:10) hinzu, sowie 2—3 c Jodzinkstärkelösung und titrirt das überschüssige Thiosulfat mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung zurück.

Das Ende der Reaction ist daran kenntlich, dass die durch das ausgeschiedene Jodblei citronengelb gefärbte Flüssigkeit durch das gebildete Jodamylum in ein schmutziges Dunkelgelb umschlägt.

**Ueber die volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat und über eine Methode zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen, Zinn und Eisen.** G. Bornemann<sup>2)</sup> gründete ein Verfahren zur Trennung des Kupfers von Cadmium auf die bekannte Thatsache, dass Kupfer aus neutraler oder salpetersaurer Lösung durch Oxalsäure gefällt wird, während Cadmium unter gleichen Bedingungen gelöst bleibt. Man erhitzt die nicht zu concentrirte Kupfer-Cadmiumlösung bei Gegenwart einer mässigen Menge Salpetersäure zum Sieden und versetzt mit etwas mehr als der dem Kupfer äquivalenten Menge Oxalsäure. Hierauf lässt man den Niederschlag im siedenden Wasserbade sich absetzen und wäscht durch Decantation mit heissem, etwas Salpetersäure und Oxalsäure enthaltendem Wasser und zuletzt auf dem Filter mit siedendem reinem Wasser aus. Das Kupfer bestimmt man schliesslich nach einer der bekannten gewichtsanalytischen Methoden. Die Trennung wird von Bornemann selbst nicht als genaue analytische Methode bezeichnet.

Ch. A. Peters<sup>3)</sup> hat sich eingehend mit der Ausfällung des Kupfers durch Oxalsäure beschäftigt und dabei festgestellt, dass unter

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **14**, 828.

2) Chemiker-Zeitung **23**, 565.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **26**, 111.