

zu sehr nähern. Der Verfasser hält eine Entfernung beider Pole von einander von etwa 3 *cm* und eine Verdünnung der Lösung auf 100 bis 150 *cc* für vortheilhaft.

In ähnlicher Weise ist eine Trennung des Kupfers vom Cadmium in Gegenwart freier Phosphorsäure möglich. Etwa 0,24 *g* Kupfer und etwa 0,18 *g* Cadmium, beide als Sulfate, wurden mit 20 *cc* phosphorsaurem Natron und 10 *cc* Phosphorsäure versetzt und auf 125 *cc* verdünnt; diese Lösung wurde während zwölf Stunden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher in der Minute 0,1 *cc* Knallgas lieferte. In einem weiteren Versuche wurde der Strom bis auf 0,2 *cc* Knallgas in der Minute verstärkt. Bei der doppelten Menge Kupfer dauerte unter sonst gleichen Bedingungen die Einwirkung des Stromes über Nacht. Bei sämmtlichen Versuchen schied sich das Kupfer frei von Cadmium ab, und in der Lösung war kein Kupfer mehr nachweisbar.

Aus einer Lösung von phosphorsaurem Silber in Phosphorsäure schied bereits der schwächste Strom das Metall ab, jedoch in einem so schwammigen Zustande, dass sich eine quantitative Bestimmung nicht ausführen liess. Dagegen kann man zu einer elektrolytischen Bestimmung des Silbers eine Lösung des Phosphats in Ammoniak vortheilhaft benutzen.

Eine Lösung von Mangan scheidet in Gegenwart einer bestimmten Menge freier Phosphorsäure an dem positiven Pole kein Superoxyd ab.

Nach diesem Verhalten gelingt eine Trennung des Kupfers vom Mangan unter den folgenden Bedingungen. Etwa 0,18 *g* Kupfer und 0,15 *g* Mangan, beide als Sulfate, wurden mit 30 *cc* phosphorsaurem Natron und 10 *cc* Phosphorsäure versetzt und auf 120 *cc* verdünnt. Der angewandte Strom lieferte in der Minute 1 *cc*, bei einem zweiten Versuche 1,4 *cc* Knallgas. Das Kupfer schied sich hierbei vollständig ab; eine Abscheidung von Mangandioxyd an dem positiven Pole beginnt erst bei Anwendung eines stärkeren Stromes.

Zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde theilen F. Beilstein und R. Luther¹⁾ ein neues Verfahren mit, welches gestattet, beide Basen in einfacher Weise zu scheiden und gewichtsanalytisch zu bestimmen. Das Verfahren beruht auf der ungleichen Löslichkeit der basischen Nitrate des Eisenoxyds und der Thonerde in Wasser.

¹⁾ Bulletin de l'académie impériale des sciences de St.-Petersbourg **13**, 149; von den Verfassern eingesandt.

Wird eine Lösung von Aluminiumnitrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand andauernd ausgetrocknet, oder auch der trockene Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung neuerdings auf dem Wasserbade verdampft und diese Operation noch mehrmals wiederholt, so entweicht etwa die Hälfte der vorhandenen Salpetersäure, und man erhält ein basisches Aluminiumnitrat. Dasselbe löst sich stets leicht in Wasser. Diese Lösung wird in der Kälte durch Alkalisulfate nicht gefällt. Die wässrige Lösung kann für sich ohne Zersetzung gekocht werden. Kocht man die Lösung aber mit schwefelsaurem Ammoniak, so fällt ein Niederschlag aus, der sich beim Erkalten theilweise wieder löst.

Verdampft man eine wässrige Lösung von Aluminiumnitrat unter Zusatz von salpetersaurem Ammon wiederholt zur Trockne, so wird nach den Versuchen der Verfasser gleichfalls neben salpetersaurem Ammon ein basisches Aluminiumnitrat erhalten.

Bei dem Verdampfen einer Lösung von neutralem salpetersaurem Eisenoxyd auf dem Wasserbade zur Trockne und längerem Erhitzen des Rückstandes, oder bei mehrfachem Verdampfen mit Wasser zur Trockne, entstehen unter Entweichen von Salpetersäure basische Salze von wechselnder Zusammensetzung.

Alle diese basischen Eisenoxydnitrate sind gelbe bis rothe und braune Pulver, die sich theilweise in Wasser zu einer trüben, dunkelrothen Flüssigkeit lösen. Beim Kochen mit Wasser erfolgt die Lösung rascher, doch wird sie dabei trüber. Sie geht trübe durch's Filter und setzt, selbst nach wochenlangem Stehen, nichts ab. Diese Lösungen enthalten das Eisenoxyd in colloidalem Zustande. Wie schon A. Scheurer-Kestner¹⁾ gezeigt hat, lässt sich in denselben das Eisenoxyd durch gelbes Blutlaugensalz und Rhodankalium nicht nachweisen. Selbst Ammoniak bewirkt nur allmählich eine Fällung; Schwefelammonium scheidet aber sofort Schwefeleisen ab. Durch Kochen dieser Lösung mit Chlorammonium, Chlornatrium, salpetersaurem Kali oder salpetersaurem Ammon lässt sich das gelöste Eisenoxyd nicht abscheiden. Es gelingt dies jedoch sofort, wenn man nur wenige Tropfen einer Sulfatlösung zusetzt. Es eignen sich hierzu schwefelsaures Ammoniak, Glaubersalz und selbst Kupfervitriol. Die Fällung des gelösten Eisenoxyds geschieht durch die Sulfate schon in der Kälte. Hierbei werden nur basische Nitrate gefällt, denn

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 57, 231.

die Niederschläge sind, nach völligem Auswaschen mit Wasser, schwefelsäurefrei. Beim Waschen mit reinem Wasser lösen sich die Niederschläge etwas, in Salzlösungen sind sie aber ganz unlöslich. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure, schwerer in verdünnter Salpetersäure und noch schwerer in verdünnter Schwefelsäure.

Das gleiche Verhalten zeigen auch die basischen Nitrate des Eisens, welche erhalten werden, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammon wiederholt zur Trockne verdampft.

Dieses verschiedene Verhalten von basisch salpetersaurer Thonerde und basisch salpetersaurem Eisenoxyd führte die Verfasser zu der folgenden Trennungsmethode beider Basen.

Man löst die gefällten Oxyde in Salpetersäure, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und lässt den Rückstand so lange auf dem Wasserbade stehen, als noch saure Dämpfe entweichen. Um solche nachzuweisen, hält man ein mit Schnee (oder einer Kältemischung) gefülltes Reagensglas über die Schale und prüft die Reaction des am Reagensglase condensirten Wassers.

Man übergiesst den Schaleninhalt mit heissem Wasser, zerdrückt den festen Rückstand gehörig mit Wasser und spült — falls eine kleine Schale angewendet wurde — das Ganze in ein Becherglas, in welchem man das Gemisch etwa 10 Minuten lang kocht. Dann lässt man erkalten, giesst 2—3 cc einer 10procentigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu und filtrirt, nach dem Absetzen, das basische Eisennitrat ab. Da dieses Salz sehr leicht das Filter verstopft, ist es besser, den Niederschlag nicht mit der Wasserluftpumpe abzusaugen, sondern man sammelt ihn auf einem doppelten Filter oder filtrirt ihn durch eine auf einen Platinconus gebrachte Asbestschicht. Man wäscht den Niederschlag — zunächst am besten durch Decantation — mit verdünnter kalter und schliesslich mit heisser Ammoniumnitratlösung aus. Da es nie gelingt, den Niederschlag quantitativ von der Schale abzureiben, so löst man die anhaftenden Theile in verdünnter Salzsäure und fällt mit Ammoniak.

Die zuerst durchfiltrirte Flüssigkeit enthält häufig etwas Eisenoxyd, trotzdem dieselbe vollständig klar und farblos ist. Der Nachweis des Eisens gelingt dann leicht, wenn man das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und mit Rhodankalium versetzt. Die späteren Antheile des Filtrates zeigen jedoch keine Reaction auf Eisen. Man muss daher die zuerst

durchfiltrirte Flüssigkeitsmenge (etwa 100 cc) nochmals durch dasselbe Filter giessen und erhält dann stets ein eisenfreies Filtrat.

Auf diese Weise wurden erhalten:

Al_2O_3 angewandt.	Gefunden.	Fe_2O_3 angewandt.	Gefunden.
1. 0,0994 g	0,0999 g	0,0774 g	0,0772 g
2. 0,0994 <	0,0984 <	0,0774 <	0,0790 <
3. 0,0994 <	0,0993 <	0,0774 <	0,0776 <
4. 0,0994 <	0,0960 <	0,0774 <	0,0815 <
5. 0,0199 <	0,0187 <	0,1548 <	0,1556 <
6. 0,1988 <	0,1972 <	0,0155 <	0,0169 <

Die Resultate sind somit befriedigend; dieselben zeigen im Allgemeinen einen geringen Verlust an Thonerde und dem entsprechend einen schwachen Ueberschuss an Eisenoxyd. Es erklärt sich dies vollkommen aus den Eigenschaften des basischen Eisenoxynitrats. Dieses Salz schliesst etwas Thonerdosalz hartnäckig ein, und es gelingt auch nach längerem Kochen nicht diese Spur Thonerdosalz auszuziehen.

Die nachgewiesene geringe Fehlerquelle lässt sich übrigens gänzlich vermeiden. Es ist dazu nur nöthig den Eisenniederschlag durch Erwärmen in verdünnter Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Wasserbade zu verdunsten, zu trocknen und dann wieder, ganz wie beschrieben, weiter zu behandeln.

Bei so ausgeführter zweimaliger Abscheidung des Eisens wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

Angewandt: 0,0774 g Fe_2O_3 ; gefunden: 0,0775 g Fe_2O_3			
<	0,0994 g Al_2O_3 ;	<	im ersten Filtrate 0,0980 g
		<	im zweiten < 0,0011 <
= 0,0991 g Al_2O_3 .			
Angewandt: 0,0155 g Fe_2O_3 ; gefunden: 0,0158 g Fe_2O_3			
<	0,1988 g Al_2O_3 ;	<	im ersten Filtrate 0,1973 g
		<	im zweiten < 0,0010 <
= 0,1983 g Al_2O_3 .			

Die erhaltenen Resultate lassen demnach an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Dabei ist es, wie man sieht, völlig gleichgültig, ob das Eisenoxyd oder die Thonerde im Ueberschuss vorhanden ist.

Um womöglich diese doppelte Fällung zu umgehen, versuchten die Verfasser eine vollkommener Trennung der basischen Nitrats dadurch

zu ermöglichen, dass sie die Lösung unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak verdunsteten. Hierbei wurde die Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd und salpetersaurer Thonerde mit 5 cc einer 20 procentigen Lösung von salpetersaurem Ammon versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser übergossen, dann nochmals abgedunstet und hierauf so lange erwärmt, als noch saure Dämpfe entwichen.

Die erhaltenen Resultate waren jedoch weniger genau als bei doppelter Fällung des Eisens, indem die Menge des Eisenoxyds meist etwas zu niedrig gefunden wurde. Diese Erscheinung musste dem Umstande zugeschrieben werden, dass das salpetersaure Ammoniak durch das Abdampfen und Erhitzen etwas Ammoniak verliert und die frei werdende Salpetersäure etwas von dem basischen Eisennitrat auflöst. Die Verfasser schlagen daher vor, anstatt des salpetersauren Ammons ein beständiges Nitrat zu verwenden und die Lösung von Aluminium- und Eisennitrat unter Zusatz von 5 cc einer 20 procentigen Lösung von Kalisalpeter wiederholt zu verdampfen. Den eingetrockneten Rückstand übergiesst man mit Wasser und erwärmt, wobei eine fast klare, mehr oder weniger dunkelroth gefärbte Lösung erhalten wird. Die Fällung des gelösten Eisennitrats wird nun nicht durch schwefelsaures Ammon, sondern durch eine gesättigte Glaubersalzlösung bewirkt, von welcher man 15 bis 20 Tropfen zufügt. Der erhaltene Eisenniederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salpeterlösung ausgewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder niedergeschlagen.

Die so abgeänderte Methode führte zu den folgenden Ergebnissen:

Angewandt.	Gefunden.
{ 0,1091 g Al_2O_3	{ 0,1090 g Al_2O_3
{ 0,1080 g Fe_2O_3	{ 0,1079 g Fe_2O_3
{ 0,1091 g Al_2O_3	{ 0,1092 g Al_2O_3
{ 0,0217 g Fe_2O_3	{ 0,0214 g Fe_2O_3

In dieser Weise gelingt es also, durch nur einmalige Fällung eine völlig genaue Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde zu erreichen.

Die Verfasser haben die beschriebene Methode bei der Analyse eines Bauxits in Anwendung gebracht. Es wurden etwa 0,6 g Bauxit mit der 6 fachen Menge kohlensauren Natron-Kalis geschmolzen, die Schmelze mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht

und der Rückstand noch zweimal mit Wasser verdampft. Dann wurde der Schaleninhalt mit Wasser gekocht und die abgekühlte Lösung mit einigen Cubikcentimetern Ammoniumsulfatlösung gefällt. Der Niederschlag von basischem Eisenoxydnitrat wurde mit salpetersaurem Ammoniak gewaschen und, weil er möglicherweise Kali enthalten konnte, nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt.

Es wurden hierbei erhalten 60,34 % Thonerde und 20,63 % Eisenoxyd, während der Bauxit in gewohnter Weise analysirt, also Eisenoxyd und Thonerde zusammen bestimmt und das Eisenoxyd volumetrisch ermittelt, 60,78 % Thonerde und 20,39 % Eisenoxyd ergab.

Bei der Analyse von käuflichem Ferroaluminium löste man etwa 0,11 g desselben in Salpetersäure und verfuhr wie bei der Bauxitanalyse. Erhalten wurden 83,52 % Eisen und 10,75 % Aluminium; durch Wägung der Summe von Eisenoxyd und Thonerde und volumetrische Bestimmung des Eisenoxyds ergaben sich 83,72 % Eisen und 10,82 % Aluminium.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen von organischen Säuren, respective von Salzen derselben, hat Daniel Berthelot¹⁾ in weiterer Ausführung seiner bereits besprochenen früheren Arbeiten²⁾ über diesen Gegenstand eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Wir müssen uns darauf beschränken, auf diese namentlich auch theoretisch wichtige Arbeit hinzuweisen und können ebenso die Auseinandersetzungen zwischen dem Verfasser³⁾ und Ostwald⁴⁾ über die Priorität der Bearbeitung dieser Fragen hier nur erwähnen. Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht verfehlen auf die Arbeiten Ostwald's⁵⁾ und seines Schülers Walden⁶⁾ über diesen Gegenstand aufmerksam zu machen.

1) Annales de Chimie et de Physique (6. série) **23**, 5.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 627.

3) Comptes rendus **112**, 230 u. 390.

4) Comptes rendes **112**, 229 u. 388.

5) Zeitschrift f. physikalische Chemie **1**, 105 u. **2**, 401.

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1820.