

Unvollständig ausgewaschenes, also noch Ferrocyankalium enthaltendes Ferrocyanuran liefert natürlich ebenso wie Ferrocyankalium allein bei gleicher Behandlung eine Grünfärbung. Die von Kern vorgeschlagene neue Reaction auf Uran ist demnach hinfällig; seine Beobachtungen beziehen sich auf schlecht ausgewaschenes Ferrocyanuran.

Auch die Angabe Kern's über das Verhalten des Ferrocyankupfers gegen Salzsäure ist nicht ganz correct. Beim schwachen Erwärmen wird Ferrocyankupfer von verdünnter Salzsäure allerdings nicht angegriffen (in der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Kupfer enthalten), während sich das Ferrocyanuran bei gleicher Temperatur in verdünnter Salzsäure sehr leicht löst. Wird aber Ferrocyankupfer mit verdünnter Salzsäure gekocht, so ändert der Niederschlag seine Farbe (er stellt nach dem Auswaschen auf dem Filter ein grünliches Pulver dar) und in der von demselben abfiltrirten Lösung lassen sich Kupfer und Eisen nachweisen. Eine Trennung von Kupfer und Uran wird sich also auf das verschiedene Verhalten der Ferrocyanverbindungen beider Metalle gegen Salzsäure nicht gründen lassen.

Bei dieser Gelegenheit will ich übrigens auf einen charakteristischen Unterschied zwischen Ferrocyanuran und Ferrocyankupfer aufmerksam machen. Beim Erwärmen mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon löst sich die erstere Verbindung zu einer klaren, schwach gelben, die letztere zu einer klaren, blauen Flüssigkeit auf. H. F.

Das Vanadintetroxyd (vanadige Säure) und seine Verbindungen hat J. K. Crow*) genauer studirt; die erhaltenen Resultate dienen zur Bestätigung der früher von Roscoe**) gemachten Angaben. Die Bestimmung des Vanads führte der Verfasser entweder maassanalytisch durch Titrirung mit Chamäleonlösung***) oder durch Wägung der bis zum Schmelzen erhitzten Vanadinsäure aus.

Ueber das Gallium. Mit dem Namen Gallium und dem Symbol Ga bezeichnet Lecoq de Boisbaudran†) ein neues Metall, welches er im Jahre 1875 (am 27. August zwischen 3 und 4 Uhr Nachmittags) entdeckt hat, zunächst in der Blende von Pierrefitte (im Thale von Argelès

*) Journ. of the chem. soc. 1876 vol. II. p. 453.

**) Diese Zeitschr. 9, 386, 433.

***) Vergl. hierzu Czudnowicz diese Zeitschr. 3, 379.

†) Compt. rend. 81, 493, 1100; 82, 168, 1036, 1098; 83, 611.

in den Pyrenäen) später auch in Blenden von anderen Fundorten, besonders in der schwarzen Blende von Bensberg (Proben dieser Blende hatte die Société de la Vieille-Montagne eingeschickt) und in einer gelben durchscheinenden aus Asturien. *)

Als beste Darstellungsweise gibt er folgende an. Man löst die Blende in Königswasser, stellt Zinkstreifen in die Flüssigkeit und zieht dieselben heraus, sobald die Wasserstoff-Entwicklung sich verlangsamt, aber noch merklich ist. Auf diese Weise wird der grösste Theil von Cu, Pb, Cd, Jn, Tl, Ag, Hg, Se, As u. s. w. abgeschieden. Nun setzt man zu der klaren Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Zink und kocht mehrere Stunden lang; es bildet sich ein reichlicher gelatinöser Niederschlag, welcher hauptsächlich Thonerde, basische Zinksalze und endlich das Gallium enthält. Diesen Niederschlag löst man wieder in Salzsäure und behandelt die Flüssigkeit abermals mit Zink in der Siedhitze. Alles in der Blende enthaltene Gallium wird so in einem verhältnissmässig geringen Niederschlag vereinigt. Den letzten gelatinösen Niederschlag löst man in Salzsäure, fügt essigsaures Ammon hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Diese Operation wird wiederholt, um alle Thonerde zu entfernen. Die salzsaure Lösung der weissen Schwefelmetalle wird der fractionirten Fällung mit kohlensaurem Natron unterworfen; das Gallium concentrirt sich in den ersten Niederschlägen; das Spectroskop zeigt an, wenn man damit einhalten muss. Um die Abscheidung des Zinks zu vollenden, löst man das Galliumoxyd in Schwefelsäure (nicht in Salzsäure, welche bei der Elektrolyse schädlich ist) und übersättigt mit Ammon. Es bleibt viel Gallium in der ammoniakalischen Lösung; man erhält es daraus indem man 1) kocht, um das freie Ammon zu verjagen, 2) die Ammonsalze mit Königswasser zerstört und 3) der fractionirten Fällung mit kohlensaurem Natron unterwirft.

Das reine durch Ammon gefällte Galliumoxyd wird in Kalilauge gelöst und elektrolysirt. Das Gallium schlägt sich auf der negativen Platinelektrode nieder. Die ebenfalls aus Platin bestehende positive Elektrode muss grösser sein als die negative. Fünf bis sechs Bunsen'sche Elemente reichen zur Elektrolyse von 20—30 CC. concentrirter

*) Auch in pulverförmigem und granulirtem Zink von der Vieille-Montagne fand sich etwas Ga, noch ärmer daran sind eine Reihe anderer vom Verfasser (Compt. rend. 82, 1099) aufgeführter Blenden, während sich in einer Anzahl von anderen Zinkmineralien etc. überhaupt kein Ga auffinden liess.

Flüssigkeit hin. *) Bringt man die negative Elektrode in kaltes Wasser, so lässt sich das Gallium durch Biegen leicht ablösen.

Das Gallium schmilzt bei $+30,16^{\circ}$ C. **) und erstarrt krystallinisch bei $+30,06^{\circ}$ C. In geschmolzenem Zustande zeigt es eine schöne silberweisse Farbe, beim Krystallisiren aber nimmt es eine sehr deutliche bläuliche Färbung an und sein Glanz nimmt beträchtlich ab. Bei vorsichtigem Operiren gelingt es, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, welche abgestumpfte Octaëder zu sein scheinen. Das specifische Gewicht des Galliums ist bei $+24,45^{\circ}$ C. 5,956 verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Das einmal erstarrte Gallium ist hart, doch lässt es sich schneiden und ist in gewissem Grade hämmerbar. An der Luft bis zur Rothgluth erhitzt, oxydirt es sich nur sehr oberflächlich und verflüchtigt sich nicht. Von Salpetersäure wird es in der Kälte nicht merklich angegriffen, in der Wärme aber unter Entwicklung rother Dämpfe gelöst.

Lecoq de Boisbaudran hat die Reactionen des Galliums und seiner Salze, soweit thunlich, festzustellen gesucht, bemerkt aber, dass das hierzu verwandte Material noch nicht ganz frei von Zink war, wodurch Abweichungen bedingt sein können. Er beabsichtigt, sobald ihm reines Material in genügender Menge zu Gebote steht, seine Untersuchungen fortzusetzen und darüber Mittheilung zu machen. Bis jetzt kann Folgendes als festgestellt angesehen werden:

Das Gallium und seine Verbindungen liefern ein charakteristisches Spectrum. Am leichtesten lässt sich dasselbe mit Chlorgallium hervorrufen und zwar als Funkenspectrum. Dasselbe zeigt zwei violette Linien α und β auf 417 und 403,1 der Wellenlänge-Scala***); die erstere ist bei weitem stärker als die zweite und ist bei Anwendung verdünnterer Lösungen allein sichtbar. Die Galliumsalze werden durch Schwefelammonium gefällt; das gebildete Schwefelgallium ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

*) Zur elektrolytischen Abscheidung des Galliums wird sich mit Vortheil die in dieser Zeitschrift 15, 333 beschriebene Clamond'sche Thermosäule verwenden lassen.

H. F.

**) Diese Zahl ist durch die neuesten Versuche, welche mit grösseren Quantitäten des Metalles ausgeführt werden konnten, festgestellt (Compt. rend. 83, 611), während frühere Versuche (a. a. O. 82, 1036) 29,5⁰ ergaben.

***) Beide Linien liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien G und H und zwar α auf 193,72 und β auf 208,90 der Scala des von Lecoq de Boisbaudran gebrauchten Apparates, bei welchem die Natriumlinie auf 100, die violette Kaliumlinie auf 207,2 fällt.

H. F.

Ammoniak und kohlensaures Ammon in geringer Menge zu einer Chlorgalliumlösung gesetzt erzeugen Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen.

Schwefelwasserstoff fällt Galliumsalzlösungen, welche essigsäures Ammon und viel freie Essigsäure enthalten. Das gefällte Schwefelgallium ist weiss. Gallium wird unter diesen Umständen vor dem Zink ausgefällt, doch war bei Gegenwart von Zink in der ursprünglichen Lösung eine sechsmalige Fällung erforderlich, um den Niederschlag zinkfrei zu erhalten.

Eine durch Salzsäure schwach saure Galliumlösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

Galliumsalze werden durch kohlensauen Baryt in der Kälte leicht gefällt.

Dampft man eine Galliumlösung wiederholt mit einem grossen Ueberschuss von Königswasser ein, so scheint ein Verlust durch Verflüchtigung von Chlorgallium nicht stattzufinden.

Ferrocyankalium scheint das Gallium ebenso zu fällen wie das Zink.

Metallisches Cadmium fällt aus einer Lösung von Zink und Gallium selbst beim Kochen nichts aus.

Fällt man eine Lösung von Zink und Gallium mit zur vollständigen Ausfällung ungenügenden Mengen von kohlensaurem Natron, so befindet sich das Gallium in dem zuerst gefällten Niederschlag. Durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Natron lässt sich eine Trennung von Gallium und Zink verhältnissmässig leicht bewerkstelligen.

Ein neues Reagens auf freie Mineralsäuren hat Huber^{*)} vorgeschlagen. Dasselbe besteht aus einer Mischung der wässerigen Lösungen von molybdänsaurem Ammon und Ferrocyankalium. Setzt man etwas von dieser klaren gelblichen Flüssigkeit zu einer farblosen wässerigen Lösung, welche für sich oder neben Salzen der Alkalien und Erden nur eine Spur freier Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, schweflige Säure, phosphorige Säure) enthält, so tritt sofort eine röthlich gelbe, bei Anwesenheit einer nur etwas grösseren Säuremenge eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung resp. Trübung ein, welche aber durch den geringsten Ueberschuss von Alkali wieder verschwindet. Borsäure und arsenige Säure geben keine Reaction.

^{*)} Pharm. Centralhalle 17, 346.