

gemachten Erfahrungen nicht bestätigen. Von den vielen Quecksilberbestimmungen ist keine einzige in Folge mechanischen Verlustes an Metall verunglückt.

Aachen, 16. April 1886.

A. Classen.<

**Eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Thonerde** haben M. Ilinski und G. von Knorre\*) veröffentlicht, welche auf dem Verhalten der betreffenden Salze gegen Nitroso- $\beta$ -Naphтол beruht.

Vor Beschreibung der Trennungsmethode mögen die Eigenschaften der dabei in Betracht kommenden Verbindungen angeführt werden.

#### Ferrinitroso- $\beta$ -Naphтол.

Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Eisenoxydsalzes mit einer Lösung von Nitroso- $\beta$ -Naphтол in etwa 50 procentiger Essigsäure, so entsteht ein voluminöser, braunschwarzer Niederschlag von Ferrinitroso- $\beta$ -Naphтол. Mässig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen den Körper beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich das Salz je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus. Die Löslichkeit des Körpers in verdünnter Salzsäure zeigen die folgenden Versuche:

a) 50 cc einer Eisenalaunlösung, 0,2370 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthaltend, wurden mit 25 cc 50 procentiger Essigsäure, darauf mit einer Lösung von 2 g Nitroso- $\beta$ -Naphтол in 25 cc Essigsäure und mit 25 cc Salzsäure\*\*) versetzt. Nach 12 stündigem Stehen enthielt der entstandene Niederschlag bei zwei Versuchen 0,1870 g und 0,1930 g Eisenoxyd.

b) Verfahren wurde wie sub a), aber statt 25 cc wurden nur 10 cc Salzsäure angewandt. Gefunden 0,2095 g und 0,2272 g Eisenoxyd.

c) Bei Zusatz von 5 cc freier Salzsäure auf dasselbe Flüssigkeitsvolumen war das Eisen quantitativ ausgeschieden. Gefunden 0,2385 g und 0,2380 g Eisenoxyd.

Eisessig löst den Körper in der Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge auf. In 50 procentiger Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Dieselbe wird von verdünnter Kalilauge nicht, von concentrirter aber in der Wärme in der Weise zerlegt, dass Eisenoxydhydrat neben dem grünen, in überschüssigem

\*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 2728.

\*\*) Specificisches Gewicht 1,12.

Alkali unlöslichen Kaliumsalz des Nitrosonaphtols ausgeschieden wird; beim Hinzusetzen von Wasser wird das Ferrinitroso- $\beta$ -Naphtol regenerirt.

Das direct ausgeschiedene Ferrinitroso- $\beta$ -Naphtol enthält, selbst wenn bei der Fällung überschüssige Eisenoxydsalzlösung angewandt wurde, stets freies Nitrosonaphtol beigemischt, welches sogar bei sorgfältigem Auswaschen, resp. Auskochen mit Essigsäure nicht zu entfernen ist.

#### Ferronitroso- $\beta$ -Naphtol.

Versetzt man eine stark verdünnte Lösung eines Eisenoxydsalzes mit einer wässrigen Nitrosonaphtollösung\*), so färbt sich die Flüssigkeit schön grün, und nach längerem Stehen setzen sich grüne Flocken des in Wasser unlöslichen Ferronitroso- $\beta$ -Naphtols ab. Die Verbindung ist gegen freie Mineralsäuren sehr empfindlich, daher bildet sie sich nicht, wenn man die wässrige Nitrosonaphtollösung zu einer concentrirten Eisenvitriollösung setzt. Bei vorherigem Zusatz von essigsaurem Natron entsteht aber auch in diesem Falle das grüne Salz.

Fügt man zu einer Eisenvitriollösung überschüssiges Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung, so fällt ein grünschwarzer Niederschlag aus, welcher ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalz ist. Bei längerem Stehen und schneller beim Erwärmen mit Säuren — Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure — geht das Ferro- in das Ferrisalz über.

Eine Verbindung des Nitroso- $\beta$ -Naphtols mit der Thonerde scheint nicht zu existiren, denn eine essigsaurer Nitrosonaphtollösung bleibt auf Zusatz von essigsaurer Thonerde auch bei längerem Stehen klar und auch durch Doppelumsetzung von Nitrosonaphtolnatrium mit Alaun lässt sich kein Thonerdesalz erhalten. Bei einigem Ueberschuss von Alaun scheidet sich dann freies Nitrosonaphtol aus, während sonst Thonerde dem Niederschlag beigemengt ist. Dieses Verhalten ist demjenigen der Alkalicarbonate gegen Alaunlösung ganz analog. In beiden Fällen löst sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde im überschüssigen Alaun zu löslichen basischen Salzen auf, während Nitrosonaphtol, respective Kohlen-säure frei wird.

Die Verfasser empfehlen nun folgende

#### Trennungsmethode.

Die Eisenoxyd und Thonerde als Sulfate oder als Chloride enthaltende Lösung, welche eventuell vorher durch Eindampfen auf ein geringes

\*) 1 Liter Wasser löst bei 20° C. circa 0,2 g Nitrosonaphtol auf.

Volumen gebracht worden ist, wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass ein geringer Niederschlag entsteht, welcher in einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst wird. Darauf fügt man zur kalten Flüssigkeit das gleiche Volumen 50 procentiger Essigsäure und in 50 procentiger Essigsäure gelöstes Nitroso- $\beta$ -Naphthol\*) in geringem Ueberschusse unter Umrühren.

Nach 6—8 stündigem Stehen filtrirt man das ausgeschiedene Ferrinitrosonaphthol ab, wäscht zuerst mit kalter, 50 procentiger Essigsäure, darauf mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdunstet, keinen festen Rückstand mehr hinterlässt. Mitunter — bei zu wässrigen Lösungen, oder bei einem grossen Ueberschuss von Nitrosonaphthol — enthält das ausgeschiedene Ferrisalz so viel freies Nitrosonaphthol beigemengt, dass das Waschwasser bis zuletzt schwach gelb gefärbt abläuft, was aber die Resultate weiter nicht beeinflusst.

Nach dem Trocknen des ausgewaschenen Niederschlags bringt man das Filter mit demselben in einen tarirten Porzellantiegel, fügt ein dem Ferrinitrosonaphthol ungefähr gleiches Volumen reiner, krystallisirter Oxalsäure hinzu, schliesst das Filter, verascht vorsichtig bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur und wiegt. Zur Veraschung stellt man am besten den lose bedeckten Tiegel auf ein Stück Asbestpappe, welche durch eine kleine Flamme erhitzt wird; entweichen keine Dämpfe mehr, so steigert man die Temperatur und glüht schliesslich stark bei Luftzutritt, bis sämtliche Kohle verbrannt ist. Auf diese Weise gelingt es leicht, den Niederschlag, welcher ohne Oxalsäure geglüht verpufft, ohne jeden Verlust zu veraschen. Das so erhaltene Eisenoxyd bildet ein lockeres, schön rothes Pulver.

Will man im Filtrate die Thonerde bestimmen, so dampft man dasselbe in einer Porzellanschale stark ein, um die Hauptmenge der Essigsäure zu verjagen, verdünnt, setzt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zu und erwärmt, bis der Ueberschuss des Ammoniaks entfernt ist. Darauf filtrirt man die ausgeschiedene, durch beigemengte organische Substanz braun gefärbte Thonerde ab, wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus\*\*), trocknet, verascht im Platintiegel, glüht, zuletzt auf dem Gebläse, und wägt die Thonerde, welche ein schneeweisses Pulver bilden muss.

\*) Känflich bei C. A. F. Kahlbaum, chemische Fabrik in Berlin; über die Darstellung vergl. diese Zeitschrift **24**, 597.

\*\*) Hierbei scheidet sich im Filtrate meistens ein Theil des Nitrosonaphthols aus.

Wie aus den Beleganalysen zu ersehen ist, hat die Gegenwart von Nitrosonaphtol keinen Einfluss auf die quantitative Abscheidung der Thonerde; indessen ist es häufig vorzuziehen, die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Flüssigkeit in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und in einem aliquoten Theile das Eisen mittelst Nitrosonaphtols, in einem zweiten die Thonerde zusammen mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak auszufällen und den Thonerdegehalt aus der Differenz zu ermitteln.

Es ist nicht durchaus erforderlich, dass das Eisen nur als Oxyd zugegen ist, denn es wird auch in Eisenoxydulsalzen unter den oben beschriebenen Bedingungen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt; indessen wäscht sich dann der Niederschlag schwer aus, weshalb man leicht etwas zu viel Eisen findet. Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, wenn grössere Mengen von Eisen zugegen sind, das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen.

Von den mitgetheilten Beleganalysen greife ich die folgenden heraus, mit dem Bemerken, dass die Thonerde im Filtrate vom Eisenniederschlag durch Fällen mit Ammoniak bestimmt wurde:

Versuch No.	A n g e w a n d t :		G e f u n d e n :	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.	0,2370 g	0,1740 g	0,2374 g	0,1744 g
2.	0,3608 „	0,4033 „	0,3600 „	0,4034 „
3.	0,3608 „	0,4033 „	0,3613 „	0,3990 „
4.	—	0,1740 „	—	0,1745 „
5.	—	0,1740 „	—	0,1735 „

Bei den Versuchen No. 4 und 5, durch welche ermittelt werden sollte, ob Thonerde bei Gegenwart von Nitrosonaphtol quantitativ ausfällt, wurde zu einer 0,1740 g Thonerde enthaltenden Alaunlösung etwa 1 g Nitrosonaphtol und viel Essigsäure hinzugefügt, darauf in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, der harzige Rückstand in etwas Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und die Thonerde mit Ammoniak, wie gewöhnlich, ausgefällt.

Die im Folgenden angeführten Versuche zeigen, dass auch in Eisenoxydulsalzen das Eisen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt wird:

Versuch No.	A n g e w a n d t :				Gefunden:
	Fe als Oxydul	Fe als Oxyd	Gesamt- menge des Eisens	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gesamt- menge des Eisens
1.	0,0787 g	—	0,0787 g	0,1740 g	0,0785 g
2.	0,0525 „	—	0,0525 „	0,1740 „	0,0550 „
3.	0,0857 „	0,1633 g	0,2490 „	0,1761 „	0,2502 „
4.	0,0755 „	0,1633 „	0,2388 „	0,1761 „	0,2422 „

Bei Gegenwart von Phosphorsäure lässt sich die Trennung durch Nitrosonaphtol nicht ausführen. Der Niederschlag der Ferriverbindung enthält dann — selbst bei Gegenwart der im Maximum zulässigen Menge von freier Salzsäure — Phosphorsäure in mitunter nicht unbeträchtlicher Quantität.

Als Beweis für die Empfindlichkeit der Methode möge angeführt werden, dass in einem Ammoniakthonerdealaun, welcher mit Rhodankalium eine eben wahrnehmbare Reaction auf Eisen zeigte, sich das Eisen bequem durch Nitrosonaphtol abscheiden liess.

Es sei noch erwähnt, dass Nitroso- $\beta$ -Naphtol ein äusserst empfindliches Reagens auf Eisenoxydul ist; z. B. gibt ein Wasser, welches durchschnittlich 3 mg Eisen als Bicarbonat im Liter gelöst enthält, mit wässriger Nitrosonaphtollösung eine schön grüne Färbung.

**Eine neue Methode zur Bestimmung des Cadmiums** bringen A. d. Carnot und P. M. Proromont\*) in Vorschlag. Dieselbe beruht auf dem Verhalten neutraler Cadmiumlösungen zu gewöhnlichem phosphorsaurem Natron.

Gibt man nämlich zu der neutralen Lösung eines Cadmiumsalzes phosphorsaures Natron, so bildet sich ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Cadmiumoxyd. Nach dem Zufügen von einigen Tropfen Ammoniak nimmt derselbe jedoch krystallinische Beschaffenheit an und setzt sich, vor allem nach dem Aufkochen, in Form von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen zu Boden. Im Vacuum oder bei etwa 40° C. getrocknet entspricht die so abgeschiedene Verbindung dem phosphorsauren Cadmiumoxyd-Ammoniak von der Formel  $Cd(NH_4)PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , welches aber bei Rothglühhitze Ammoniak und Wasser verliert und in pyrophosphorsaures Cadmiumoxyd  $Cd_2P_2O_7$  übergeht.

Die Verfasser studirten nun die Bedingungen, unter welchen die Abscheidung des Cadmiums als phosphorsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak

\*) Compt. rend. 101, 59.