

Hinzufügen von Alkohol. Dabei wird Kaliumsulfat neben einer blaugrünen Verbindung niedergeschlagen, welche nach Filtration und Lösen des Kaliumsulfats in Wasser amorph zurückbleibt und in Eigenschaften und Zusammensetzung am meisten dem CuH_2O_2 entspricht.

In der alkoholischen Flüssigkeit bleibt Kupfernitrit gelöst. Durch Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade scheidet sich das Nitrit krystallinisch ab, als federartige gruppirte Krystallnadelchen. Das Kupfernitrit ist beständig bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich¹⁾, leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe. Diese Lösungen geben die gewöhnlichen Reactionen auf salpetrige Säure. Langes Kochen mit Wasser zersetzt das Salz.

Offenbar bildet sich also beim Mischen der Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumnitrit ein Kupfernitrit; nicht unwahrscheinlich entsteht anfangs neutrales Salz, das durch Zusatz von absolutem Alkohol unter Bildung von basischem Salz, salpetriger Säure und Abscheidung von CuH_2O_2 zersetzt wird.

Die gebildete salpetrige Säure bildet mit dem Alkohol salpetrigsaures Aethyl, dessen Gegenwart im Destillat der alkoholischen Lösung deutlich nachzuweisen ist.

200. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die quantitative Bestimmung des Cadmiums.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die verschiedenen, zur Bestimmung des Cadmiums vorgeschlagenen Methoden sind sehr eingehend von Follenius²⁾ geprüft worden. In dieser mit grossem Fleiss durchgeführten Untersuchung kommt Follenius zu dem Schluss, dass eigentlich nur die Bestimmung des Cadmiums als Sulfat vollkommen genaue Resultate liefert. Es ist dazu aber ein wiederholtes, vorsichtiges Glühen und Wägen nöthig. Wiederholte Cadmiumbestimmungen haben uns von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt, immer waren jedoch die Bestimmungen mit vielem Zeitaufwand verknüpft und nie erhielten wir ein rein weisses Cadmiumsulfat. Die unvermeidlichen Staubspuren, der Gehalt des destillirten Wassers an organischen Substanzen u. s. w. be-

¹⁾ Wurtz spricht in seinem *Dictionnaire de Chimie* nur von 2 Kupfernitriten. Beide sind von Hampe „par double decomposition“ erhalten und haben eine Zusammensetzung, die beziehungsweise durch $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CuO}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 8 \text{KNO}_3$ ausgedrückt wird. Während die erste Verbindung wenig beständig ist, bildet die zweite dunkelblaue, an der Luft unveränderliche Krystalle. Beide lösen sich in Alkohol und Wasser.

²⁾ Fresenius, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* 13, 272.

wirken, dass das Cadmiumsulfat weissgrau ausfällt oder geradezu schwarze Theile enthält. Glüht man das Salz zu stark, so verliert es Schwefelsäure.

Unter diesen Verhältnissen sahen wir uns nach einem Verfahren um, welches gestattet, das Cadmium rasch und genau zu bestimmen. Die elektrolytische Fällung des Cadmiums lag hier am nächsten.

Wrightson¹⁾ stellte Versuche mit Cadmiumsulfatlösungen an und bemerkt, dass dieses Metall sich zur quantitativen Bestimmung auf elektrolytischem Wege nur wenig eignet. — Clarke²⁾ fand, dass das Cadmium aus ammoniakalischer Lösung als eine schwammige, poröse Masse niedergeschlagen wird, die sich nicht rein auswaschen lässt. — Nach Smith³⁾ kann jedoch aus einer Lösung von neutralem Cadmiumacetat alles Metall genau ausgefällt werden.

Da man bei Trennungen das Cadmium gewöhnlich in der Form von Sulfid erhält, so ist — will man nach Smith arbeiten — das Sulfid zunächst in Oxyd zu verwandeln und Letzteres in Essigsäure zu lösen. Die Fällung selbst nimmt Smith in einem Platintiegel vor.

Die günstigen Resultate, welche wir bei der elektrolytischen Fällung des Zinks⁴⁾ erhielten, liessen uns hoffen, auch bei dem Cadmium zu einem bequemen und allgemein anwendbaren Verfahren zu gelangen. Der Versuch entsprach unseren Erwartungen vollkommen.

Zur vorläufigen Orientirung lösten wir Cadmiumoxyd, erhalten durch Glühen von käuflichem, reinen Cadmiumcarbonat, in Salzsäure oder Salpetersäure, neutralisirten mit Aetzkali und gaben dann Cyankaliumlösung hinzu, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Als Anode benutzten wir eine Spirale, aus dickem Platindraht gebildet, die Kathode bestand aus einem cylinderförmig zusammengerollten Platinblech. Zu den ersten 2 Versuchen dienten 3, zu den anderen 4 Bunsen'sche Elemente.

	Angewandtes Cadmium	Erhaltenes Cadmium	Dauer des Versuchs
1.	0.2720	0.2711	4½ Stunden
2.	0.2643	0.2627	4 -
3.	0.2264	0.2242	2 -
4.	0.2648	0.2640	3 -
5.	0.2767	0.2748	3 -

In allen Fällen war die Ausscheidung des Cadmiums eine vollkommene. Der geringe Verlust, den die Versuche aufweisen, ist offenbar auf Rechnung kleiner Beimengungen im angewandten Cadmiumoxyd zu setzen.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 303.

²⁾ Diese Berichte XI, 1410.

³⁾ Ebendasselbst XI, 2048.

⁴⁾ Ebendasselbst XII, 446.

Aehnlich wie beim Zink haben wir auch hier beim Cadmium beobachtet, dass das Metall aus einer salpetersauren Lösung in einer viel beständigeren Form niedergeschlagen wird, als aus einer salzsauren Lösung. Jedenfalls darf die Lösung nicht zu concentrirt sein. Das Cadmium wird dann zum Theil körnig niedergeschlagen, und beim Waschen und Trocknen der Kathode können leicht Metalltheile abfallen. Dasselbe tritt ein, wenn der Strom zu stark ist. Mit 2 Bunsen'schen Elementen erhielten wir einen sehr schönen, hellgrauen, festhaftenden Beschlag. Die vollständige Ausfällung wird aber sehr verzögert.

Zu den nachfolgenden Versuchen benutzten wir elektrolytisch gefälltes Cadmium. Angewandt 4 Elemente.

Angewandt	Gefunden	Dauer
0.2356	0.2344	3 Stunden
0.2565	0.2547	3 -
0.2344	0.2324	2 -
0.2547	0.2532	3 -

Auch dieses Mal weisen die Versuche durchgängig einen geringen Verlust nach. Wir schrieben denselben einer Verunreinigung des angewandten Cadmiums offenbar durch Platin zu. So oft wir nämlich das an der Elektrode haftende Cadmium in Salpetersäure lösten, fast immer blieb eine Spur eines schwarzen Pulvers ungelöst, das sich aber auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure löste. Es war also Platin während der Elektrolyse in Lösung gegangen und mit dem Cadmium niedergeschlagen worden. Platin wird von Cyankalium angegriffen und es ist daher denkbar, dass bei überschüssigem Cyankalium und erhöhter Temperatur — namentlich die Anode — etwas angegriffen wird. In der That zeigte unsere Anode nach 14 tägiger, unausgesetzter Benutzung eine Gewichts-differenz, aber freilich nur von 4.2 mg.

Somit ergeben sich zur Erlangung genauer Resultate bei der elektrolytischen Fällung des Cadmiums folgende Versuchsbedingungen. Man löst das gefällte Schwefelcadmium (oder Cadmiumoxyd) in Salpetersäure, stumpft die freie Säure mit Kali ab und giebt so lange Cyankaliumlösung hinzu, bis der Niederschlag sich eben gelöst hat. Die Lösung ist erforderlichen Falles mit Wasser zu verdünnen, so dass je 75 ccm derselben etwa 0.2 g Cadmium enthalten. Nun stellt man das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit kaltem Wasser, führt die Platinelektroden¹⁾ ein und bedeckt das Glas sorgfältig, da die Flüssigkeit stark spritzt. Zur Fällung benutzt man 3 Bunsen'sche Elemente. Die von uns angewandten Elemente bestanden aus 15 cm hohen Zinkcylindern, die Kohle tauchte in Salpetersäure. Durchschnittlich wurden in 1 Stunde 80—90 mg Cadmium

¹⁾ Diese Berichte XII, 447.

gefällt. Gegen Ende des Versuches spült man die Deckgläser, Elektroden und die Wände des Becherglases rein ab, lässt den Strom noch einige Zeit durchstreichen und nimmt dann die Elektroden heraus. Von der völligen Fällung überzeugt man sich durch Prüfen der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das niedergeschlagene Cadmium wird mit Wasser, hierauf mit Alkohol abgewaschen und durch Einführen in eine erhitzte Platinschale¹⁾ getrocknet.

Auf diese Weise werden vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Angewandt	Erhalten
0.1679	0.1676 Cd.

Das niedergeschlagene Cadmium war hellgrau, ohne schwarze Antheile und löste sich völlig klar in Salpetersäure.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

201. C. Willgerodt: Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxyd-lösungen auf α -Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart. Darstellung der α -Dinitrophenylethyläther, des α -Dinitrophenylallyl-, -glycerin- und -phenyläthers.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Nitrophenylethyläthern sind vorzüglich die Nitroanisole und Nitrophenetole bekannt; man stellte dieselben anfänglich dadurch dar, dass man die Ethyljodide auf Nitrophenolsilber einwirken liess, oder auch die Phenylethyläther nitrirte etc. Bantlin²⁾ modificirte diese Methode, er wandte statt des Silbersalzes die Kaliumverbindung an und gewann so das Metanitroanisol und das Metanitrophenetol. Möhlau³⁾ stellte dann in demselben Sinne das Orthonitrophenetol dar.

Das α -Dinitrophenetol und Trinitrophenetol wurde ausserdem noch von P. T. Austen⁴⁾ auf die bequeme Weise gewonnen, dass die beiden Nitrochlorbenzole in absolutem Alkohol gelöst und metallisches Natrium darauf einwirken gelassen wurde. Die resultirenden Phenetole waren gefärbt und mussten mit Thierkohle gereinigt werden.

Bei meinen Arbeiten über α -Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3NO_2NO_2Cl$,
_{4 2 1}
 (Schmp. 53.5⁰) ist es mir gelungen, eine äusserst billige und einfache Darstellungsmethode der α -Dinitrophenyläther aufzufinden, die kaum noch etwas zu wünschen übrig lässt.

¹⁾ Hampe, Zeitschr. f. analyt. Chemie 13, 182.

²⁾ Diese Berichte XI, 200.

³⁾ Dissertation: Ueber Orthoazoxy-, -azo-, -hydrazophenetol etc. Freiburg i. B. 1879.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 666.