

lisches Zink und die Trennung der so gefällten Metalle, dann die Trennung von Manganoxydul, Kalk und die Nachweisung des Zinks selbst. Dem Verfasser scheint das Zettnowsche Verfahren mancher Verbesserung fähig und es könnte bei demselben durch Anwendung von Wasserstoff-superoxyd oder von Hydrazinsalzen manche Nachweisung oder Trennung schärfer und demnach auch sicherer gestaltet werden.

b) Methoden mit Benutzung von Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen als charakteristische Reagentien (E. Ebler sowie Knoevenagel und E. Ebler).

Bei den unter A beschriebenen Methoden wird zwar die direkte Verwendung des Schwefelwasserstoffs vermieden, wodurch die mit seiner Herstellung und Anwendung in gasförmigem Zustande verknüpften äußerlichen Unannehmlichkeiten wegfallen und die Benachteiligung in hygienischer Hinsicht sehr herabgemindert wird. Allein auch bei diesen Methoden bildet die verschiedene Löslichkeit der Metallsulfide in verschiedenen Agentien die Grundlage zur Trennung der Hauptgruppen; deshalb haften die vorher eingehend erörterten verschiedenen kleinen Mängel dieses Verfahrens auch diesen späteren Methoden (ohne Anwendung von gasförmigem H_2S) an. Will man diese Mängel ganz umgehen, so müssen, wie Ebler mit Recht hervorhebt, für die Trennung der Hauptgruppen ganz andere charakteristische Unterschiede zugrunde gelegt werden.

Von diesen Momenten geleitet hat E. Ebler unter Anwendung von Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen (1905) auf Grund eingehender Versuche einen allgemeinen Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff ausgearbeitet (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, Bd. 48, S. 61), welcher im folgenden nahezu vollständig aufgenommen ist.

Da die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze zweifellos eine große Rolle in der chemischen Analyse spielen werden, so glaubte ich, obwohl bereits eine vortreffliche Monographie: „Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie“, von Professor Dr. Julius Schmidt, (Technische Hochschule Stuttgart), in der von Dr. B. M. Margosches herausgegebenen Sammlung: „Die chemische Analyse“, erschienen ist, doch eine größere geschichtliche Einleitung zu dem Eblerschen Verfahren geben zu sollen, wie sie in der Abhandlung von Knoevenagel und E. Ebler, Über die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse vorangeschickt ist (Ber. d. deutschen chem. Ges. 1902, S. 3055).

Seit dem Jahre 1893 hat P. Jannasch die Salze des Hydroxylamins und seit 1898 auch die des Hydrazins mit Erfolg in die quantitative Analyse eingeführt.¹⁾ Es ist ihm gelungen, unter Anwendung von Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminchlorhydrat eine Reihe guter Metalltrennungen zu erzielen. Namentlich die Trennung des Quecksilbers von Kupfer, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän und Wolfram, sowie von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe durch Hydroxylaminchlorid in ammoniakalischer Lösung,²⁾ und die Scheidung des Kupfers von Arsen, Zinn und Zink durch Natronlauge bei Gegenwart von Hydrazinsulfat³⁾ sind den älteren Methoden überlegen, während die Trennungen anderer Metalle den älteren Verfahren an Einfachheit und Genauigkeit

¹⁾ Berl. Ber. 26, 1786 [1893] und 31, 2393 [1898].

²⁾ Berl. Ber. 31, 2377 [1898].

³⁾ Berl. Ber. 33, 631 [1900].

gleichkommen.¹⁾ Zu erwähnen sind ferner Versuche zu quantitativen Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe²⁾ vermittels Hydroxylaminchlorhydrat.

Durch diese Erfolge sahen sich Knoevenagel und E. Ebler veranlaßt, die Hydrazin- und Hydroxylaminsalze auch zu qualitativen Trennungen zu verwenden und veröffentlichten am letztgenannten Orte zunächst zwei Trennungsvorgänge für die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, wobei also dieselben zunächst durch H₂S ausgefällt werden. Später hat Ebler allein die Anwendung von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, in der qualitativen als auch in der quantitativen chemischen Analyse an dem bereits genannten Orte, sowie in seiner Habilitationsschrift, Heidelberg 1905, „Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen“ begründet und eingehend beschrieben.

Über die Eigenschaften des Hydrazins und seiner Salze soll hier nur das Wichtigste angeführt werden. Das Hydrazin (Diamid) H₂N·NH₂, wie es aus seinen Salzen durch Erwärmen mit Alkalien hergestellt wird, stellt eine eigentümlich riechende, leicht lösliche Flüssigkeit vor, welche bei 113 ⁵/₁₀° siedet, bei 1° erstarrt und selbst noch bei 300° beständig ist. Das Hydrazin mischt sich mit Wasser unter jedem Verhältnis unter Wärmeentwicklung ein. Das dabei entstehende Hydrazinhydrat H₂N—NH₂ + H₂O = H₂N—NH₃(OH) löst sich im Wasser wie Ätzalkalien abermals unter Wärmeentwicklung.

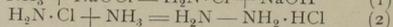
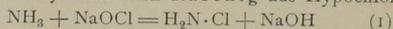
Die wässrigen Lösungen des Hydrazins machen die Haut schlüpfrig wie ätzende Alkalilösungen und bläuen auch in den stärksten Verdünnungen rotes Lackmuspapier; das Hydrazin ist eine starke Base. Konzentrierte Lösungen dieser Base wirken, namentlich in der Wärme, auf organische Substanzen ein wie Ätzkali; Korkstopfen und Kautschukverbindungen sind daher bei der Darstellung des Hydrazins zu vermeiden. Das Hydrazinhydrat greift beim längeren Erhitzen auch das Glas an, während das wasserfreie Hydrazin diese Eigenschaften nicht besitzt. Außer diesen ätzenden Eigenschaften des Hydrazins ist besonders seine starke Reduktionskraft zu bemerken. (Siehe diesbezüglich die Monographie von Prof. J. Schmidt³⁾ und die zitierte Habilitationsschrift von E. Ebler.⁴⁾

¹⁾ Auch in der Metalloideihe sind durch Verwendung von Hydrazin und Hydroxylaminsalzen einige gute Trennungen erzielt worden. Zu erwähnen ist die Trennung des Selen und Tellur von der Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Hydroxylaminchlorhydrat in saurer (Berl. Berichte 31, 2386 [1898]) und die Trennung des Tellur von der Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Hydroxylaminchlorid in ammoniakalischer Lösung, ferner die Trennung des Selen einerseits, vom Tellur und Barium andererseits, durch Hydroxylaminchlorid oder Hydrazinsulfat in saurer Lösung.

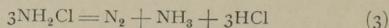
²⁾ Fr. Rühl, Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin, Inaug.-Diss., Heidelberg 1901. W. Kohen, Quantitative Trennungen mit Wasserstoffsuperoxyd, Persulfat und Hydroxylamin, Inaug.-Diss., Heidelberg 1902.

³⁾ „Die chemische Analyse“ Bd. I. Stuttgart, Ferd. Enke, 1907.

⁴⁾ An dieser Stelle sei noch auf das erst seit kurzer Zeit praktisch angewandte Verfahren zur Herstellung von Hydrazin nach Raschig aus Hypochloriten und Ammoniak.



Der in der Gleichung 2 angegebene Reaktionsverlauf tritt meist in den Hintergrund gegenüber dem Reaktionsverlauf:



Durch Zusatz gewisser Stoffe wie z. B. Leim, kann man aber die Geschwindigkeit der Stickstoffbildung katalytisch verlangsamen und die Geschwindigkeit der Hydrazinbildung katalytisch beschleunigen. (Knoevenagel-Ebler, Praktikum des anorganischen Chemikers 1908, 2. Auflage, ferner Raschig DRP. 192783 und Ber. d. deutschen chem. Ges. 1907, Jahrg. 40, S. 4587.)

Bezüglich des Hydroxylamins (NH_2OH) und der Oxiammonsalze sei ebenfalls nur das Wichtigste angeführt. Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Stickoxyd und auch höhere Oxyde des Stickstoffes. Es entsteht direkt auch bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zinn. (Andere Darstellungsmethoden siehe in diesbezüglichen Handbüchern.)

Das freie Hydroxylamin ist eine geruchlose, aus weißen Nadeln bestehende Kristallmasse, welche sehr hygroskopisch ist, an der Luft zerfließt, bei 33° schmilzt und unter 60 mm Druck bei 70° unter 22 mm Druck bei 58° destilliert. Das Hydroxylamin ist viel schwerer als Wasser; es besitzt das auffallend hohe spezifische Gewicht 1,35. Es ist brennbar und zersetzt sich beim unvorsichtigen Erhitzen unter Explosion. In Wasser ist das Hydroxylamin, in jedem Verhältnisse löslich: Die Lösungen reagieren alkalisch, aber lange nicht so stark wie diejenigen des Ammoniaks oder gar des Hydrazins. Das Hydroxylamin ist eine schwache Base.

Die Salze des Hydroxylamins entstehen aus der Base durch direkte Addition von Säuren ohne Wasseraustritt, sind meist leicht löslich in Wasser, teilweise auch in Alkohol. Seine Salze mit starken Säuren reagieren sauer, weil das Hydroxylamin als eine schwache Base diese Säuren nicht vollständig zu neutralisieren imstande ist.

Die Vorteile, die bei der Anwendung von Salzen des Hydroxylamins und Hydrazins bei analytischen Operationen zutage treten, beruhen einerseits auf der außerordentlichen Reduktionskraft dieser Stoffe, andernteils auf der bei den Reduktionsprozessen eintretende Aufspaltung in analytisch unschädliche (Stickstoff, Stickoxydul, Wasser) oder leicht entfernbare Stoffe, wie z. B. Ammoniak. Auch die Überschüsse des zugesetzten Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes können, falls sie störend wirken sollten, durch analytisch unschädliche Oxydationsmittel (wie z. B. Chlorwasser, Bromwasser oder Wasserstoffsulfoxid) leicht und vollständig entfernt werden. Schon Curtius, der Entdecker des Hydrazins,¹⁾ sagte gelegentlich der Beschreibung der Reduktionswirkungen des Hydrazins dessen zweifellos ungemein große Verwendbarkeit bei analytischen Operationen voraus²⁾.

Für die Verwendbarkeit des Hydroxylamins kommt noch als Vorteil in Betracht, daß Hydroxylamin nicht nur stark reduzierend, sondern unter Umständen auch oxydierend wirken kann³⁾. Man kann also, was analytisch von größter Bedeutung ist, mit Hydroxylaminsalzen gleichzeitig oxydieren und reduzieren.

Die soeben zitierte Vermutung des Entdeckers des Hydrazins hat sich seither wie aus vorangegangenen ersichtlich ist, glänzend bewahrt. Ebler sprach schon 1902 die Vermutung aus, daß die Salze des Hydroxylamins und des Hydrazins dazu geeignet seien, den Schwefelwasserstoff ganz aus der qualitativen Analyse zu verdrängen.

Knoevenagel und Ebler haben 1902 zunächst das Verhalten einer Reihe von Metallsalzen in natronalkalischer, ammoniakalischer, mineral-saurer und essigsaurer Lösung gegen Hydroxylamin und Hydrazinsalze untersucht.⁴⁾ Wegen der Ausführung dieser Versuche, bei denen die

¹⁾ Curtius, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 20, 1632 (1887).

²⁾ Curtius und Jay, Journ. f. prakt. Chem. (2), 39, 43 (1889).

³⁾ Vgl. Eblers Habilitationsschrift S. 18, 63 u. 76.

⁴⁾ Diese Versuche der genannten Autoren wurden anlässlich der Ausarbeitung von Trennungsgängen innerhalb der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe durchgeführt. Ihre

analytisch in Frage kommenden Konzentrationen in weiten Grenzen berücksichtigt wurden, sei auf die Dissertation von E. Ebler (Heidelberg 1902), sowie auf dessen spätere Habilitationsschrift (Heidelberg 1905) verwiesen. Hier sollen nur die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche wiedergegeben werden.

Spezielle Angaben über das Verhalten von Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen gegen Metallsalzlösungen.

1. Das Quecksilber wird aus Mercurisalzen in natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung durch Salze des Hydroxylamins und des Hydrazins vollständig in metallischem Zustande abgeschieden.

Aus mineral-sauren Lösungen wird das Quecksilber weder durch Hydroxylamin- noch durch Hydrazinsalze gefällt. Aus schwach essig-sauren Lösungen fällt aus den mit Hydrazinsalzen versetzten Lösungen bei mehrstündigem Erwärmen das Quecksilber vollständig in metallischem Zustande aus.

In den mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzten, schwach essig-sauren Lösungen entstand selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasser-bade keine Fällung.

2. Kupfersalze werden nur aus natronalkalischer Lösung durch Hydroxylamin- und Hydrazinsalze, in der Kälte als gelbes Cuprohydroxyd, in der Wärme als rotes Cuprooxyd (durch Hydrazinsalze event. als rotes metallisches Kupfer) vollständig gefällt.

Die in ammoniakalischer Lösung tiefblauen komplexen Cupro-ammoniumverbindungen werden auf Zusatz von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen farblos, infolge Reduktion zu komplexem Cuproammonium-salz. Diese farblosen ammoniakalischen Lösungen werden an der Luft allmählich wieder blau. Aus diesen Cuproammoniumsalzlösungen fällt, nach dem Ansäuern, durch Kalium- oder Ammoniumrhodanid sofort weißes Cuprorhodanid, ohne das ein Zusatz von schwefliger Säure notwendig wird. Auch durch Schwefelwasserstoff fällt daraus alles Kupfer.

In mineral- und essig-sauren Kupfersalzlösungen entsteht weder durch Hydroxylaminchlorhydrat- noch durch Hydrazinchlorhydratlösung eine Fällung.

In den mit Hydrazinsulfat versetzten sauren Lösungen entstand nach einigem Stehen ein weißlich-blauer kristallinischer Niederschlag von Cuprihydrazinsulfat¹⁾; die Fällung ist jedoch unvollständig.

3. Die Fällungen des Cadmiums durch Alkalien und Ammoniak werden durch die Anwesenheit von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen in keiner Weise geändert.

In mineral- und essig-saurer Lösung entstand weder durch Hydroxylaminchlorhydrat noch durch Hydrazinchlorid eine Fällung. In konzentrierten, mit Hydrazinsulfat versetzten Cadmiumsulfatlösungen bildete sich nach längerem Stehen ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Cadmiumhydrazinsulfat. Die Fällung ist, den Löslichkeitsverhältnissen des Salzes entsprechend, unvollständig.

Resultate sind jedoch im allgemeinen für das Verständnis der qualitativen Trennungen mittels Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen wichtig, weshalb sie hier angeführt erscheinen.

¹⁾ Bereits zitierte Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905. Eblers Verfahren wurde vollständig nach dessen Beschreibung hier aufgenommen, da es keinen Zweck hätte, dieselbe abzuändern oder durch eine andere zu ersetzen.

4. Die Fällungen der Wismutsalze werden weder in mineral- oder essigsaurer noch natronalkalischer oder ammoniakalischer Lösung durch die Anwesenheit von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen beeinflusst.

Wismutydroxyd ist in konzentrierten Alkalien etwas löslich. Bei Verwendung 8- oder 10prozentiger natronalkalischer Lösung kann im Filtrat kein Wismut nachgewiesen werden; bei Verwendung 15- oder 20prozentiger Natronlauge ganz geringe Spuren von Wismut und bei 30 bis 50prozentiger Natronlauge traten deutlich nachweisbare Mengen von Wismut im Filtrat auf.

5. Silbersalze werden in salpeter- oder schwefelsaurer Lösung, durch Hydroxylamin- oder Hydrazinsulfat nicht gefällt. Aus natronalkalischer, ammoniakalischer und essigsaurer Lösung fällt durch diese Reagentien das Silber vollständig in metallischem Zustande aus.

6. Arsensäure wird von Hydrazinsalzen in natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung erst bei langem, ungefähr sechsstündigem Erwärmen in geringen Mengen zu arseniger Säure reduziert. — Durch Hydrazinsalze in saurer und durch Hydroxylaminsalze in saurer, natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung tritt keine Reduktion ein.

7. Das Verhalten der Antimoniate gegen Hydrazinsalze wurde nicht näher untersucht, da es für die hier behandelten Trennungen nicht in Betracht kommt.

8. Stanniverbindungen werden weder in saurer noch in alkalischer Lösung durch Salze des Hydroxylamins oder des Hydrazins zu Stannoverbindungen reduziert.

9. Die Reaktionen der Bleisalze werden durch Salze des Hydroxylamins oder des Hydrazins in keiner Weise geändert.

10. Über das Verhalten der Gold- und Platinsalze gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Verhalten der Gold- und Platinsalze gegen Hydrazin- und Hydroxylaminsalze und Wasserstoffsuperoxyd.

	Gold				Platin			
	natronalkalisch	ammoniakalisch	mineral-sauer	schwach-essigsauer	natronalkalisch	ammoniakalisch	mineral-sauer	schwach-essigsauer
Hydrazin	vollständige Fällung	vollständige Fällung	vollständige Fällung	vollständige Fällung	vollständige Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung (erst nach längerem Erwärmen geringe Fällung)	vollständige Fällung
Hydroxylamin	vollständige Fällung	vollständige Fällung	keine Fällung (erst nach längerem Erwärmen geringe Fällung)	unvollständige Fällung	keine Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung	keine Fällung
Wasserstoff-superoxyd	vollständige Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Die Grundlage für die Trennung der Hauptgruppen des im nachfolgenden beschriebenen allgemeinen Trennungsganges von E. Ebler¹⁾ bildet die äußerst verschiedene Tendenz der Metalle, mit Ammoniak beständige komplexe Kationen zu bilden, d. h. die Verschiedenheit, daß sich viele Metallhydroxyde bei Gegenwart von Ammonsalzen in überschüssigem Ammoniak auflösen, andere dagegen in Ammoniak nahezu vollkommen unlöslich sind.

Bei der praktischen Durchführung dieser Hauptgruppentrennung treten vor allem drei Schwierigkeiten auf. Erstens stören die Zinn- und Antimonverbindungen, weil sie durch Ammoniak nur teilweise niedergeschlagen werden; zweitens reagiert die Arsensäure in ammoniakalischer Lösung mit den Schwermetallen, den Erdalkalien und namentlich mit den Magnesium unter Bildung in Ammoniak unlöslicher Arseniate, und drittens wird die erwähnte Hauptgruppentrennung bei Anwesenheit von Manganverbindungen ungenau, weil eine ammoniakalische Manganosalz-lösung an der Luft durch allmähliche Oxydation braune Flecken von Manganihydroxyd absetzt.

Zur Vermeidung des ersten Übelstandes werden von der Hauptgruppentrennung Zinn und Antimon als unlösliche Metazinn- und Metaantimonsäure abgeschieden.¹⁾ Zur Vermeidung des erwähnten störenden Einflusses der Arsensäure wird dieselbe nach der Abscheidung des Zinns und Antimons entweder durch Abdestillieren des gesamten Arsens als Arsenrichlorid bzw. arsenigsaurer Methylester oder durch Reduktion zu arseniger Säure unschädlich gemacht; zu dieser Reduktion hat sich ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid als besonders geeignet erwiesen.

Der dritte durch die Oxydation des Manganammoniumkomplexes verursachte Übelstand wird durch Zusatz eines Hydrazin- oder noch besser eines Hydroxylaminsalzes vermieden; durch diesen Zusatz werden die Ferrisalze zu Ferrosalzen reduziert; auch aus deren ammoniakalischer Lösung fällt durch den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffes allmählich ein Teil des Eisens als Ferrihydroxyd aus. Um diese teilweise Ausfällung zu einer vollständigen zu gestalten, gibt man einen Überschuß eines Hydroxylaminsalzes zu, das auf eine ammoniakalische Ferrosalzlösung oxydierend einwirkt unter quantitativer Bildung von Ferrihydroxyd.²⁾

Man bereitet also die Lösung der Analysensubstanz zur Hauptgruppentrennung vor, indem man zunächst die Zinn- und Antimonverbindungen, dann die eventuell vorhandene Phosphorsäure abscheidet und zweckmäßig auch das Silber als Chlorid herausfällt, wenn es nicht schon als solches beim Behandeln der Substanz mit Königswasser zurückgeblieben ist. Alsdann reduziert man die Arsensäure oder destilliert das gesamte Arsen ab. Nun kann die Hauptgruppentrennung durch Fällung mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak bei Gegenwart von Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen erfolgen (N_3 und F_3), dadurch erhält man im Niederschlag N_3 als 1. Haupt-

¹⁾ Vgl. Busse, Zeitschr. analyt. Chem. 17, 53.

²⁾ E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, Heidelberg 1905, S. 20 u. 76. Siehe auch Ebler, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 29 (1896), 2444. Vgl. auch P. Jannasch und W. Kohen, Journ. prakt. Chem. [2] 72 (1905), I u. f.

gruppe das Eisen, Blei, Wismut, Aluminium, Chrom und Quecksilber und im Filtrat F_3 die übrigen Metalle als Hauptgruppe 2.

In der 1. Hauptgruppe (N_3) kann man nach dem nämlichen Prinzip weiter trennen, indem man die Auflösung des Niederschlags N_3 abermals mit Ammoniak fällt, aber diesmal ohne Zusatz eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes, wodurch das Quecksilber als komplexes Mercuriammoniumsals in Lösung bleibt. F_5 .

Aus der Lösung der 2. Hauptgruppe (F_3) kann man nach dem Ansäuern das Kupfer direkt als Rhodanür bzw. als Jodür quantitativ ausfällen.¹⁾ N_9 .

Innerhalb der Untergruppen konnte Ebler zweimal (Trennung N_7 und F_7 und Trennung von N_{12} und F_{12}) mit gutem Erfolge die bereits seit einer Reihe von Jahren erprobte Wasserstoffsuperoxyd-Methode anwenden. Nur in einem Falle, zur Trennung innerhalb einer Untergruppe (N_{10} von F_{10}), gebrauchte er Schwefelammonium.

So ergab sich durch zweckmäßig kombinierte Fällungen bei Gegenwart von Salzen des Hydroxylamins, Hydrazins und Wasserstoffsuperoxyd, teils in saurer, alkalischer und ammoniakalischer Lösung, ein Trennungsvorgehen, das die Anwendung von Schwefelwasserstoff vollkommen ausschließt, die Verwendung des Schwefelammoniums einschränkt und dabei ebenso genau und rascher zum Ziele führt als das alte Verfahren.

Dabei war Ebler bemüht, für die einzelnen Fällungen nach Möglichkeit quantitativ erprobte Reaktionen zu verwenden, wie dies des näheren aus der genauen Beschreibung des Trennungsganges ersichtlich ist.

Ebler hat ferner jegliches Abrauchen mit Salzsäure grundsätzlich vermieden, solange noch Arsen, Antimon und Quecksilber abzuscheiden sind, weil durch das Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure, wie sich Ebler durch besondere Versuche überzeugte, beträchtliche Mengen von Arsen, Antimon und Quecksilber durch Verflüchtigung ihrer Chloride verloren gehen.

Den verschiedenen Grundlagen entsprechend, sind naturgemäß die analytischen Gruppen und Untergruppen bei diesem Verfahren anders zusammengesetzt als die Gruppen des üblichen Trennungsganges. Nur die Gruppe der Erdalkalien und Alkalien bleibt als solche erhalten.

Die Edelmetalle der Gold- und Platingruppe fallen bei der Reduktion mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, je nachdem ihre Lösung alkalisch, ammoniakalisch, mineral- oder essigsauer ist, teils vollständig, teils unvollkommen in metallischem Zustande aus. Ist nun gleichzeitig Quecksilber zugegen, so entstehen bei der Reduktion Niederschläge, die aus den Amalgamen der Edelmetalle bestehen und abweichende Lösungsverhältnisse zeigen.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse bei Gegenwart von Palladium. Durch den äußerst fein verteilten Edelmetallniederschlag werden die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze katalytisch zersetzt unter Bildung von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.²⁾ Dieser Wasserstoff

¹⁾ E. Knoevenagel u. E. Ebler, Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 3065. H. Baugigny u. P. Rivals, Compt. rend. 137, 753.

²⁾ A. Sabanejev, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 375. S. Tanatar, Zeitschr. phys. Chem. 40 (1902), 475 und 41 (1902), 37. L. Zanichelli, Gazz. Chim. Ital. [1] 34 (1904), 57.

vereinigt sich nun mit dem eventuell vorhandenen Palladium zu Palladiumwasserstoff, der nun seinerseits wieder ganz andere Reduktionswirkungen hervorruft, als die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze allein.¹⁾

Bei Anwesenheit dieser Edelmetalle kann man deshalb den in nachfolgendem beschriebenen Trennungsgang nicht in dieser einfachen und rasch zum Ziele führenden Form aufrecht erhalten.

Aus diesen Gründen, und weil auch in den weitaus meisten Fällen die seltenen Metalle nicht berücksichtigt zu werden brauchen, wurden diese Elemente in den nachfolgenden Trennungsgang nicht aufgenommen.

Auflösung der Substanz. Mit kleinen Mengen (ca. 0,1 g) der zu untersuchenden Substanz werden Lösungsproben mit Wasser, verdünnter und konzentrierter Salpetersäure und mit Königswasser angestellt.

Liegt eine Substanz vor, die in Wasser oder Salpetersäure löslich ist, so übergieße man die ganze zur Analyse zu verwendende Menge (ca. 1 g) in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure und rauche damit bis zur Trockene ein (zuletzt auf dem Wasserbade). Den erhaltenen Rückstand übergieße man wieder mit konzentrierter Salpetersäure und wiederhole das Abrauchen mehrere Male, bis alles in der Analysesubstanz eventuell enthaltene Chlor vertrieben ist. Auch wenn eine Substanz nur wenig Chloride enthält, muß man mehrere Male mit konzentrierter Salpetersäure abrauchen, denn gerade die letzten Reste Chlor sind schwer zu entfernen. Nur wenn man sich durch sichere Vorproben davon überzeugt hat, daß die Analysesubstanz vollkommen halogenfrei ist, genügt einmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure.²⁾

Bei Gemengen, die nur in Königswasser löslich sind, bewerkstellige man die Lösung in Königswasser und rauche dann diese mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Vertreibung der Salzsäure ein.

Bei Substanzen, die in Königswasser nur teilweise löslich sind, filtriere man den durch Behandlung mit Königswasser nach dem Verdünnen bleibenden Rückstand ab und behandle das Filtrat wie oben. Den Rückstand untersuche man für sich nach den hierfür gebräuchlichen Methoden.

Enthält eine Substanz komplexe Cyanverbindungen, so müssen diese vor Beginn des weiteren Verfahrens zerstört werden. Zu dem Ende übergieße man die ursprüngliche, fein gepulverte Substanz mit der etwa zehnfachen Menge eines Gemisches gleicher Teile rauchender Salzsäure und rauchender Salpetersäure und erhitzt in einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Luftkühler ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum gelinden Sieden.

¹⁾ H. Schiff, Ber. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), 1727. P. Jannasch und L. Rostosky, Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 2441.

²⁾ Das Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure bezweckt neben der vollständigen Vertreibung der Salzsäure auch die Austreibung bzw. Zerstörung des Broms, Jods, der schwefligen Säure, der salpetrigen Säure, des Schwefelwasserstoffs, der Säuren des Chlors und ähnlicher den Analysengang störender Substanzen.

Die vollkommene Entfernung aller Salzsäure ist zur quantitativen Abscheidung der Zinn- und Antimonverbindungen in Form von Metazinn- und Metaantimonsäure notwendig. Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid genügt selbst vier- und fünfmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure nicht, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen. Diese geringe Menge an Quecksilber gebundenes Chlor beeinträchtigt aber, wegen der geringen Dissoziation der Quecksilberchloridlösungen, die vollständige Fällung der Metazinn- und Metaantimonsäure nicht.

Dann wird verdünnt, abfiltriert, und das Filtrat in der oben beschriebenen Weise bis zur Entfernung der Salzsäure mit konzentrierter Salpetersäure eingeraucht. Ein etwa bleibender Rückstand kann neben Barium-, Strontium-, Calcium- und Bleisulfat, Bleichlorid, Silberchlorid, Zinnsäure, Antimonsäure, Kieselsäure und geglühten Oxyden auch noch komplexe Cyanide von Schwermetallen enthalten, die selbst durch Kochen mit konzentriertem Königswasser unter Rückfluß nicht zerstörbar sind. Man muß deshalb eine kleine Probe des Rückstandes durch Potascheschmelze oder Destillation mit verdünnter Schwefelsäure nochmals auf Cyan prüfen; ist noch Cyan vorhanden, so raucht man zu dessen vollständiger Entfernung den gesamten Rückstand zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Sirupkonsistenz und dann mit konzentrierter Salpetersäure ganz bis zur Trockene ein.¹⁾ Der hierbei eventuell bleibende Rückstand wird mit etwa der zehnfachen Menge heißer, verdünnter Salpetersäure aufgenommen und abfiltriert; er ist jetzt frei von Cyan und kann Baryum, Strontium, Calcium, Bleisulfat, Bleichlorid, Silberchlorid, Zinnsäure, Antimonsäure, Kieselsäure und geglühte Oxyde enthalten und wird nach den bekannten Methoden untersucht. Das Filtrat von diesem Abrachrückstand wird mit Filtrat F_1 vereinigt; ein etwa dadurch entstehender Niederschlag, der nur Barium, Strontium, Calcium oder Bleisulfat sein kann, wird abfiltriert, ausgewaschen und mit dem zuerst erhaltenen Hauptrückstand vereinigt.

Es ist in allen Fällen ratsam die komplexen Cyanverbindungen auf die soeben beschriebene Weise zu zerstören, indem man zunächst mit konzentriertem Königswasser unter Rückschluß kocht und erst dann im Rückstand die eventuell noch nicht zerstörten Cyanverbindungen durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Diese Art der Zerstörung komplexer Cyanverbindungen hat vor der in den meisten Lehrbüchern der analytischen Chemie empfohlenen Methode — nämlich die Substanz direkt mit konzentrierter Schwefelsäure einzudampfen — mancherlei Vorzüge; denn abgesehen davon, daß das Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure zu den lästigsten und unsaubersten Operationen gehört, vermeidet man die störende Bildung unlöslicher Produkte (Erdalkalisulfate und Chromverbindungen).²⁾ Vor allem aber verliert man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen, Quecksilber, Arsen und Antimon beim direkten Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure durch Verflüchtigung von Quecksilberchlorid, Arsentrichlorid und Antimonchlorid große Mengen von Quecksilber, Arsen und Antimon.

Den durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Vertreibung aller Salzsäure erhaltenen Rückstand N_1 nehme man mit verdünnter, heißer Salpetersäure auf, wasche ihn mit heißer Salpetersäure und dann mit Wasser gut aus. Dieser Rückstand N_1 enthält das Zinn

¹⁾ Um in Lösungen gegangenes Stanni- oder Antimonysulfat zu zerstören.

²⁾ Beim Abrauchen eines Gemisches von Ferro- oder Ferricyankalium und Chromsalzen oder Chromaten mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein weißer, in Wasser, in verdünnten und konzentrierten, kalten und heißen Säuren vollständig unlöslicher Körper, Ferrochromit, $FeCrO_4$; dieselbe Substanz entsteht auch beim Abrauchen von Ferrosalzen und Chromsalzen oder Chromaten mit konzentrierter Schwefelsäure. Dieser Körper läßt sich ebenso wie der natürliche Chromeisenstein durch alkalische oxydierende Schmelzen aufschließen, aber ungleich leichter als der natürliche Chromeisenstein; schon durch gelindes Erwärmen der Substanz mit einem Gemenge gleicher Teile 20prozentiger Natronlauge und 3 prozentigem Wasserstoffsperoxyd tritt Zersetzung ein; es entsteht Natriumchromat und Ferrihydroxyd.

als Metazinnssäure und das Antimon als Metantimonsäure.¹⁾ Das Filtrat F_1 enthält die übrigen Metalle als Nitrate.

Der Rückstand N_1 von Zinnsäure und Antimonsäure hält bisweilen hartnäckig geringe Mengen von Kupfer, Blei, Wismut und anderen Metallen zurück, die sich selbst durch heiße Salpetersäure nicht extrahieren lassen. In vielen Fällen hat es sich nützlich erwiesen, den Rückstand gelinde zu glühen und ihn dann nochmals mit heißer verdünnter Salpetersäure auszuwaschen; diese salpetersaure Lösung wird mit dem Filtrat F_1 vereinigt. Sicherer lassen sich die verunreinigenden Metalle entfernen, wenn man (was ja zur Aufschließung der Zinn- und Antimonsäure ohnehin geschehen muß) den Rückstand N_1 mit der 6fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Schwefel und Soda-Pottasche (im Verhältnis der Molekulargewichte gemischt) schmilzt.²⁾ Beim Behandeln mit Wasser löst sich das gebildete Sulfofostannat und Sulfoantimoniat darin auf, während die verunreinigenden Metalle als Sulfide ungelöst bleiben; den Rückstand erwärmt man mit Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit dem Filtrat F_1 . Das schwefelalkalische Filtrat, das Zinn und Antimon als Alkalisulfofostannat und Alkalisulfoantimoniat enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch Zinn und Antimon als Sulfide ausfallen, die man nach den bekannten Methoden trennt; das Filtrat von Zinn- und Antimonsulfid wird auf Phosphorsäure geprüft und ist dann wertlos.

Die Entfernung der Phosphorsäure und Arsensäure. Ist in dem salpetersauren Filtrat F_1 Phosphorsäure oder Arsensäure enthalten, so fallen beim Übersättigen mit Ammoniak die Phosphate, resp. die Arseniate der Schwermetalle und Erdalkalien aus und erschweren dadurch den weiteren Analysengang. Das Filtrat F_1 muß zunächst auf die Gegenwart dieser beiden Säuren geprüft und, falls sie zugegen sind, von ihnen befreit werden.

Durch das Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure gingen alle Phosphorverbindungen in Phosphorsäure und alle Arsenverbindungen in Arsensäure über; wenn auch die ursprüngliche Substanz Verbindungen des Phosphors enthielt, so kann das Filtrat F_1 trotzdem frei von Phosphorsäure sein, denn falls Zinn zugegen, ist im Rückstand N_1 Stanniphosphat enthalten. War die ursprüngliche Substanz arsenhaltig, so findet sich stets alles Arsen als Arsensäure im Filtrat F_1 . Man prüft deshalb am besten die ursprüngliche Substanz mittels einer der bekannten Arsen-

¹⁾ Enthält die Analysesubstanz Verbindungen des Phosphors, so findet sich im Rückstand N_1 auch Stanniphosphat $\text{Sn}(\text{PO}_4)_4$; ist das Verhältnis der in der Analysesubstanz vorhandenen Mengen Zinnsäure zu Phosphorsäure kleiner als 3 zu 4, so findet sich das Zinn im Rückstand N_1 nur in der Form von Stanniphosphat vor und das Filtrat F_1 enthält noch Phosphorsäure; ist das Verhältnis größer als 3 zu 4, so ist Filtrat frei von Phosphorsäure, der Rückstand N_1 aber enthält das Zinn in Form eines Gemisches von Metazinnssäure und Stanniphosphat.

Hat man durch Vorproben Anhaltspunkte gewonnen, in einer Substanz die gleichzeitige Anwesenheit größerer Mengen von Zinn- und Antimonverbindungen eventuell neben Erdalkali- und Bleisulfat, dagegen die Abwesenheit von Silikaten, Chlorsilber und geglühten Oxyden zu vermuten, so erleichtert man sich die Arbeit wesentlich, wenn man den in Königswasser unlöslichen Anteil (der nur einen Teil der Zinn- und Antimonsäure enthält) nicht für sich untersucht, sondern die mit Königswasser behandelte Substanz, ohne zu filtrieren mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Vertreibung der Salzsäure abraucht, und in dem nach dem Aufnehmen mit verdünnter heißer Salpetersäure bleibenden Rückstand Zinn-Antimonsäure, Erdalkali- und Bleisulfat berücksichtigt.

²⁾ Statt dieses Gemisches kann man auch Schwefelalkali nehmen. Vgl. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers S. 312.

vorproben auf Arsen; man kann aber auch durch vorsichtige Anwendung der Molybdatreaktion Phosphorsäure und Arsensäure im Filtrat F_1 nebeneinander nachweisen. Man gibt vom Filtrat F_1 eine kleine Menge tropfenweise zu einer mit konzentrierter Salpetersäure übersättigten Ammonmolybdatlösung und läßt die Mischung einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen; zeigt sich kein gelber kristallinischer Niederschlag, so ist Phosphorsäure abwesend. Die klar gebliebene oder die von Ammoniummolybdänphosphat abgessene Lösung erwärmt man sodann gelinde und beobachtet, ob nach einigen Minuten ein gelber, kristallinischer Niederschlag von Ammoniummolybdänarseniat entsteht, der die Gegenwart von Arsen anzeigt.

Ist im Filtrat F_1 weder Phosphorsäure noch Arsensäure anwesend, so erwärmt man die Flüssigkeit zunächst zur Fällung etwa vorhandenen Silbers mit einem Überschuß verdünnter Salzsäure,¹⁾ wäscht das Chlorsilber mit verdünnter heißer Salpetersäure aus und geht mit dem Filtrat vom Chlorsilber F_2 direkt zur Abscheidung der Hauptgruppe N_3 durch Ammoniak und Hydroxylaminchlorid über.

Ließ sich im Filtrat F_1 nur Phosphorsäure nachweisen, so erwärmt man das salpetersaure Filtrat auf dem Wasserbade mit Zinngranalien, bis sich in einer abgessenen Probe der Flüssigkeit mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäure mehr nachweisen läßt. Das so erhaltene phosphorsäurefreie Filtrat erwärmt man zur Fällung des Silbers mit verdünnter Salzsäure und behandelt das Filtrat F_2 von Chlorsilber ebenfalls direkt mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid.

Zur Entfernung der Arsensäure stehen zwei Methoden zu Gebote. Einmal kann man die Arsensäure in Arsenrichlorid überführen und dieses aus der Lösung abdestillieren; dann kann man die Arsensäure dadurch unschädlich machen, daß man sie zu arseniger Säure reduziert. In beiden Fällen wird das salpetersaure, phosphorsäurefreie Filtrat F_1 zunächst zur Trockene gedampft.

Abdestillieren des Arsens als Arsenrichlorid. Friedheim und Michaelis²⁾ modifizierten das von E. Fischer angegebene Verfahren³⁾ zur Abdestillierung des Arsens in der Weise, daß sie zur Reduktion der Arsensäure nicht Ferrosalz, sondern Methylalkohol verwenden; Friedheim und Michaelis vermuten, daß hierbei das Arsen nicht als Trichlorid, sondern in Form von Arsenigsäure-Methylester überdestilliert.

Den durch Eindampfen des phosphorsäurefreien Filtrats F_1 erhaltenen Rückstand spült man mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure in einen Fraktionierkolben von ungefähr 250 ccm Inhalt, gibt 50 ccm Methylalkohol hinzu, beschildet die Vorlage (Fraktionierkolben von ungefähr $\frac{3}{4}$ l Inhalt) mit konzentrierter Salpetersäure und verschließt den Destillationskolben mit einem einfach durchbohrten Stopfen, der zum Einleiten von Salzsäuregas ein bis nahezu auf den Boden reichendes Glasrohr trägt. Sodann sättigt man den Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, durch Einleiten eines kräftigen Stromes von Salzsäuregas und destilliert, unter stetem

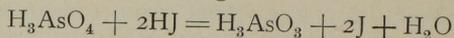
¹⁾ Man muß mit einem Überschuß von Salzsäure erwärmen, weil sich beträchtliche Mengen von Chlorsilber in Mercurinitratlösung auflösen und erst beim Kochen mit einem Überschuß von Salzsäure wieder ausfallen. Liebigs Ann. 81 (1852), 128.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 28 (1895), 1414, vgl. Claffen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, Bd. S. 128.

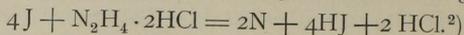
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 208 (1881), 182.

Einleiten eines langsamen Salzsäuregasstromes bis auf 5—10 ccm ab.¹⁾ Das Destillat wird auf dem Wasserbade ganz eingengt und der Rückstand als Arsensäure identifiziert. Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand wird mit Wasser herausgespült und direkt zur Fällung der Gruppe N₂ mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid behandelt.

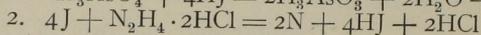
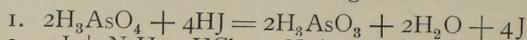
Reduktion der Arsensäure. Die Arsensäure läßt sich durch Jodwasserstoff gemäß der Gleichung:



zu arseniger Säure reduzieren; der Prozeß verläuft aber umkehrbar und ist erst dann vollständig, wenn man das während der Reaktion auftretende Jod entfernt. Hierzu eignen sich vorzüglich die Salze des Hydrazins, die auf Jod auch in saurer Lösung nach folgender Gleichung einwirken:



Der Prozeß verläuft dann in den folgenden zwei Phasen:

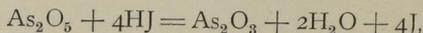


und ist ein Beispiel einer gekoppelten Reaktion.

Während durch Hydrazinsalze allein in verdünnt mineralaurer Lösung die Arsensäure nicht vollständig zu arseniger Säure reduziert werden kann,³⁾ genügt ein geringer Zusatz von Jodwasserstoffsäure, um diese Reduktion vermittels Hydrazinsalzen in wenigen Minuten vollständig auszuführen.

Im Gange der Analyse muß man zu dieser Reduktion Hydrazinchlorid verwenden, denn durch Anwendung des Sulfats würde man an dieser Stelle der Analyse die Sulfate von Baryum, Strontium, Calcium und Blei ausfällen.

Unter der Annahme, daß die gesamte Analysesubstanz aus 1 g As₂O₅ bestände, wären zur vollständigen Reduktion der Arsensäure, gemäß der Gleichung:



ca. 2¹/₂ ccm 57 proz. (rauchender) Jodwasserstoffsäure notwendig; diese Menge wird bei 1 g Analysesubstanz auch stets genügen, denn die Jodwasserstoffsäure wird ja durch das Hydrazinsalz gemäß obiger Gleichung immer wieder regeneriert.

Die zur Reduktion notwendige Menge Hydrazinsalz läßt sich nicht in dieser Weise berechnen, weil im Analysengemisch auch noch andere Substanzen vorhanden sein können, auf die das Hydrazin reduzierend einwirkt (Kupfer- und Quecksilbersalze).

Man ermittelt die notwendige Menge Hydrazinmenge deshalb am besten empirisch. Da die rauchende Jodwasserstoffsäure meistens durch freies Jod verunreinigt ist, erwärmt man sie zunächst unter allmählichem Zusatz von Hydrazinchloridlösung bis zur Entfärbung und benutzt sie

¹⁾ Die Destillation ist so lange fortzusetzen, bis man in einigen Tropfen des ablaufenden Destillats, nach dem Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure, keine Arsensäure mehr nachweisen kann.

²⁾ E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, S. 33, Heidelberg 1905. Vgl. Curtius u. Schulz, Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 539 und R. Stollé ebenda [2] 66, 332.

³⁾ E. Knoevenagel u. E. Ebler, Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 3066. Vgl. N. Tarugi, Gazz. chim. Ital. [2] 33, [171].

dann erst zur Reduktion der Arsensäure; die dabei neuerdings durch das freiwerdende Jod auftretende Braunfärbung nimmt man durch nochmaligen Zusatz von Hydrazinchlorid in der Wärme fort und wiederholt diese Operation so lange, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen farblos bleibt. Für das Gelingen der Arsensäurereduktion ist es notwendig, daß man bei Gegenwart von viel freier Salzsäure und bei großer Verdünnung arbeitet und die Lösung mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. (Auf 1 g Arsensäure ca. 250 ccm doppelt normale Salzsäure.)

Sind in einer Analysesubstanz Metalle vorhanden, die säureunlösliche Jodide bilden (Kupfer, Quecksilber, Wismut u. a. m.), so scheiden sich diese bei der Reduktion der Arsensäure ab.

Welcher der beiden soeben beschriebenen Methoden zur Entfernung der Arsensäure der Vorzug zu geben ist, hängt nach Ebler ganz von den speziellen und jeweiligen Umständen und Anforderungen ab. Die „Destillationsmethode“ ist die umständlichere, hat aber den Vorteil, in allen Fällen sicher zum Ziele zu führen; sie ist namentlich dann zu empfehlen, wenn in der zu analysierenden Substanz auch borsaure Salze¹⁾ zugegen sind, oder wenn man geringe Mengen von Arsen neben großen Mengen von Eisen zu berücksichtigen hat. In allen anderen Fällen ist die „Reduktionsmethode“ wegen ihrer Kürze und Bequemlichkeit vorzuziehen. Der für die Destillationsmethode erforderliche Mehraufwand an Zeit wird dadurch etwas kompensiert, daß man bei Anwendung dieser Methode im weiteren Verlauf der Analyse das Arsen nicht mehr zu berücksichtigen hat.

Trennung von Eisen, Blei, Wismut, Aluminium, Chrom, Quecksilber, Mangan, Zink, Cadmium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Arsen, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium, Kalium und Natrium.

Die von Phosphorsäure, Arsensäure und Silber befreite, stark saure Lösung²⁾ F_2 , welche die oben aufgezählten Metalle enthält, versetzt man mit 10 ccm Hydroxylaminchloridlösung (1 : 5), übersättigt mit konzentriertem Ammoniak und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis der Ammoniakgeruch fast vollständig verschwunden ist. Sodann filtriert man den erhaltenen Niederschlag N_3 ab und wäscht ihn mit heißem Wasser gut aus.

Der Niederschlag N_3 enthält das Aluminium als $Al(OH)_3$, das Eisen als $Fe(OH)_3$,³⁾ das Chrom als $Cr(OH)_3$,⁴⁾ das Quecksilber als metallisches Hg, das Wismut als $Bi(OH)_3$ und das Blei als $Pb(OH)_2$.

Im Filtrat F_3 befinden sich Kupfer als farbloses, komplexes Kuproammoniumchlorid, Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium, Zink und

¹⁾ Die Anwesenheit von Boraten stört den Analysengang in eben derselben Weise wie die Anwesenheit von Phosphaten; indem beim Übersättigen mit Ammoniak die schwer- oder zum Teil unlöslichen Borate der Schwermetalle und Erdalkalien ausfallen. Bei der Destillation mit Methylalkohol im trockenen Salzsäuregasstrom verflüchtigt sich auch die Borsäure als Borsäuremethylester.

²⁾ Falls man die Arsensäure mit Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid reduzierte, und wenn gleichzeitig Schwermetalle in der zu analysierenden Substanz zugegen sind, so ist die Lösung durch deren Jodide getrübt; man versetzt ohne Rücksicht auf diesen Niederschlag mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid.

³⁾ Jannasch u. Rühl, Journ. prakt. Chem. [2] 72 (1905), I u. f.

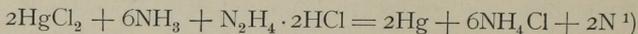
⁴⁾ Jannasch u. Cohen, Journ. prakt. Chem. [2] 72 (1905), 14 u. f.

Magnesium als komplexe Ammoniakverbindungen, eventuell Arsen als Ammoniumarsenit, Barium, Strontium, Calcium, Kalium und Natrium als Chloride und außerdem das überschüssige Ammoniumchlorid, eventuell auch Ammoniumjodid neben Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen.

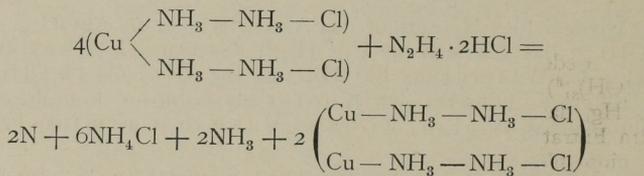
Der Zusatz von Hydroxylaminchlorid ist vor allem notwendig zur vollständigen Fällung des Eisens und zur Reduktion des Mangans. Denn sowohl aus Lösungen von Ferro- als auch Ferrisalzen fällt durch Zusatz von Ammoniak und Hydroxylaminchlorid alles Eisen in Form eines hochroten, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlages aus. Ohne den Zusatz des Hydroxylaminchlorids würde das Eisen aus Ferrisalzen nur unvollständig durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes ausfallen.

Aus Manganosalzlösungen fällt durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen zunächst nichts aus; aber bei Luftzutritt trübt sich die ammoniakalische Lösung, und nach kurzer Zeit scheiden sich durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes braune Flocken von Manganhydroxyd aus, beim Filtrieren einer ammoniakalischen Manganosalzlösung erfolgt wegen des vollkommenen Luftzutritts die Abscheidung des Manganhydroxyds noch rascher, wird aber andererseits nie vollständig. Aus diesen Gründen sind alle Trennungsmethoden, die auf der Löslichkeit des Manganhydroxyds in Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen beruhen, als ungenau zu verwerfen. Gibt man aber zu einer Manganosalzlösung einen Überschuß eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes, so fällt nach dem Übersättigen mit Ammoniak auch beim stundenlangen Stehen an der Luft keine Spur Mangan aus, denn die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze verhindern die Oxydation der Manganosalze durch den Luftsauerstoff.

Falls man zur Zerstörung der Arsensäure die beschriebene „Reduktionsmethode“ mittels Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid anwandte, wird in der ammoniakalischen Lösung die Reduktion des Quecksilbers zu Metall und die Überführung des blauen Kupriammonkomplexes in den farblosen Kuproammonkomplex durch das bei der Arsensäure-reduktion im Überschuß zugesetzte Hydrazinchlorid bewirkt. Hydrazinsalze reagieren in ammoniakalischer Lösung mit Mercurisalzen nach der Gleichung:



und mit Kupriammonsalzen nach der Gleichung:



Behandlung des Niederschlages N_3 . Der mit heißem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag N_3 wird in konzentrierter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst,²⁾ sodann die Lösung mit konzentriertem Ammo-

¹⁾ E. Ebler, Zeitschr. anorg. Chem. 47 (1905), 380.

²⁾ Es ist wesentlich, daß man den Niederschlag N_3 in einem Überschuß von heißer Salpetersäure auflöst, damit sich das im Niederschlag befindende Quecksilber zu Mercurinitrat auflöst.

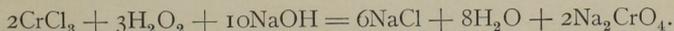
niak übersättigt, der entstandene Niederschlag nach Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag N_4 enthält das Eisen, Blei, Wismut, Aluminium und Chrom als Hydroxyde; im Filtrat F_4 befindet sich das Quecksilber als komplexes Mercuriammoniumnitrat.

Das Filtrat F_4 erwärmt man mit ca. 5 ccm Hydroxylaminchloridlösung (1:5) ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, wodurch das Quecksilber in metallischem Zustand abgeschieden wird. Man filtriert den feinverteilten Niederschlag nach dem Absitzen auf einem gehärteten oder doppelten Filter ab und weist in dem ausgewaschenen Niederschlag das Quecksilber durch die bekannten Reaktionen nach.

Der Niederschlag N_4 wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst und diese Lösung unter Erneuerung des verdampfenden Wassers mehrere Male auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung der freien Säure zur Trockene eingedampft. Zuletzt wird der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen abfiltriert, und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand N_5 enthält das Wismut als in Wasser unlösliches Oxychlorid (BiOCl) im Filtrat F_5 sind die Chloride von Blei, Eisen, Aluminium und Chrom. Das soeben beschriebene Eindampfen der Chloridlösung hat zur Vermeidung von Überhitzung auf dem Wasserbade zu geschehen, weil die anderen Metalle, zumal das Eisen, Neigung zeigen, in unlösliche basische Chloride überzugehen. Das Auswaschen des Wismutniederschlags muß mit heißem Wasser erfolgen, um etwa vorhandenes Chlorblei zu lösen; ferner ist das Auswaschen so lange fortzusetzen, bis das abtropfende Washwasser mit Schwefelammonium keine Trübung mehr gibt.

Zu dem Filtrat F_5 gibt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, wodurch das Blei als Bleisulfat abgeschieden wird (N_6). Nach kurzem Stehen filtriert man den Niederschlag ab und weist darin das Blei durch die bekannten Reaktionen nach.

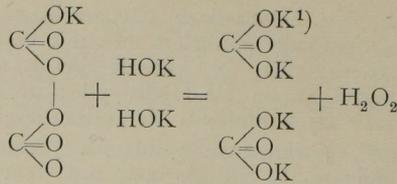
Das schwefelsaure Filtrat F_6 von Bleisulfat gießt man in ein Gemenge von 20 ccm ca. 20prozentiger Natronlauge¹⁾ und 20 ccm 3—4prozentigen Wasserstoffsuperoxyds und erwärmt die Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Das Eisen fällt als Ferrihydroxyd aus (N_7); das Aluminium geht als Natriumaluminat, $\text{Al}(\text{ONa})_3$, und das Chrom unter dem oxydierenden Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds als Natriumchromat, Na_2CrO_4 , in Lösung F_7 :



An Stelle des sich beim längeren Aufbewahren leicht zersetzenden und dadurch unbrauchbar werdenden Wasserstoffsuperoxyds kann man zweckmäßig die jetzt im Handel in genügend reinem Zustande erhältlichen Percarbonate²⁾ anwenden, die vor dem Wasserstoffsuperoxyd auch den Vorzug größerer Billigkeit haben. Kaliumpercarbonat setzt sich mit verdünnter Kalilauge, schon bei -2° , nach folgender Gleichung in Kaliumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd um:

¹⁾ Hat man zur Fällung des Bleisulfats einen unnötig großen Überschuß von Schwefelsäure angewandt, so muß man auch hier eine entsprechend größere Menge Natronlauge anwenden. Unter allen Umständen muß das Filtrat F_7 stark alkalisch sein.

²⁾ E. J. Constan u. A. v. Hansen, Zeitschr. f. Elektrochem. 3 (1896), 137, 445.



Danach würde 1 g Wasserstoffsperoxyd ungefähr 6 g Kaliumpercarbonat entsprechen. Mit Rücksicht darauf, daß sich ein Teil des in alkalischer Lösung entstehenden Wasserstoffsperoxyds in Wasser und Sauerstoff zersetzt und das Kaliumpercarbonat wohl nie frei von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat ist, wendet man zweckmäßig 7—10 g Kaliumpercarbonat an; (berechnet für 1 g Analysesubstanz unter der Annahme, daß diese aus reinem Chrom bestünde). Die Hälfte des Kaliumpercarbonats löst man zweckmäßig in 40 ccm gekühlter 10prozentiger Natronlauge auf, nimmt die Fällung vor und gibt den Rest des Percarbonats in ca. 10 ccm kaltem Wasser gelöst zu und erwärmt ca. $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad.

Das Eisenhydroxyd N_7 wird abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen und in dem Niederschlag das Eisen durch die bekannten Reaktionen identifiziert.

Ist das Filtrat von Eisen (F_7) gelb gefärbt, so sind größere Mengen von Chrom vorhanden. Man kocht das Filtrat F_7 so lange mit Ammoniumchlorid, bis der Geruch nach Ammoniak, auch bei neuerlichem Zusatz von Chlorammonium, nicht mehr auftritt. Dadurch fällt das Aluminium als Aluminiumhydroxyd aus (N_8), wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Herstellung von Thenards Blau als Aluminium identifiziert.

Das Filtrat von Aluminiumhydroxyd F_8 , welches jetzt nur noch das Chrom als Natriumchromat enthält, wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuert und diese Lösung mit Hydroxylaminchlorid gekocht. Unter stürmischer Gasentwicklung wird hierdurch die Chromsäure zu Chromsalz reduziert. Nach erfolgter Reduktion hat die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen; dann wird aus ihr das Chrom durch Ammoniak in der Siedehitze gefällt.

Behandlung des Filtrats F_3 . Trennung von Kupfer, Mangan, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Arsen, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium.

Das Filtrat F_3 enthält das Kupfer als farbloses, komplexes Kuproammonsalz; sollte das Filtrat durch den Einfluß des Luftsauerstoffs bläulich geworden sein, so genügt gelindes Erwärmen mit einigen Tropfen Hydroxylamin- oder Hydrazinchloridlösung, um die blaue Färbung wieder zu entfernen. Säuert man die farblose ammoniakalische Lösung an, so entsteht Kuprosalz, und aus dessen Lösung kann man mit Jodammonium oder Rhodanammonium direkt das Kupfer quantitativ als Jodür resp. Rhodanür ausfällen; man hat dabei nicht nötig, noch ein Reduktionsmittel, z. B. schweflige Säure, zuzugeben. Hat man die Arsensäure nach der beschriebenen Methode mittels Jodwasserstoffsäure und Hydra-

¹⁾ E. P. Treadwell, Chem. Zeitg. 25 (1901), 1008.

zinchlorid reduziert, so befindet sich schon Jodammonium im Filtrat F_3 und man hat zur Ausfällung des Kupfers das Filtrat F_3 nur mit verdünnter Salzsäure anzusäuern, worauf sofort alles Kupfer als meist etwas rosa gefärbtes Kuprojodid ausfällt. Hat man das Arsen nach der auf S. 51 beschriebenen Methode abdestilliert, so muß man nach dem Ansäuern des Filtrats F_3 mit verdünnter Salzsäure zur Fällung des Kupfers einen Überschuß von Jodammonium oder Rhodanammonium zugeben. Die Fällung von Kuprojodid resp. Kuprorhodanid erwärmt man solange auf dem Wasserbade, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat; nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Im ausgewaschenen Niederschlag N_9 weist man nach dem Lösen in konzentrierter Salpetersäure durch die bekannten Reaktionen das Kupfer nach. Ist das Filtrat vom Kupfer F_9 durch freies Jod etwas gelblich gefärbt, so genügt gelindes Erwärmen mit etwas Hydrazinchloridlösung, um das frei gewordene Jod zu reduzieren. Sodann macht man die salzsaure Lösung mit konzentriertem Ammoniak ammoniakalisch, wobei kein Niederschlag entstehen soll, versetzt die siedende Lösung mit einem geringen Überschuß von heißem Schwefelammonium und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis sich der Niederschlag in filtrierbarem Zustande abgesetzt hat.¹⁾

Der Niederschlag N_{10} enthält die Sulfide von Mangan, Cadmium, Nickel, Kobalt und Zink; im Filtrat F_{10} befinden sich Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium als Chloride; hat man die Arsensäure nach der auf S. 52 beschriebenen Methode zu arseniger Säure reduziert, so ist im Filtrat F_{10} auch Arsen als Ammoniumsulfarsenit, $As(SNH_4)_3$ ²⁾ zu berücksichtigen.

Der ausgewaschene Niederschlag N_{10} wird in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure, eventuell unter nachträglichem Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure gelöst. Der Überschuß an zugesetzter Salpetersäure wird auf dem Wasserbade möglichst weggedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung in ein Gemenge von 20 ccm 20proz. Natronlauge und 20 ccm 3—4proz. Wasserstoffsperoxyds eingetropft. Die Fällung wird sodann ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen.

Mit noch mehr Vorteil als bei der auf S. 55 beschriebenen Fällung des Niederschlages N_7 läßt sich auch hier an Stelle des Wasserstoffsperoxyds das Kaliumpercarbonat verwenden. Man löst zu dem Zweck ca. 6 g Kaliumpercarbonat in 40 ccm 10proz. abgekühlter Natronlauge und läßt in diese Mischung die von überschüssiger Säure möglichst befreite Lösung des Niederschlages N_{10} einfließen.

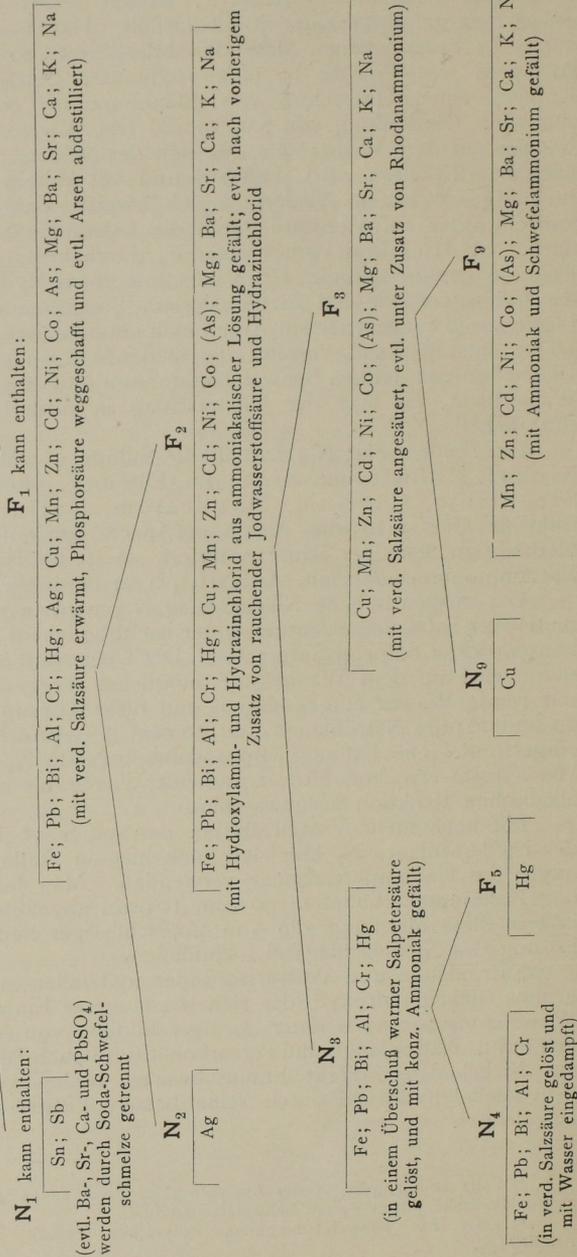
Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd fallen aus Nickelosalzen apfelgrünes Nickelhydroxyd, das sich bei längerer Einwirkung konzentrierter Wasserstoffsperoxyds unter geringer Bildung von Nickelhydroxyd bräunlich färbt. Natronlauge und Percarbonat (und auch Persulfat) fallen dagegen aus Nickelosalzen direkt braunschwarzes Nickelhydroxyd, das sich vor dem Nickelhydroxyd durch seine bessere Filtrier- und Auswaschbarkeit auszeichnet.

¹⁾ Falls kein Kupfer in der Analysensubstanz vorhanden ist, versetzt man direkt das ammoniakalische Filtrat F_3 mit Schwefelammonium.

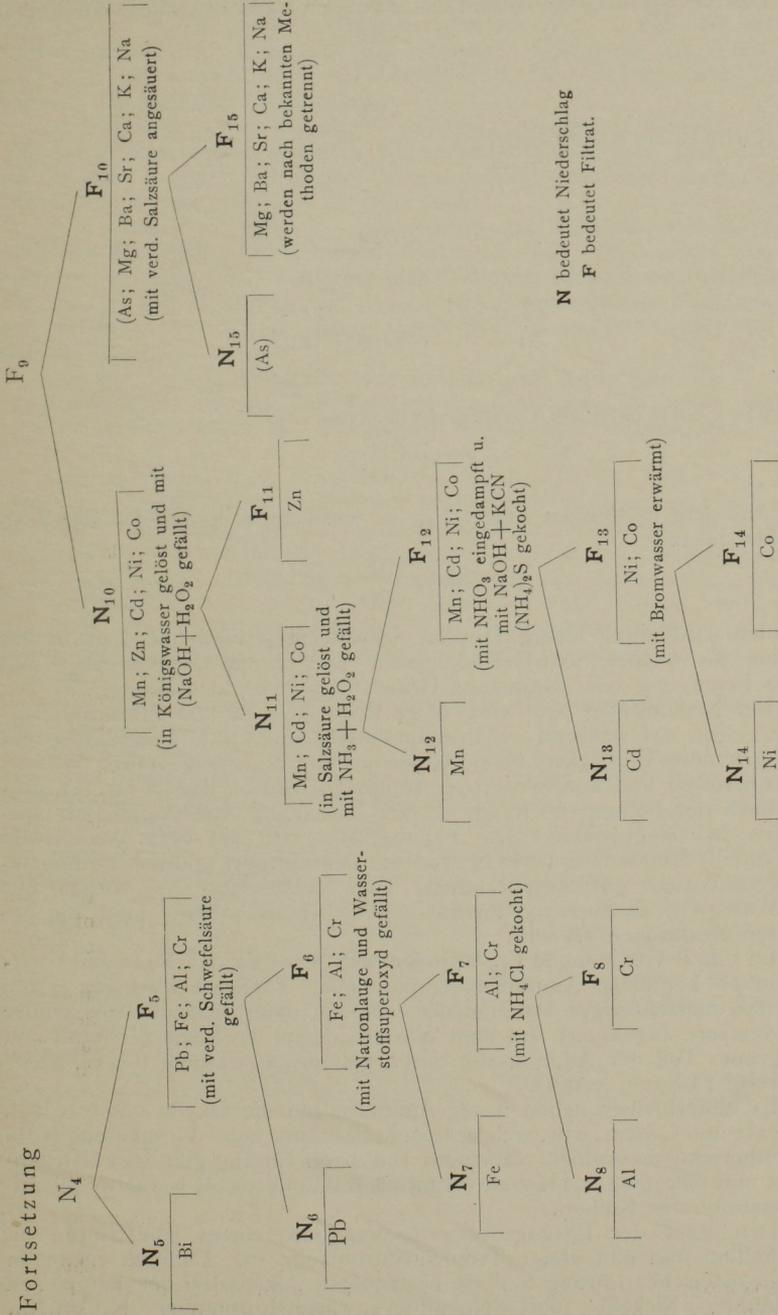
²⁾ Falls das Schwefelammonium Polysulfide enthält als Ammoniumsulfarseniat $AsS(SNH_4)_3$.

Tabellarische Übersicht zum Analysengang

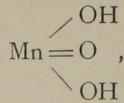
nach der Methode von Ebler.
 Abrauchen der Analysenprobe mit konz. Salpetersäure.



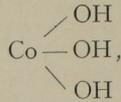
Fortsetzung



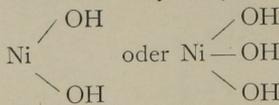
Der Niederschlag N_{11} enthält das Mangan als Mangansuperoxydhydrat



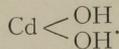
das Kobalt als Kobalthydroxid



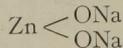
das Nickel als Nickelo oder Nickelhydroxyd



und das Cadmium als Cadmiumhydroxyd



Aus dem alkalischen Filtrat F_{11} , in welchem sich nur das Zink als Natriumzinkat



befindet, wird durch einige Tropfen Schwefelammonium das Zink in der Wärme als weißes Schwefelzink gefällt und durch Oxydbeschlag und durch Erzeugung von „Rinmanns Grün“ als solches identifiziert.

Der Niederschlag N_{11} wird unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure gelöst, das während der Lösung entstandene Chlor weggekocht und die stark saure Flüssigkeit in ein Gemenge von 20 ccm 3—4 proz. Wasserstoffsuperoxyd und konzentriertem Ammoniak (soviel, daß in der Flüssigkeit nach der Fällung noch ein starker Überschuß von Ammoniak vorhanden ist) eingegossen. Die Fällung N_{12} wird auf dem Wasserbade ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang bedeckt erwärmt, dann filtriert und mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag N_{12} enthält nur das Mangan als Superoxydhydrat und wird als solches durch die bekannten Reaktionen erkannt.

Im Filtrat von Mangan F_{12} befinden sich Nickel, Kobalt und Cadmium als komplexe Ammoniakverbindungen. Zunächst wird der größte Teil des überschüssigen Ammoniaks verkocht, dann wird mit rauchender Salpetersäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft und der größte Teil der Ammonsalze durch gelindes Erwärmen (bis ca. 250°) auf freier Flamme zerstört.

Es hinterbleiben neben wenig Ammonsalzen die Oxyde von Nickel, Kobalt und Cadmium, welche man in Salzsäure unter Vermeidung jedes Säureüberschusses auflöst. Zu einem Teil dieser Lösung gibt man Natriumacetat und fällt dann das Kobalt vermittels Kaliumnitrit als hexanitrokobaltwasserstoffsäures Kalium.

Den Rest der Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Cyankalium und gibt einige Tropfen Natronlauge zu. Dadurch entstehen die in alkalischer Lösung äußerst beständigen Alkalisalze der komplexen Cadmium-, Nickel- und Kobaltocyanwasserstoffsäuren: $K_2Cd(CN)_4$,

$K_2Ni(CN)_4$ und $K_4CO(CN)_6$. Von diesen drei Salzen ist durch Schwefelwasserstoff nur das Cadmiumsalz zersetzlich; gibt man also in gelinder Wärme Schwefelammonium zu, so fällt das Cadmium vollständig als Sulfid aus (N_{13}) und wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Oxydschlag als Cadmium identifiziert.

Im Filtrat F_{13} vom Cadmium oxydiert man durch Kochen an der Luft das Kaliumkobaltocyanid zu Kaliumkobaltcyanid und fällt dann in der üblichen Weise durch Brom und Natronlauge das Nickel als schwarzes Nickelhydroxid aus (N_{14}).

Wenn man das Filtrat F_{14} vom Nickel mit konzentrierter Schwefelsäure zur Trockene raucht, hinterbleibt das Kobalt, als Kobaltsulfat, gemengt mit Alkalisulfat. Nach dem Aufnehmen des Abrauchrückstandes mit Wasser fällt man aus der Lösung das Kobalt mit Natronlauge aus und weist in dem Niederschlage das Kobalt durch die bekannten Reaktionen nach.

Für die meisten Anforderungen wird es jedoch genügen, die Lösung, wie beschrieben, vor der Abscheidung des Cadmiums zu teilen und in einer besonderen Probe das Kobalt mit Kaliumnitrit abzuscheiden.

Behandlung des Filtrats F_{10} . Hat man im Filtrat F_{10} kein Arsen zu berücksichtigen, so säuert man es mit konzentrierter Salzsäure an, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und verdampft die Lösung unter Zusatz von rauchender Salpetersäure zur Trockene. Den Rückstand glüht man bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammonsalze, nimmt das Glühprodukt mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure auf, filtriert von geringen Verunreinigungen ab und trennt im klaren Filtrat die Erdalkalien und Alkalien nach einer der bekannten Methoden.

Das Ammonium wird, wie üblich in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz nachgewiesen.

Hat man dagegen im Filter F_{10} Arsen zu berücksichtigen, so säuert man mit verdünnter Salzsäure an, kocht kurz auf und filtriert den aus Schwefel und Arsensulfid bestehenden Niederschlag N_{15} ab. Das salzsaure Filtrat F_{15} enthält die Chloride der Erdalkalien und Alkalien neben viel Ammonsalzen, Hydroxylamin-, Hydrazinsalzen und Jodiden. Man verdampft das Filtrat bei Gegenwart von viel überschüssiger rauchender Salpetersäure¹⁾ zur Trockene und verfährt mit dem Rückstand wie oben.

Der Niederschlag N_{15} wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Überführung in das charakteristische Ammoniummagnesiumarseniat (durch Fällung der Lösung mit Magnesiummischung) als Arsensäure identifiziert.

¹⁾ Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze lassen sich durch Abrauchen mit konzentrierter noch besser mit rauchender Salpetersäure rasch und sauber verflüchtigen.