

Analysenprobe.

+ (NH ₄) ₂ S			
Niederschlag, 3 u. 4 (mit schwacher HCl in der Kälte)		Lösung: 1, 2 u. 5 (mit HCl)	
Niederschlag: 4 + Ni + Co	Lösung: 3 ohne (Ni + Co) u. Phosphate	Niederschlag: 5	Lösung: 1 u. 2

Dabei bedeutet:

- 1 K; Na.
- 2 Ba; Sr; Ca; Mg.
- 3 Al; Cr; Fe; Zn; Mn.
- 4 Ag; Hg; Pb; Cu; Cd; Ni; Co; Bi; und Phosphate der Gruppe 2.
- 5 As; Sb; Sn; Au; Pt.

Nachdem aus der Probenlösung vorher eventuell noch durch Salzsäure, Ag, Hg, Pb gefällt worden sind, wird sie mit einem Überschuss an gelbem Schwefelammonium versetzt. Cu löst sich, nach den Erfahrungen von Rawitsch, nicht wenn (NH₄)₂Sx im Überschusse unter Erwärmen hinzugefügt wird, und wenn der Niederschlag am besten durch Dekantation mit Ammoniumacetat gewaschen wird. Die weitere Trennung geschieht wie üblich und die Gruppe IV und Ni, Co wird abweichend behandelt. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, wobei HgS zurückbleibt; dann wird die Salpetersäure entfernt, die Lösung verdünnt und das Bi durch Chlorammoniumals BiOCl gefällt; darauf Pb mit Schwefelsäure. Die Lösung wird dann neutralisiert mit Natriumthiosulfat und drei Tropfen Salzsäure versetzt und gekocht. CuS und CdS sind im Niederschlag, Ni und Co in der Lösung.

Die Nachteile des Verfahrens von Rawitsch sind von Ebler¹⁾ ganz zutreffend geschildert worden. Rawitsch übernimmt zur Scheidung der Hauptgruppen gerade die beiden größten Ungenauigkeiten des üblichen Trennungsverfahrens. Das ist die Extraktion der Sulfide des Zinns, Arsens, Antimons, Golds und Platins mit gelbem Schwefelammonium²⁾ und die Behandlung des Sulfidgemenges der übrigen Metalle mit verdünnter kalter Salzsäure zwecks Herauslösung der Sulfide von Mangan, Zink und Eisen und der Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Beide Extraktionen, besonders die erstere, verlaufen erfahrungsgemäß höchst unvollkommen.³⁾

e) Natriumsulfidmethode nach Vortmann.

(1908.)⁴⁾

Dieser Gang beruht wie der Schwefelwasserstoffgang auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfide gegen Schwefelalkalien einerseits und gegen verdünnte Säuren andererseits. Wir finden in demselben fast dieselbe Gruppeneinteilung wie beim Schwefelwasserstoffgang, nur hat eine Verschiebung der Gruppen stattgefunden.

Vortmann schildert die Vorteile des Verfahrens wie folgt.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, 63.

²⁾ Vgl. E. Knoevenagel u. E. Ebler, Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 3056.

³⁾ Vgl. E. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers S. 217.

⁴⁾ Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff von Dr. Georg Vortmann o. ö. Professor der analytischen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien, Franz Deuticke 1908.

1. Es ist kein Schwefelwasserstoffapparat notwendig.
2. Es wird kein Schwefelammon angewandt; die Atmosphäre im Arbeitssaal ist daher reiner als bei Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammon.¹⁾
3. Die Arbeiten können fast alle auf dem Arbeitsplatze ausgeführt werden, nur das Abdampfen von Lösungen geschieht unter dem Abzuge.
4. Die Ausführung einer qualitativen chemischen Analyse läßt sich in kürzerer Zeit vornehmen als nach dem sonst üblichen Verfahren.
5. Die Anwesenheit organischer Substanzen, wie Wein-, Zitronen-, Oxalsäure, Zucker, Glycerin u. a. stört nicht, da dieselben die Fällung von Metallen als Sulfide nicht beeinträchtigen und gleich anfangs in die sulfalkalische Lösung übergehen und so entfernt werden; nur die Prüfung auf Aluminium erleidet eine kleine Abänderung.
6. Die Prüfung auf Wolfram, Molybdän und Vanadin macht keine Schwierigkeiten, während beim Schwefelwasserstoffverfahren Wolfram und Vanadin überhaupt nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.
7. Die Änderung, welche dieser Gang bezüglich der Gruppeneinteilung erfährt, ist unwesentlich.

Der Gang soll nach Vortmann den Anfänger bei der Aufsuchung der häufiger vorkommenden Elemente (Ionen) in Gemengen im wesentlichen leiten; hat der Anfänger auf diese Weise arbeiten gelernt, so wird er imstande sein, in besonderen Fällen den allgemeinen Gang abzuändern und zu ergänzen.

Bei qualitativen Analysen kann man, wie Vortmann mit Recht hervorhebt, nicht blind nach einer bestimmten Vorschrift arbeiten, sondern man muß stets alle Vorgänge genau beobachten und kombinieren und man muß häufig vom normalen Gange in geringem Maße abweichen.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Die salpetersaure oder salzsaure durch Erwärmen mit Kaliumchlorat oder durch Zusatz von Bromwasser oxydierte²⁾ Lösung versetzt man mit festem Natriumcarbonat, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt,³⁾ macht mit einigen Kubikzentimetern Natronlauge stark alkalisch und erwärmt. Man prüft die Dämpfe mit feuchtem rotem Lackmuspapier sowie durch den Geruch auf Ammoniak.⁴⁾

Man setzt nun eine Lösung von Natriumsulfid (Dichte 1,07, frei von Sulfaten) im Überschuß zu und erwärmt einige Minuten ohne bis zum Kochen zu erhitzen und filtriert sodann ab.

¹⁾ Trotzdem das von Vortmann geleitete analytische Laboratorium an der technischen Hochschule in Wien 120 Arbeitspläne besitzt und durchschnittlich 60—70 Praktikanten mit qualitativen Analysen beschäftigt waren, merkte man im Hause die Existenz des Laboratoriums fast gar nicht und niemals wurden von seiten anderer im Hause untergebrachter Lehrkanzeln Klagen laut.

²⁾ Die Oxydation ist notwendig, um Arsen, Antimon und Zinn in die höchsten Oxydationsstufen überzuführen, da sonst bei Zusatz von Chlorammonium zur sulfalkalischen Lösung Arsen und Antimon als Trisulfide ausfallen können. Auch das Quecksilber muß vollkommen als Oxydsalz zugegen sein.

³⁾ Nach persönlichen Mitteilungen der Herrn Prof. Dr. Vortmann ist damit ein Überschuß von kohlensaurem Natrium gemeint, wodurch die alkalischen Erden als Carbonate gefällt werden.

⁴⁾ Ist Ammoniak zugegen, so ist es gut, dasselbe durch Kochen der mit Natriumcarbonat und etwas Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit zum größten Teil zu verjagen.

Ist das Filtrat braun gefärbt, so ist Nickel zugegen.

Den auf dem Filter verbleibenden Niederschlag wäscht man mit verdünnter Schwefelnatriumlösung aus; ist Nickel zugegen, so setzt man der Schwefelnatriumlösung noch Natriumsulfid hinzu, wodurch es möglich wird, das Nickelsulfid vollständig in das Filtrat überzuführen. Die Waschflüssigkeit lasse man nicht zum Hauptfiltrat fließen.¹⁾

I. Niederschlag Der in Schwefelnatrium unlösliche Niederschlag I wird mit stark verdünnter Salzsäure (1:20), die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist,²⁾ in der Kälte übergossen.

a) In Lösung gehen:

Ur, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, eventuell PO_4 , Ni und Spuren von Co.

War die Säure nicht mit H_2S gesättigt, so kann auch etwas Cd in Lösung gehen.

(Untersuchung der Lösung siehe unter A S. 31.)

b) Unlöslich bleiben die Sulfide von:

Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni, Spuren Hg, eventuell Spuren von Cr_2O_3 .

(Untersuchung des Niederschlages siehe unter B S. 32.)

II. Filtrat. Das Filtrat kann enthalten:

Hg, As, Sb, Sn, Al, und, wenn braun auch: Ni, ferner von weniger häufigen Elementen Mo, Wo, V, Au, Pt.

Das Filtrat ist bisweilen durch Spuren von Eisen grün gefärbt, das FeS scheidet sich beim Erwärmen nach verdünnter Flüssigkeit leicht ab.

Man versetzt das Filtrat mit festem Salmiak, von dem man bei Anwesenheit von Nickel mehr nimmt als sonst und erwärmt gelinde.³⁾

¹⁾ Bei Anwesenheit von Nickel ist das sulfoalkalische Filtrat nicht immer braun; sind Eisen, Zink, Uran usw. zugegen, so ist das Filtrat auch bei einem großen Überschuß von Natriumsulfid nur gelblich gefärbt, während, wenn nur Nickel oder Nickel und Kobalt vorhanden sind, das Filtrat kaffeebraun gefärbt ist. Was die Menge der anzuwendenden Natriumsulfidlösung anbetrifft, so nehme man bei einem Volumen der Lösung von etwa 50 cm^3 (von 1 bis 2 g ursprünglicher Substanz herrührend) auch etwa dasselbe Volumen Natriumsulfidlösung.

²⁾ Man trägt in 100 cm^3 der verdünnten Salzsäure (1:20) 10 cm^3 der Natriumsulfidlösung ein, indem man letztere mittels einer Pipette am Boden des Gefäßes langsam einfließen läßt. Man läßt die Säure etwa 5 Minuten mit dem Niederschlag in Berührung. Man kann auch stärkere Säure (1:10) anwenden, doch ist dann zu befürchten, daß Sulfide des Bleies, Kobalts, Nickels und Cadmiums in erheblicher Menge in Lösung gehen.

Man kann auch so verfahren, daß man den Niederschlag mit etwa 50 bis 80 cm^3 einer 8proz. Essigsäure, welcher man etwa 3 g Natriumacetat und 10 cm^3 Natriumsulfidlösung zugesetzt hat auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt und dann filtriert.

a) Das Filtrat enthält Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan und Chrom, eventuell Spuren von Eisen. War Phosphorsäure zugegen, so ist diese ganz oder teilweise auch in diesem Filtrat vorhanden. Zur Auffindung dieses Körpers verfährt man wie A (Seite 31) angegeben.

b) Der in Essigsäure unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure (5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure auf 100 cm^3 verdünnt und mit 10 cm^3 Natriumsulfidlösung versetzt) etwa 5 Minuten in der Kälte digeriert und dann filtriert: das Filtrat enthält Uran (Phosphorsäure), Chrom, Eisen, Zink, wenig Kobalt, Reste von Mangan; der in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Rückstand enthält Kobalt, Nickel, Cadmium, Kupfer, Wismut, Blei, Silber.

Filtrat und Niederschlag werden wie in A (Seite 31) beziehungsweise B (Seite 32) weiter untersucht.

³⁾ Ist das Filtrat durch Nickelsulfid stark braun gefärbt und wird es auf Zusatz von Chlorammonium nicht wesentlich heller, so setze man etwas frisch gefälltes Zinksulfid (durch Fällung einer ammoniakalischen Zinksulfatlösung mit Natriumsulfid erhalten) zu und berücksichtige später bei der Prüfung auf Aluminium (C Seite 33) die Anwesenheit des Zinks. Das in Lösung befindliche beziehungsweise kolloidale Nickelsulfid wird durch das Zinksulfid niedergeschlagen.

a) Ein Niederschlag kann enthalten: HgS , NiS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Spuren von FeS . (Siehe C S. 33.)

b) Das Filtrat von a) kann enthalten: Sb , As , Sn und die weniger häufigen Elemente. (Siehe D S. 33.)

A. Untersuchung der Lösung Ia. Man verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, läßt erkalten, setzt einen Überschuß von festem Natriumcarbonat, dann Brom zu und erwärmt.

In Lösung gehen: Cr , Ur (Mn).

Ist die Lösung gelb gefärbt, so deutet die sauf Anwesenheit von Chrom .

Bei Anwesenheit von Mangan erhält man oft eine rote Lösung von Permanganat; man setzt einige Tropfen von Alkohol zu und erwärmt, wodurch das Permanganat zerstört wird und das Mangan als MnO_2 sich abscheidet.

Zur Prüfung auf Chrom säuert man die Lösung mit Essigsäure an und prüft mit Bleiacetat.

Zur Prüfung auf Uran säuert man die Lösung mit Essigsäure an und prüft mit Ferrocyankalium.

Oder man säuert mit Salzsäure an, kocht auf zur Versagung der Kohlensäure und fällt das Uran mit Ammoniak, filtriert vom Uranat ab und prüft das Filtrat auf Chrom durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bleiacetat.

Ungelöst bleiben: Mn , Fe , Zn , Ba , Sr , Ca , Mg , PO_4 .

Man löst eine Probe des Niederschlages in Salpetersäure und prüft mit Ammonmolybdat auf Phosphorsäure.¹⁾

Den ganzen Rest des Niederschlages löst man in möglichst wenig verdünnter Salzsäure.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure prüft man eine Probe der Lösung mit Ferrocyankalium auf Eisen und gleichgültig, ob solches vorhanden ist oder nicht, setzt man der Lösung Eisenchlorid zu (bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, einen braunen Niederschlag gibt), neutralisiert nahezu mit Natriumcarbonat, setzt einige Gramm Natriumacetat zu, verdünnt mit Wasser und erhitzt einige Minuten zum Kochen. Die Phosphorsäure wird hierbei mit dem basischen Eisenacetat ausgefällt.²⁾

Bei Abwesenheit von Phosphorsäure neutralisiert man die Lösung mit Natriumcarbonat, setzt Natriumacetat hinzu und kocht, wodurch das Eisen als basisches Acetat gefällt wird. Man filtriert ab, setzt zum Filtrat Bromwasser dann Ammoniak und erwärmt; ein brauner Niederschlag zeigt Mangan an. Das Filtrat fällt man mit Ammoniumcarbonat.

a) Niederschlag = Barium, Strontium, Calcium als Carbonate.

b) Filtrat = Zink, Magnesia (Co , Ni = Spuren).

a) Den Niederschlag löst man in Essigsäure und prüft mit Kaliumbichromat auf Baryum: Das Filtrat von Baryumchromat macht man mit Ammoniak alkalisch und erhitzt zum Kochen. Ein Niederschlag zeigt Strontium an. Oder: die essigsäure Lösung

¹⁾ Enthält die Probe Arsen, so ist der durch Ammonmolybdat erzeugte Niederschlag noch weiter zu untersuchen, da Verbindungen der alkalischen Erden mit Arsensäure möglicherweise durch Natriumcarbonat und Natriumsulfid nicht vollständig zerlegt worden sein könnten.

²⁾ Die Ausscheidung der Phosphorsäure kann auch durch Zinn aus salpetersaurer Lösung geschehen.

des Niederschlages prüft man mit Kieselfluorwasserstoffsäure auf Barium. Das Filtrat von Kieselfluorbarium prüft man mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol auf Strontium und das Filtrat von SrSO_4 mit Ammonoxalat auf Calcium (eventuell setzt man erst Natriumacetat, dann Ammonoxalat zu).

β) Das Filtrat versetzt man mit Schwefelnatrium; ein Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Zink an¹⁾; es wird abfiltriert und das Filtrat mit Natriumphosphat auf Magnesium geprüft.

Die Trennung des Eisens und Mangans von den alkalischen Erden und vom Zink kann bei Abwesenheit von Phosphorsäure auch auf folgende Weise vorgenommen werden:

A. Man setzt der Lösung Brom, dann Ammoniak zu und erwärmt:

a) Niederschlag braun, enthält Eisenoxyd und Mangansuperoxyd;

b) Lösung enthält Zink, Ba, Sr, Ca, Mg.

B. Oder man fällt mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, das Fe, Mn, Zn, und trennt durch Filtration vom Ba, Sr, Ca, Mg.

Der Niederschlag von FeS , MnS , ZnS , wird nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Natriumacetat erwärmt; die Lösung enthält das Mangan, der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, gekocht, mit etwas Bromwasser oxydiert und das Eisen vom Zink durch Fällung mit Ammoniak oder Natronlauge getrennt.

B. Untersuchung des Niederschlages von Ib. Man kocht den Niederschlag mit Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser und filtriert:

a) Das Ungelöste kann außer Schwefel eventuell noch enthalten: geringe Mengen Quecksilbersulfid oder weißes Doppelsalz ($2\text{HgS} \cdot \text{HgN}_2\text{O}_6$), Bleisulfat, eventuell Silbersulfid.

Man digeriert ihn mit Ammonacetat, filtriert und prüft das Filtrat mit Kaliumbichromat auf Blei, den Rest erwärmt man mit wenig Königswasser, verdünnt mit Wasser und filtriert; das Filtrat wird mit Zinnchlorür auf Quecksilber geprüft.

Den unlöslichen Rückstand prüft man auf trockenem Wege auf Silber (oder man digeriert ihn mit Ammoniak und prüft die Lösung auf Chlorsilber).

b) Die Lösung prüft man mit Salzsäure auf Silber. Das Filtrat vom Chlorsilber dampft man mit Schwefelsäure ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtriert; unlöslich bleibt Bleisulfat.

Im Filtrate fällt man mit Ammoniak im Überschuß das Wismut aus;

¹⁾ Bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Cadmium können diese Metalle ebenfalls im Niederschlag enthalten sein. Man untersucht denselben folgendermaßen: Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst. Man fällt diese Lösung mit Natronlauge und wenig Bromwasser in gelinder Wärme und filtriert ab: Die alkalische Lösung prüft man mit Natriumsulfid auf Zink; den Niederschlag löst man in wenig Salzsäure auf. Zur Nachweisung des Cadmiums neben Kobalt und Nickel benutzt man eine der folgenden Reaktionen:

a) Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak, setzt Cyankalium zu und prüft mit Natriumsulfidlösung: ein gelber Niederschlag zeigt Cadmium an.

b) Man setzt Kaliumnatriumtartrat zu der Lösung, macht sie mit Natronlauge stark alkalisch und kocht: bei Anwesenheit von Cadmium entsteht ein weißer Niederschlag von Cadmiumhydroxyd.

c) Bei Anwesenheit von Nickel und Abwesenheit von Kobalt setze man Kaliumnatriumtartrat, dann Natronlauge zu der Lösung und prüfe mit Natriumsulfid, durch welches bloß das Cadmium gefällt wird.

die Anwesenheit von Kupfer gibt sich durch die blaue Färbung der ammoniakalischen Lösung zu erkennen. Man fällt durch wenig Schwefelnatrium das Cu, Cd, Co, als Sulfide, filtriert ab und kocht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure — die Lösung enthält das Cadmium, den in Schwefelsäure unlöslichen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fällt das Kupfer durch Rhodankalium (oder Jodkalium) und schwefliger Säure (oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) aus, filtriert ab und fällt das Kobalt mit NaOH und Br als Oxyd. (Der Niederschlag kann auch Nickeloxyd enthalten; man prüft ihn mit der Boraxperle auf Kobalt.)

C. Untersuchung des Niederschlages aus IIa. Man erwärmt den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und filtriert die Lösung ab:

a) Das Filtrat prüft man mit Ammoniak auf Aluminium (weißer Niederschlag).

b) Das Ungelöste kocht man mit verdünnter Salpetersäure und untersucht die Lösung mit Natronlauge und Br auf Nickel, den Rückstand auf trockenem Wege auf Quecksilber (oder man löst den Rückstand in wenig Königswasser auf und prüft die Lösung mit Zinnchlorür auf Quecksilber).

D. Untersuchung der Lösung IIb. Man säuert die Lösung mit verdünnter Salzsäure an und filtriert,¹⁾ falls ein gefärbter flockiger Niederschlag entsteht, von diesem ab (Vorprobe mit einem Teil der Lösung!)²⁾

Der Niederschlag wird mit Salzsäure (1:1) gekocht und die Lösung filtriert.

Antimon- und Zinnsulfid lösen sich hierbei auf, während Arsensulfid (Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Platin-, Goldsulfid) ungelöst bleibt.

a) Das Filtrat versetzt man mit Eisendraht und erwärmt: bei Anwesenheit von Antimon entsteht ein schwarzer pulveriger Niederschlag, während das in der Lösung enthaltene Zinnchlorid in Zinnchlorür übergeführt wird. Man filtriert ab, prüft das Filtrat mit wenig Quecksilberchloridlösung auf Zinn (weißer bald grau werdender Niederschlag), den schwarzen pulverigen Niederschlag aber löst man in einer Mischung von verdünnter Salpetersäure und Weinsäure und prüft die Lösung mit Schwefelnatrium auf Antimon (orangeroter flockiger Niederschlag).

d) Den in Salzsäure unlöslichen Niederschlag wäscht man mit Ammoniumcarbonat, kocht ihn mit Salpetersäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockene ein; den Verdampfungsrückstand löst man in wenig Wasser, filtriert und übersättigt die Lösung mit Ammoniak, setzt eine mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Magnesiumchloridlösung (Magnesiainmixtur) hinzu und schüttelt: bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein weißer kristallinischer Niederschlag. Wird dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit wenig Wasser, mit einer neutralen Silbernitratlösung tropfenweise übergossen,

¹⁾ Bei Anwesenheit von Vanadin ist das Filtrat stets bläulich gefärbt, bei Anwesenheit von Molybdän oft bräunlich.

²⁾ Enthält der zu untersuchende Körper organische Substanzen, durch welche die Fällung des Aluminiums durch Ammoniak verhindert wird, so ist das saure Filtrat noch auf Aluminium zu prüfen; man übersättigt es mit Ammoniak, säuert dann mit Essigsäure an und versetzt mit Natriumphosphatlösung: ein flockiger weißer Niederschlag (Aluminiumphosphat) zeigt die Anwesenheit des Aluminiums an.

Tabellarische Übersicht zum Analysengang

nach der Natriumsulfidmethode von Vortmann.

Lösung der Analysenprobe (mit KClO_3 oder Br oxydiert) im Überschuß) mit festem Na_2CO_3 versetzt, mit Natronlauge (stark alkalisch gemacht) und Na_2S im Überschuß zugesetzt, einige Minuten erwärmt und abfiltriert. (Niederschlag = N und Filtrat = F)

a) Untersuchung des Niederschlages N_1 .

N_1 kann enthalten:

Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni, Spuren von Hg (eventuell von Cr_2O_3)
 Ur, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, eventuell PO_4 wird mit stark verdünnter (1:20) (mit H_2S) gesättigter Salzsäure übergossen.

N_2

die Sulfide Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni, Spuren von Hg (eventuell von Cr_2O_3).

mit Salpetersäure gekocht, mit wenig Wasser verdünnt und filtriert.

N_3

S, etwas HgS oder weißes 2HgS , $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_6$, PbSO_4 , ev. Silbersulfid mit Ammonacetat digeriert, das Filtrat mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ auf Pb geprüft, den Rest von N_3 mit etwas Königswasser gelöst, verdünnt und mit SnCl_2 auf Hg geprüft, den unlöslichen Rückstand auf trockenem Wege an Ag geprüft oder in ammoniakalischem Auszuge auf Chlorsilber.

F_3

Lösung mit HCl auf Ag geprüft, AgCl von abfiltriert, mit H_2SO_4 eingedampft und filtriert: ungelöst PbSO_4 im Filtrat mit NH_3 im Überschuß des Bi gefällt, das ev. blaue Filtrat mit wenig NaOH versetzt, wobei ausfallen Sulfide von Cu, Cd, Co, diese nach dem Abfiltrieren mit verdünnter H_2SO_4 gekocht, in Lösung geht Cd, das ungelöste in Salpetersäure gelöst, Cu durch Rhodankalium und SO_2 (oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) gefällt, im Filtrat Co, event. noch etwas Ni, mit Bromwasser gefällt, Niederschlag in der Boraxperle geprüft.

F_2

Ur, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, event. PO_4 , Ni und Spuren von Co (ev. Cd)

H_2S durch Kochen verjagen, dann einen Überschuß von festem Natriumcarbonat zusetzen, dann Bromwasser und Erwärmen. Dann filtrieren

N_4

Mn (teilweise), dann Fe, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, PO_4 . Zunächst wird auf PO_4 in salpetersaurer Lösung eines Teiles des Niederschlages mit Ammoniumbromid geprüft. Der ganze Rest des Niederschlages in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Prüfen der Lösung mit Ferroryankalium auf Eisen (blauer Niederschlag) wird Eisenchlorid zugefügt, mit Na_2CO_3 neutralisiert, Natriumacetat zugesetzt, verdünnt und gekocht. Dadurch wird PO_4 mit dem sich abscheidenden basischen Eisenacetat ausgefällt. War PO_4 nicht da, mit Na_2CO_3 neutralisiert, gekocht und vom ausfallenden basischen Eisenacetat abfiltriert in Filtrate. Von diesem wird mit Bromwasser und Ammoniak MnO_2 abgeschieden und im Filtrat von diesem mit Ammoniumcarbonat unter Erwärmen gefällt.

N_5

Carbonate von Ba, Sr, Ca, werden in Essigsäure gelöst, mit Kieselflußsäure versetzt; Abscheidung von Kieselfluorbarium, im Filtrat von diesem mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol SrSO_4 abgeschieden, und im Filtrat von SrSO_4 nach Zusatz von Natriumacetat und Ammonoxalat, Calciumoxalat gefällt.

F_4

Ur, (Mn). War Mn da, so entsteht eine rote Lösung von Permanganat, welche durch Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol zerstört und MnO_2 abfiltriert wird. Im Filtrat prüft man auf Chrom durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bleiacetat (Abscheiden von gelbem Bleichromat). In derselben Lösung prüft man auf Uran durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Ferroryankalium (robbraune Fällung oder wenigstens Färbung). Oder dieselbe Lösung mit Salzsäure angesäuert, CO_2 weggekocht und Uran mit Ammoniak gefällt, im Filtrat auf Chrom mit Ansäuern von Essigsäure auf Bleiacetat geprüft.

F_5

Zn, Mg (Spuren von Co, Ni), wird mit Schwefelammonium versetzt, Abscheidung von Zinksulfid. Im Filtrat von diesem wird mit Natriumphosphat auf Mg geprüft.

Fortsetzung zur Tabellarischen Übersicht des Analysenganges nach der Natriumsulfidmethode von Vortmann.

b) Untersuchung des Filtrates F_1 .

F_1 kann enthalten:

Hg, As, Sb, Sn, Al und, wenn braun auch Ni, ferner von weniger häufigen Elementen: Mo, Wo, V, Au, Pt (ist bisweilen durch Spuren von Fe grün gefärbt, das sich als FeS beim Erwärmen und Verdünnen der Flüssigkeit abscheidet.) Mit festem Salmiak versetzt (bei Anwesenheit von Ni mehr) und erwärmt.

N_6

HgS, NiS, Al(OH)₃ Spuren von FeS mit verdünnter Salzsäure erwärmt und abfiltriert.

N_7

Das ungelöste mit heißer verdünnter NO_3H gelöst, die Lösung mit Bromwasser und Natronlauge auf Ni geprüft, den Rückstand in wenig Königswasser gelöst und mit SnCl_2 auf Hg geprüft.

F_7

Lösung mit NH_3 auf Tonerde geprüft.

F_6

Sb, As, Sn und die weniger häufigen Elemente, mit verdünnter kann enthalten säuert und filtriert.

N_7

Ungelöst bleiben Arsensulfid (Wolfram-, Molybdän-, Vanadin-, Platin- und Goldsulfid) werden nach dem Auswaschen durch Kochen mit Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft. Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtriert, mit Ammoniak, Salmiak und Chlor-magnesium versetzt, gibt bei Anwesenheit von Arsen weißem, kristallinischen Niederschlag (auf die Bildung von rotbraun), arsensaures Silber zu prüfen.

F_8

das Sb und Sn enthalten kann, wird mit Eisendrat versetzt und erwärmt; Sb gibt einen schwarzen, pulverigen Niederschlag, der abfiltriert wird. Im Filtrat, das SnCl_2 enthalten kann, wird mit wenig HgCl_2 -Lösung geprüft; bei Anwesenheit von Sn entsteht ein anfangs weiß, dann grauer Niederschlag. Den obigen Sb-Niederschlag löst man in etwas NO_3H (verdünnt) und Weinsäure und prüft mit etwas Na_2S -Lösung auf orangefarbenes Schwefelantimon.

so färbt er sich durch Bildung von arsensaurem Silber rotbraun. (Siehe Tab. S. 34 u. 35.)

Hinsichtlich der Auffindung der Basen in einer sauren Lösung möchte ich jedoch den von Vortmann angegebenen Gang auf Seite 16 seiner Schrift in folgendem abändern. Es würde sich doch empfehlen, die erste Fällung der Chloride mit Salzsäure beizubehalten und das Chlorsilber und Quecksilberchlorür nebst einem Teile des Bleies abzuscheiden, wenn auch das Blei später noch einmal auftritt; denn das wiederholte Auftreten eines Körpers kommt auch bei dem Vortmannschen Gange auch noch ein anderes Mal vor, und zudem haben selbst die Autoren der gebräuchlichsten analytischen Lehrbücher, welchen das Schwefelwasserstoffsystem zugrunde gelegt ist, diese Fällung der Chloride beibehalten. Zum Nachweis sehr kleiner Silbermengen, welche sich sonst nach dem Ansäuern der betreffenden ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure nur durch eine stärkere Opalisierung zu erkennen geben, kann man die ammoniakalische Lösung mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Kalilauge und einigen Tropfen Glycerin erhitzen. Selbst bei sehr geringen Mengen tritt dabei noch eine ganz deutliche Ausscheidung von grau-schwarzem Silber ein.¹⁾

Die häufige Anwendung des Bromwassers, wie sie in dem Vortmannschen Gange vorgeschrieben ist, ist in der Hand des Anfängers nicht von Vorteil. Das Bromwasser²⁾ läßt sich in vielen Fällen durch Wasserstoffsperoxyd ersetzen. Das Wasserstoffsperoxyd oxydiert bei Gegenwart von Alkalihydroxyd Chromoxyd zu Chromat, Mangan auch in ammoniakalischer Lösung, zu Mangansperoxyd, Kobalt zu Kobaltoxyd (oder einem intermediären Oxyd) in saurer Lösung Eisenoxydul rasch zu Eisenoxyd. Man bringt durch den Wasserstoffsperoxyd keine weiteren Körper in die Flüssigkeit und der Überschuß derselben läßt sich viel leichter entfernen.³⁾ Besonders vorteilhaft erweist sich die Anwendung des Wasserstoffsperoxyds bei der Prüfung auf Arsen. Zu diesem Zweck läßt Vortmann den in Salzsäure unlöslichen Sulfidniederschlag nach dem Auswaschen mit Salpetersäure kochen und die Lösung zur Trockene eindampfen, in den gelösten Verdampfungsrückstand fällt er auf bekannte Weise arsensaures Ammonium-Magnesium heraus. Statt dessen ist es jedoch viel bequemer, den Arsensulfidniederschlag mit wenig Ammoniak zu extrahieren und die ammoniakalische Lösung des Arsensulfids mit Wasserstoffsperoxyd unter Erwärmen bis zum Kochen etwas einzudampfen. In derselben Weise kann dann nach dem Abkühlen das arsensaure Ammonmagnesium gefällt werden.

¹⁾ Siehe Ed. Donath, Trennung des Silbers, insbesondere von Blei, Monatshefte Chem. 1880, S. 733.

²⁾ Zur Oxydation in alkalischen Lösungen mit Bromwasser könnte wohl auch vorteilhafter das leicht herzustellende unterchlorigsaure Natron verwendet werden.

³⁾ Siehe über die Anwendung von Wasserstoffsperoxyd in der analytischen Chemie die umfassende Arbeit von A. Claßen u. O. Bauer in Ber. d. chem. Ges., Berlin 1883, S. 1061, sowie eine Mitteilung hierüber von mir in der Chem. Zeitg. 1891, S. 1085. Auf weitere sehr bequeme und gute qualitative Trennungen mittels Wasserstoffsperoxyds will ich hier gar nicht näher eingehen. Es sei nur an die von Jannasch und seinen Mitarbeitern angegebene Trennung mit Wasserstoffsperoxyd erinnert, aber auch zu qualitativen Trennungen eignet sich mitunter Wasserstoffsperoxyd sehr gut, wie z. B. zur Trennung des Zinks von Mangan in der ammoniakalischen Lösung.