

## B. Methoden ohne Anwendung von sulfidfallenden Agentien.<sup>1)</sup>

### a) Verfahren von Zettnow.

(1867.)

Soviel aus der Literatur bekannt ist, war es Zettnow,<sup>2)</sup> welcher zuerst (1867) einen vollständigen Gang der qualitativen chemischen Analyse zur Auffindung der häufiger vorkommenden Stoffe ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium veröffentlichte.

Bei dieser Methode wurde auf folgende Stoffe Rücksicht genommen.

- |      |                             |                          |                            |
|------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| I.   | 1. Blei.                    | 2. Quecksilber (Oxydul.) | 3. Silber.                 |
| II.  | 4. Calcium.                 | 5. Baryum.               | 6. Strontium.              |
| III. | 7. Ammonium.                | 8. Natrium.              | 9. Kalium.                 |
| IV.  | 10. Arsen (arsenige Säure). |                          | 11. Arsen (Arsensäure.)    |
|      | 12. Antimon (Oxyd).         |                          | 13. Animon (Antimonsäure.) |
|      | 14. Zinn (Oxydul.)          | 15. Zinn (Oxyd.)         | 16. Quecksilber (Oxyd.)    |
|      | 17. Kupfer.                 |                          | 18. Kadmium.               |
|      | 19. Wismut.                 |                          |                            |
| V.   | 20. Eisen (Oxydul.)         | 21. Eisen (Oxyd.)        | 22. Chrom (Oxyd.)          |
|      | 23. Aluminium.              |                          |                            |
| VI.  | 24. Mangan.                 |                          | 25. Magnesium.             |
|      | 26. Kobalt.                 | 27. Nickel.              |                            |
| VII. | 28. Zink.                   |                          |                            |

### Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

I. Man fügt zu der Lösung überschüssige Salzsäure und fällt durch dieselbe den größten Teil des Blei sämtliches Quecksilber (Oxydul) und Silber. Nach zweimaligem Auswaschen mit kaltem Wasser übergießt man die Chloride auf dem Filter

a) mit kochendem Wasser und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Eine hierdurch entstehende weiße Trübung deutet auf Blei;

b) mit starkem Ammon eine graue oder schwarze Färbung deutet auf Quecksilber (Oxydul);

c) zum Filtrat von b setzt man Salpetersäure im Übersusse hinzu. Ein hierdurch entstehender weißer käsiger Niederschlag beweist die Gegenwart von Silber.

<sup>1)</sup> Bei Zettnows Verfahren wird nur zur Trennung von Kupfer und Cadmium ein sulfidfallendes Reagens verwendet.

<sup>2)</sup> Poggendorffs Annalen der Physik u. Chemie 1867, 5. Reihe, 10. Bd., S. 324.

II. Das Filtrat von I. versetzt man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß. Es fallen völlig Blei, Barium, Strontium und der größte Teil des Kalks. Man wäscht den Niederschlag 2—3 mal mit Wasser.

a) Man schüttelt den Niederschlag mit viel kaltem Wasser einige Minuten und versetzt alsdann das Filtrat mit ziemlich viel oxalsaurem Ammon. Ein sogleich entstehender weißer starker Niederschlag deutet auf Kalk.

b) Den bei a nicht gelösten Rückstand übergießt man mit einer durch Ammon stark alkalisch gemachten Lösung von weinsaurem Ammon, erwärmt gelinde und versetzt das Filtrat nach dem Ansäuern durch Essigsäure mit chromsaurem Kali. Die Entstehung eines gelben Niederschlages beweist die Gegenwart von Blei.

c) Den bei b erhaltenen Rückstand kocht man nach dem Auswaschen mittels Wassers 10—15 Minuten lang mit kohlensaurem Natron, filtriert, wäscht den Rückstand aus, übergießt ihn auf dem Filter mit etwas Salzsäure und teilt die durchlaufende Flüssigkeit nach der Neutralisation durch Ammon in zwei Teile.

a) Einen kleineren Anteil versetzt man mit einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefelsaurem Strontium. Eine sogleich eintretende Trübung die in 1 bis 2 Minuten stark wird beweist die Gegenwart von Barium.

β) Den größeren Anteil versetzt man mit überschüssiger Kieselflourwasserstoffsäure und den anderthalbfachen Volumen 90 proz. Alkohol, schüttelt tüchtig, filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser, verjagt den Alkohol durch Eindampfen der Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest und versetzt denselben mit Gipslösung, welche nicht augenblicklich, sondern erst nach  $\frac{1}{2}$  Minute eine allmählich stärker werdende Trübung hervorbringen darf. Dieselbe deutet auf Strontium.

III. Von dem bei II enthaltenen Filtrate versetzt man etwa den vierten Teil in einem kleinen Kölbchen mit überschüssigem Barytwasser und erhitzt zum Kochen. In diesem Anteil werden Ammoniak, Kalium und Natrium nachgewiesen.

IV. Den Rest des bei II enthaltenen Filtrates versetzt man in einem kleinen Kölbchen, dessen Hals mit einem Kork verschlossen ist, der in seiner Durchbohrung eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre trägt, mit reinem Zink und zündet nach einiger Zeit das entweichende Wasserstoffgas an, nachdem man um das Kölbchen ein Tuch geschlagen hat. In die Flamme hält man hierauf einen Tiegeldeckel von Porzellan und beobachtet, ob sich auf demselben Flecke absetzen. Nach einer Einwirkung von etwa 20 Minuten hat das Zink alles Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Kupfer, Cadmium und Wismut aus der Lösung niedergeschlagen. Bei Gegenwart von Quecksilber geht die Ausfällung der Metalle nicht gut vonstatten, da sich das Zink amalgamiert und von der verdünnten Salzsäure nicht mehr angegriffen wird. Wirft man jedoch in diesem Falle einige Stücke Platinblech in das Kölbchen und erwärmt die Flüssigkeit, so ist die Ausfällung ebenso schnell beendet, als bei Abwesenheit von Quecksilber. Die Metalle filtriert man ab und verfährt mit dem Filtrate nach V.

A. Man hat beim Hineinhalten von kaltem Porzellan Flecke erhalten. Dieselben zeigen die Gegenwart an von Arsen und Antimon. Ob nur eins oder beide Metalle die Flecke bilden, ferner in welchem Zustande der Oxydation sie sich befinden, erkennt man nach den gewöhnlichen Methoden.



B. Die niedergeschlagenen Metalle wäscht man mit Wasser und oxydiert sie mit Salpetersäure.

a)  $\alpha$ ) Den weißen Rückstand, der Zinn und Antimon enthält, wäscht man mit Wasser aus, übergießt ihn mit Salzsäure, erhitzt zum Kochen, gießt, falls er sich nicht völlig gelöst hat, die klare Flüssigkeit ab, bringt sie in ein Platinschälchen und legt ein Stückchen Zink hinein. Schwarze Färbung des Platins, soweit als die Flüssigkeit dasselbe bedeckt, beweist die Gegenwart von Antimon.

$\beta$ ) Sobald eine evidente schwarze Färbung des Platins eingetreten ist, fügt man den vorher bei a nicht gelösten weißen Rückstand zu der Flüssigkeit in dem Platinschälchen, wartet bis die Wasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, entfernt das Zink, welches man abspült, aus der Lösung erhitzt dieselbe unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zum Sieden und gießt die filtrierte Lösung in überschüssiges Quecksilberchlorid. Ein entstehender weißer Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von Zinn.

b) Zu einem kleinen Teilchen der salpetersauren Lösung der Metalloxyde setzt man Zinnchlorür. Die Entstehung eines weißen, bald grauschwarz werdenden Niederschlages deutet auf Quecksilber (oxyd).

c) Den Rest der salpetersauren Lösung versetzt man mit etwas Salzsäure, kocht auf und fügt überschüssige Natronlauge zu der Flüssigkeit. Den hierdurch entstandenen Niederschlag wäscht man mit Wasser aus und übergießt ihn auf dem Filter mit Ammon, dem man einige Tropfen Salmiak zugesetzt hat.

$\alpha$ ) Die durchlaufende Flüssigkeit

aa) prüft man mit Ferrocyankalium auf Kupfer,

bb) versetzt man mit viel Natronlauge. Ein hierdurch entstehender Niederschlag, welcher weiß und gelatinös ist, deutet auf Cadmium.

Um neben viel Kupfer sehr geringe Mengen von Cadmium nachzuweisen, scheidet man zuvor das erstere besser aus der Lösung ab. Man erhitzt dieselbe zu diesem Zwecke nach starkem Ansäuern mit Salzsäure zum Kochen und fügt nach und nach eine Lösung von Natriumthiosulfat hinzu bis die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig erscheint. Hierbei wird alles Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer abgeschieden, während alles Cadmium gelöst bleibt und nach dem Filtrieren der Lösung und dem Konzentrieren derselben durch Natronlauge gefällt werden kann.

$\beta$ ) Den auf dem Filter bleibenden Rückstand übergießt man mit einigen Tropfen Salzsäure und versetzt die durchlaufende Flüssigkeit mit viel Wasser. Eine hierbei eintretende Trübung deutet auf die Gegenwart von Wismut.

V. Das bei IV enthaltene Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Salpetersäure, kocht auf und prüft

a) ein kleines Teilchen der Flüssigkeit mittels Rhodankalium auf Eisen.

Durch Prüfung der ursprünglichen Lösung in gewöhnlicher Weise erfährt man alsdann, ob dasselbe als Oxydul oder Oxyd sich in der Lösung befindet.

b) Den Rest der Flüssigkeit versetzt man nach der Neutralisation mittels Ammon mit überschüssigem kohlen-sauren Baryt,<sup>1)</sup> schüttelt etwa

<sup>1)</sup> Poggendorfs Annal. Bd. 130, 328.



10 Minuten lang und filtriert, mit der durchlaufenden Flüssigkeit verfährt man nach VI. Den Niederschlag übergießt man nach dem Auswaschen mit Wasser, in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure, kocht, bis alle Kohlensäure entwichen ist, und filtriert. Die durchlaufende Flüssigkeit übersättigt man mit ziemlich viel Natronlauge und fügt, ohne vorher zu filtrieren, soviel übermangansaures Kali zu derselben, daß sie durch dasselbe rötlich gefärbt erscheint, setzt dann 1 bis 2 Tropfen Salmiak hinzu, kocht auf und filtriert. Die durchlaufende Flüssigkeit teilt man in zwei Teile.

*α*) Den einen versetzt man mit etwas essigsaurem Bleioxyd und säuert ihn alsdann mit Essigsäure stark an. Ein hierbei entstehender gelber Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd beweist die Gegenwart von Chrom.

*β*) Zum anderen fügt man überschüssiges Chlorammonium und fällt dadurch Aluminium.

VI. Das bei V b erhaltene Filtrat versetzt man mit überschüssiger Schwefelsäure, filtriert und übersättigt die durchlaufende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon. Nach gelindem, einige Minuten anhaltenden Erwärmen filtriert man den alles Mangan und den bei II durch die Schwefelsäure nicht gefällten Kalk enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn aus.

*α*) Von dem Niederschlag prüft man ein Teilchen durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter auf Mangan.

*β*) Den Rest desselben löst man in Salzsäure, neutralisiert mit Ammon, fügt viel Salmiak, dann oxalsaures Ammon hinzu. Ein hierdurch entstehender Niederschlag deutet auf Calcium.

*b*) Das Filtrat versetzt man mit phosphorsaurem Natron. Ein kristallinischer Niederschlag deutet auf Magnesium.

Man filtriert denselben ab.

*c*) Das Filtrat von *b* dampft man zur Trockene ab, löst den Rückstand in etwas Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure. Ein gelber Niederschlag, der abfiltriert wird, deutet auf Kobalt.

*d*) Zum Filtrat von *d* fügt man Natronlauge. Ein apfelgrüner Niederschlag deutet auf Nickel.

VII. Zur Prüfung auf Zink fällt man aus einem Teil der ursprünglichen Lösung auf Salz- und Schwefelsäure die betreffenden Körper, fügt alsdann zum Filtrat Natronlauge im Überschuß, kocht auf, filtriert; die durchlaufende Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammon und überschüssigem Salmiak, kocht hierauf bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist und eine klare Probe der Flüssigkeit bei weiterem Kochen sich nicht mehr trübt, und filtriert. Gibt die durchlaufende Flüssigkeit alsdann beim Versetzen mit Ferrocyankalium eine weiße Fällung oder Trübung, so deutet dieselbe auf Zink.

Das Verfahren von Zettnow ist, soviel bekannt, das erste, welches einen systematischen Gang in der qualitativen Analyse ohne Schwefelwasserstoff ermöglicht. Die mehrfachen Mängel und Nachteile dieses Verfahrens, namentlich mit Rücksicht auf den Anfangsunterricht, sind für den Lehrer der analytischen Chemie sofort ersichtlich. Es sei von diesen nur hervorgehoben die Fällung einer ganzen Reihe von Metallen durch metal-



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.<sup>1)</sup> 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,<sup>2)</sup> und die Scheidung des Kupfers von Arsen, Zinn und Zink durch Natronlauge bei Gegenwart von Hydrazinsulfat<sup>3)</sup> sind den älteren Methoden überlegen, während die Trennungen anderer Metalle den älteren Verfahren an Einfachheit und Genauigkeit

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 26, 1786 [1893] und 31, 2393 [1898].

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 31, 2377 [1898].

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 33, 631 [1900].