

Alle Reaktionen der 1-6 Gruppe sind Kationen
Reaktionen.

V. ERMITTLUNG DER BASEN AUF NASSEM WEGE.

Liegen feste Körper zur Untersuchung vor, so werden sie, wie angegeben, in Lösung gebracht.

Organische Substanzen wird man zur Prüfung auf die Basen am besten einäschern und aus der Asche die Basen mit Wasser oder Säuren aufnehmen. Die organischen Säuren etc. verhindern nämlich eine Reihe der zur Ermittlung der Basen dienenden Reaktionen. (Vgl. pag. 111!)

Zu untersuchende Lösungen prüft man stets auf ihre Reaktion gegen Lackmus und Curcuma, ob neutral, sauer oder alkalisch? — In sauren Lösungen kann eine ganze Reihe von Körpern sich finden, auf die man in neutralen Lösungen keine Rücksicht zu nehmen hat; so ist z. B. bei sauren Lösungen auf Phosphate und Oxalate in der dritten Gruppe zu prüfen, bei neutralen dagegen nicht. — Ueber die Kombinationen, die bei Prüfung alkalischer Lösungen eintreten können, vgl. 1. Gruppe.

FÄLLUNG DER EINZELNEN GRUPPEN.

Zur Trennung der Basen in Gruppen wenden wir nacheinander folgende Gruppenreagentien an:

1. Chlorwasserstoff.
2. Schwefelwasserstoff.
3. Ammoniak.
4. Schwefelammonium.
5. Kohlensaures Ammonium.

Durch jedes dieser Reagentien wird eine Reihe von

Basen, eine Gruppe gefällt. — Als sechste Gruppe folgen dann diejenigen Basen, welche durch die Gruppenreagentien nicht gefällt werden. (Vgl. Tab. II und die bei den Gruppen gegebenen Bemerkungen.)

Seltene Elemente sind bei diesem Gange nicht berücksichtigt.

Entsteht auf Zusatz eines Fällungsmittels ein Niederschlag, so filtriere man ihn ab und wasche sorgfältig aus; zugleich überzeuge man sich aber durch Prüfung des Filtrates, ob die Fällung vollständig war, d. h. ob beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser oder durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels kein Niederschlag mehr entsteht.

Bezüglich des Filtrierens und Auswaschens der Niederschläge sei bemerkt, daß schon bei der qualitativen Analyse man sich größter Reinlichkeit und Sorgfalt zu befleißigen hat. Man sammle Niederschläge nur auf richtig geschnittenen, glatt am Trichter anliegenden Filtern, bediene sich beim Aufgießen des Glasstabes und wasche die Niederschläge stets völlig aus, ehe man zur Untersuchung derselben schreitet. Es ist dies nicht nur eine gute Vorübung für das Arbeiten bei quantitativen Bestimmungen, sondern auch für die Genauigkeit der qualitativen Analysen selbst unbedingt erforderlich.

Konzentrierte Lösungen verdünne man vor der Prüfung mit Wasser. Hierbei können Trübungen eintreten infolge der Bildung von basischen Salzen oder Oxychloriden, namentlich des Wismuts, Antimons und Quecksilbers. Man bringe sie durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Salzsäure wieder in Lösung.

ERSTE GRUPPE.

a) Neutrale oder saure Lösungen versetze man mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoff-

Uebersicht der Gruppenfällungen. Tab.

I. Salzsäure-Fällung.	II. Schwefelwasserstoff- Fällung.	III. Ammoniak-Fällung.
<i>Silberchlorür</i> AgCl; weiß, käsig.	<i>Bleisulfid</i> PbS, schwarz.	<i>Eisenhydroxyd</i> Fe(OH) ³ , rotbraun.
<i>Quecksilberchlorür</i> HgCl; weiß, fein.	<i>Quecksilbersulfid</i> HgS, schwarz.	<i>Chromhydroxyd</i> Cr(OH) ³ , schmutzig- grün.
<i>Bleichlorid</i> PbCl ² ; weiß, krystallinisch.	<i>Kupfersulfid</i> CuS, schwarz.	<i>Aluminiumhydroxyd</i> Al(OH) ³ , weiß.
	<i>Wismutsulfid</i> Bi ² S ³ , schwarzbraun.	<i>Phosphors. Eisenoxyd</i> FePO ⁴ , weiß.
	<i>Zinnsulfür</i> SnS, schwarzbraun.	<i>Phosphors. Thonerde.</i> AlPO ⁴ , weiß.
	<i>Cadmiumsulfid</i> CdS, gelb.	<i>Phosphors. und oxals.</i> <i>Calcium, Strontium,</i>
	<i>Arsentrisulfid</i> As ² S ³ , gelb, (bei Fällung aus Arsensäurelösung mit Schwefel gemengt).	<i>Baryum</i> Ca ³ (PO ⁴) ² u. s. f. CaC ² O ⁴ u. s. f. weiß.
	<i>Zinnsulfid</i> SnS ² , gelb.	<i>Phosphors. Magnesium-Ammonium</i> Mg(NH ⁴)PO ⁴ , weiß.
	<i>Antimontrisulfid</i> Sb ² S ³ , orangerot.	(Ferner bei Gegenwart von Eisen: <i>Manganhydroxydul</i> Mn(OH) ² , weiß, rasch sich bräunend.)
	<i>Antimonpentasulfid</i> Sb ² S ⁵ (neben Sb ² S ³ und Schwefel), orangerot.	

II. Uebersicht der Gruppenfällungen.

IV. Schwefelammo- nium-Fällung.	V. Ammoniumcarbo- nat-Fällung.	VI. Rest.
<i>Mangansulfür</i> MnS, fleischfarben.	<i>Baryumcarbonat</i> BaCO ³ , weiß.	<i>Mangesium-</i> } <i>Kalium-</i> } <i>Salze.</i> <i>Natrium-</i> }
<i>Zinksulfid</i> ZnS, weiß.	<i>Strontiumcarbonat</i> SrCO ³ , weiß.	
<i>Nickelsulfür</i> NiS, schwarz.	<i>Calciumcarbonat</i> CaCO ³ , weiß.	<i>Ammoniak.</i>
<i>Kobaltsulfür</i> CoS, schwarz.		

säure. Es werden gefällt:

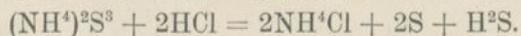
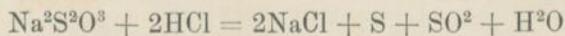
Weiß, käsig: Silber als Silberchlorür, AgCl.

Weiß, fein: Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür, HgCl.

Weiß, krystallinisch: Blei als Bleichlorid, PbCl².

Letzteres fällt nur unvollständig, da es in Wasser etwas löslich ist; es muß deshalb stets auch in der zweiten Gruppe darauf geprüft werden. — Man fälle in der Kälte: es könnte sonst Chlorblei gelöst bleiben, da es in heißem Wasser leicht löslich ist; ferner könnten bei Gegenwart von Salpetersäure geringe Mengen von Quecksilberoxydulsalzen übersehen werden, indem bei gleichzeitiger Anwesenheit von HCl und HNO³ Quecksilberchlorür in der Wärme in Quecksilberchlorid (löslich) übergeht. — Man beachte ferner, ob sich der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder löst: Wismutlösungen geben beim Zusatz von verdünnter Salzsäure (bei Gegenwart von viel Wasser) weiße Niederschläge von Wismutoxychlorid, BiOCl, in mehr Salzsäure zu BiCl³ löslich. Antimonverbindungen, besonders Brechweinstein, geben mit verdünnter Salzsäure Antimonoxychlorid, SbOCl, im Ueberschuß der Säure zu SbCl³ löslich. Ebenso würde Weinstein, KHC⁴H⁴O⁶, wenn er sich abgeschieden haben sollte, durch HCl wieder gelöst werden: $\text{KHC}^4\text{H}^4\text{O}^6 + \text{HCl} = \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6 + \text{KCl}$.

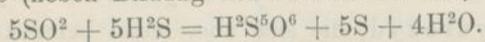
Ferner können in der ersten Gruppe ausfallen: Borsäure (krystallinisch), organische Säuren, Schwefel. (Schwefel wird sich abscheiden aus unterschwefligsauren Salzen und Polysulfiden:



COOK
COOK
COOK

Im ersteren Falle wird gleichzeitig schweflige Säure entweichen, im letzteren Schwefelwasserstoff. Die Polysulfide reagieren übrigens immer alkalisch.)

Man achte ferner auf die beim Versetzen mit Salzsäure entweichenden Gase: über ihre Unterscheidung vgl. pag. 106 ff. und 112! Schweflige Säure verjage man durch Erwärmen, da sonst beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelabscheidung erfolgen würde (neben Bildung von Pentathionsäure):



Chlor, Untersalpetersäure etc. wären ebenfalls zu verjagen.

b) Alkalische Lösungen versetzt man mit Salzsäure zunächst bis zur sauren Reaktion und beobachtet nun, ob Niederschläge entstehen, sowie ob Gase entweichen. Aus alkalischen Lösungen können sich abscheiden:

1. Schwefel und Schwefelmetalle unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Die Sulfide sind die Sulfosäuren: As^2S^3 , As^2S^5 , Sb^2S^3 , Sb^2S^5 , SnS^2 : man prüfe sie nach dem betreffenden Abschnitte der zweiten Gruppe. Unter Umständen können sich hier noch CuS , HgS und NiS finden. Das Filtrat prüfe man direkt nur auf die fünfte und sechste Gruppe.

2. Cyanide der schweren Metalle (die in Cyanalkalimetallen gelöst waren) unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Man füge zur Lösung, in der sich der Niederschlag befindet, konz. Salzsäure und erwärme. Die Cyanide werden dadurch in Chloride übergehen und sich eventuell wieder lösen; nur Chlorsilber wird ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird auf die folgenden Gruppen weiter geprüft; das Chlorsilber wäre auf seine Löslichkeit in Ammoniak zu prüfen.

3. Kieselsäure: gallertartig; durch die Phosphorsalzperle zu konstatieren. Man verdampfe die Lösung samt Niederschlag auf dem Wasserbade nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Den Rückstand ziehe man mit Salzsäure und Wasser aus (vgl. pag. 121) und prüfe die Flüssigkeit weiter. Sie kann wesentlich nur Alkalien enthalten.

4. Ferner könnten vorübergehend ausfallen Bleihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Zinkhydroxyd, die sich aber leicht beim Ansäuern in Chloride verwandeln werden.

ZWEITE GRUPPE.

In das saure Filtrat von dem Niederschlage der ersten Gruppe oder in die Flüssigkeit, in der Salzsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, leitet man Schwefelwasserstoffgas, bis sie deutlich darnach riechen.

Es werden gefällt:

Schwarz:	Blei als Bleisulfid: PbS.
"	Quecksilberoxyd als Quecksilbersulfid:
"	HgS.
"	Kupfer als Kupfersulfid, CuS.
Schwarzbraun:	Wismut als Wismutsulfid, Bi ² S ³ . <i>4. Zinnmischblau</i>
Gelb:	Cadmium als Cadmiumsulfid, CdS. <i>80. Zinn</i>
"	Arsenige Säure als Arsentrisulfid, As ² S ³ .
"	Arsensäure als Arsentrisulfid, As ² S ³ (mit Schwefel).
Orangerot:	Antimonoxyd als Antimontrisulfid, Sb ² S ³ .
"	Antimonsäure als Antimonpentasulfid, Sb ² S ⁵ (neben Sb ² S ³ u. S).
Schwarzbraun:	Zinnoxydul als Zinnsulfür, SnS.
Gelb:	Zinnoxyd als Zinnsulfid, SnS ² .

Bringt H²S keinen Niederschlag hervor, so überzeuge

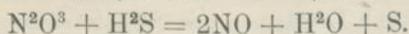
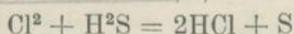
(Cu 2/3) (NO3) 2
komplexes
ammoniale
ion
K2Cu(NO3)2
mit KCN

man sich, ehe man zur dritten Gruppe übergeht, ob nicht bei stärkerer Verdünnung doch Niederschlag entsteht; es könnte durch Anwesenheit zu großer Säuremengen die Fällung verhindert worden sein.

Aus salzsäurehaltigen Lösungen fällt Blei bei unzureichendem Einleiten von H^2S zunächst rot als Sulfochlorid, Pb^2SCl^2 , das dann bei weiterem Einleiten in schwarzes PbS übergeht. — In Quecksilberoxydlösungen entstehen analog zuerst weiße Niederschläge von Doppelsalzen, z. B. $Hg^2S^2Cl^2$, die bei weiterem Einleiten gelb, braun und schließlich schwarz werden durch Ueberführung in HgS . — Arsenige Säure wird direkt gefällt, Arsensäure erst allmählich, rascher jedoch beim Erwärmen. Vgl. pag. 53.

Beim Einleiten von H^2S kann ferner Schwefel (auf Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff zu prüfen!) sich abscheiden. Diese Abscheidung können verursachen:

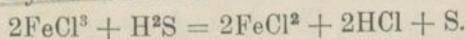
1. Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, Untersalpetersäure etc. infolge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, z. B.



Auch stark salpetersäurehaltige, sowie Königswasserlösungen scheiden selbstverständlich Schwefel ab. — Man verjage durch Eindampfen die Hauptmasse der Säuren etc., verdünne mit Wasser und wiederhole das Einleiten von H^2S .

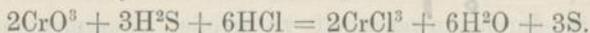
2. Schweflige Säure: (vgl. pag. 128).

3. Eisenoxydsalze infolge der Reduktion zu Eisenoxydulsalzen:



Die Lösung wird hiebei entfärbt.

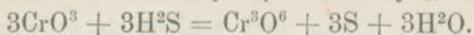
4. Chromsäure und chroms. Salze: Reduktion zu Chromoxydsalz: *viel HCl zugeben, Niederschlag auf und kommen*



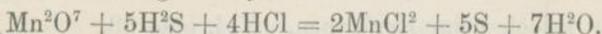
Die gelbe Farbe der Lösung geht in Grün über. Man zerstöre durch wiederholtes Einleiten unter erneuertem Salzsäurezusatz die Chromsäure völlig. Bei ungenügendem Säurezusatz entsteht ein Niederschlag, entweder Chromhydroxyd, grün:



oder chroms. Chromoxyd (Chromdioxyd), braun:



5. Ueberschwefelsäure und deren Salze: Reduktion zu Manganoxydulsalz:



Die intensiv rote Lösung wird entfärbt. Verfahren wie bei 4. (Bei nicht genügendem Zusatz von HCl entstehen braune Niederschläge.)

DRITTE GRUPPE.

Aus dem Filtrate von der zweiten Gruppe oder der auch nach genügender Verdünnung nicht gefällten Lösung verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff, oxydiert dann durch Erwärmen mit Salpetersäure, versetzt mit *in Ueberschuß* Chlorammonium, dann mit Ammoniak in nicht zu großem Ueberschuß und erwärmt, bis eben kein Ammoniak mehr entweicht.

Es werden gefällt:

- Rotbraun: Eisen als Eisenhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})^3$.
 Schmutziggrün: Chrom als Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})^3$.
 Weiß: Aluminium als Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})^3$.
 " Phosphors. Eisenoxyd, FePO^4 .
 " Phosphors. Tonerde, AlPO^4 .

Handwritten notes:
 N₂O → N₂O₅ → NO + 3O in Eisen Oxyd
 N₂O₅ → NO + 3O in Eisen Oxyd

Handwritten notes on the right edge:
 die N₂O₅
 die
 in der
 werden
 gleich

Weiß: *Phosphors. u. oxals. Cal-* $(\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$ u. s. f.
cium, Strontium, Baryum, $(\text{Ca}^2\text{O}^4$ u. s. f.
 „ *Phosphors. Magnesium-Ammonium,*
 MgNH^4PO^4 .

Ferner wird bei Gegenwart von Eisen etwas Mangan als Hydroxydul (MnO^2H^2) gefällt.

Der Schwefelwasserstoff muß verjagt werden, damit nicht bei Zusatz von NH^3 Schwefelammonium entstehe, wodurch gleichzeitig die 4te Gruppe gefällt würde. — Durch die Salpetersäure werden Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze übergeführt; die Oxydulsalze werden bei Gegenwart von NH^4Cl nicht oder nur unvollständig gefällt. Hat man nicht genug oxydiert, so erhält man bei Gegenwart von Eisen einen grünlichen Niederschlag, der an der Luft allmählich schwarz und schließlich rotbraun wird (durch Oxydation). — Aus Lösungen, die Kieselsäure enthalten, könnte diese als gallertartige Säure, H^2SiO^3 , gefällt werden, ebenso aus kieselfluorwasserstoffs. Salzen (vgl. pag. 57). — Ferner könnte vielleicht bei Bildung von H^2SO^4 (durch Oxydation von H^2S) Baryum- oder Strontiumsulfat ausfallen. — Chlorammonium wird zugesetzt, um die Fällung von Mangan und Magnesium zu verhindern. (Vgl. pag. 30 u. 17.) Man nehme ziemlich viel, doch nicht gar zu viel, da sonst die Fällung der fünften Gruppe unnötig erschwert wird. — Es ist nötig nach Zusatz des Ammoniaks zu kochen, um die Fällung von Al und Cr vollständig zu machen (vgl. pag. 19 und 21). Es entweicht das überschüssige NH^3 . Doch koche man nicht zu lange, da sonst (infolge des Zerfalls von NH^4Cl unter Entweichen von NH^3) saure Reaktion eintritt.

VIERTE GRUPPE.

Zu dem wieder mit Ammoniak versetzten Filtrate der

die Fällung ist bei den Basen größer als bei den Säuren. Die Fällung wird kleiner wenn $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ sich bildet. Das gestörte Gleichgewicht muß wieder hergestellt werden. So dissoziieren die Salze MgCl_2 in Mg^{2+} und Cl^- Ionen ab, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Alles Mg^{2+} in Lösung gegangen.

dritten Gruppe oder der Chlorammonium und Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit gebe man farbloses oder schwach gelbes Schwefelammonium.

Es werden niedergeschlagen:

Fleischfarben: *Mangan* als *Mangansulfür*, MnS.

Weiß: *Zink* als *Zinksulfid*, ZnS.

Schwarz: *Nickel* als *Nickelsulfür*, NiS.

„ *Kobalt* als *Kobaltsulfür*, CoS.

Schwefelnickel ist in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium etwas löslich (mit brauner Farbe). Beim Kochen der Lösung, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, scheidet sich das Schwefelnickel vollständig ab. — Durch Schwefelammonium könnte auch Eisen als Sulfür, FeS, gefällt werden, falls es durch organische Substanz in Lösung gehalten worden wäre.

FÜNFTE GRUPPE.

Aus dem Filtrate der 4ten Gruppe oder der Flüssigkeit, die durch $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ nicht gefällt wurde, entfernt man durch Erwärmen das Schwefelammonium, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, fügt zum Filtrate wieder Ammon, dann kohlen. Ammonium und kocht, so lange Kohlensäure entweicht.

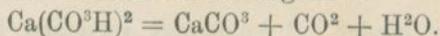
Es fallen:

Weiß: *Baryum* als *kohlens. Baryum*, BaCO^3 .

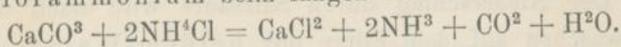
„ *Strontium* als *kohlens. Strontium*, SrCO^3 .

„ *Calcium* als *kohlens. Calcium*, CaCO^3 .

Bei Zusatz des käuflichen kohlen. Ammoniums entstehen in Wasser lösliche saure Carbonate, z. B. $\text{Ca}(\text{CO}^3\text{H})^2$ (vgl. pag. 13), die beim Kochen unter Abspaltung von CO^2 und H^2O in die neutralen, unlöslichen Carbonate übergehen:



Es ist zu beachten, daß die Carbonate in viel Chlorammonium beim langen Kochen löslich sind:



SECHSTE GRUPPE.

Hier finden sich noch *Magnesium*, *Kalium* und *Natrium*. — Außerdem ist noch die ursprüngliche Substanz auf *Ammoniak* zu prüfen.

(Ueber die Trennung vgl. bei Trennung der sechsten Gruppe. Es könnten hier sich finden: Ferro- und Ferricyanalkalien, Kobaltcyanalkalien etc., aus denen Fe und Co durch die gewöhnlichen Reagentien nicht gefällt werden; ferner könnte noch Tonerde durch organische Substanzen in Lösung geblieben sein. Eventuell mit konzentrierter Schwefelsäure zu behandeln — vgl. pag. 120 — und dann nochmals zu trennen.

Die so erhaltenen Gruppenfällungen werden nun jede für sich weiter geprüft. — Niederschläge der 2ten und 4ten Gruppe untersuche man sofort, da sie sich an der Luft teilweise rasch oxydieren. — Niederschläge der 3ten Gruppe filtriere man rasch ab, um möglichst die infolge des Luftzutritts sonst erfolgende Mitfällung von Manganhydroxyd zu verhindern: vgl. pag. 30! Entsteht in der 3ten Gruppe kein Niederschlag, so gebe man rasch das Schwefelammonium zu, um diese Abscheidung von Manganhydroxyd zu verhindern.

Hat man in der zweiten Gruppe Arsen oder Zinn gefunden, so reserviere man einen Teil des Filtrats zur Prüfung auf Säuren und verwende nur den andern zur weiteren Untersuchung auf Basen.

Trennung der ersten Gruppe.

Der Niederschlag durch Salzsäure wird nach dem Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser behandelt: etwa vorhandenes Chlorblei geht in Lösung und kann darin (nach dem Filtrieren) durch Schwefelsäure nachgewiesen werden (weißer Niederschlag von $PbSO_4$). — Auf dem Filter würden zurückbleiben Chlorsilber und Quecksilberchlorür, als in Wasser unlöslich. Man übergießt den etwaigen Rückstand (nach dem Auswaschen mit heißem Wasser) auf dem Filter mit Ammoniak: Quecksilberchlorür wird schwarz gefärbt (Bildung von Quecksilberamidochlorür, Dimercurammonchlorid, NHg^2H^2Cl), während Chlorsilber als komplexe Ammoniakverbindung (vgl. pag. 34) in Lösung geht. Man prüft das ammoniakalische Filtrat durch Zusatz von Salpetersäure (bis zur sauren Reaktion), ob Chlorsilber (weiß) gefällt wird.

Tabelle III. Trennung der ersten Gruppe.

Niederschlag, enthaltend: $AgCl$, $HgCl$, $PbCl^2$,
mit heißem Wasser behandelt:

Lösung $PbCl^2$. Mit H^2SO_4 : weißer Niederschlag.	Rückstand $AgCl$, $HgCl$. Mit Ammoniak:		
$PbSO_4$	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="716 1281 883 1397">Lösung Ag. Mit HNO_3: weißer, käsiger Niederschlag.</td> <td data-bbox="902 1281 1044 1376">Rückstand Hg als schwarzes NHg^2Cl.</td> </tr> </table>	Lösung Ag . Mit HNO_3 : weißer, käsiger Niederschlag.	Rückstand Hg als schwarzes NHg^2Cl .
Lösung Ag . Mit HNO_3 : weißer, käsiger Niederschlag.	Rückstand Hg als schwarzes NHg^2Cl .		

(Will man neben Quecksilberchlorür geringe Mengen von Chlorsilber mit Sicherheit nachweisen, so erhitze man das trockene Gemenge der Chloride in einem Glühröhrchen: Quecksilberchlorür wird sich verflüchtigen, während Chlorsilber als hornartige, geschmol-

hornsilber $AgCl$

zene Masse zurückbleibt, die vor dem Lötrohr auf Kohle weiter zu prüfen ist.)

Trennung der zweiten Gruppe.

Die Sulfide der zweiten Gruppe besitzen, analog den entsprechenden Oxyden, teils basischen, teils sauren Charakter, werden sich also z. T. mit Schwefelammonium nicht umsetzen, z. T. sich zu Sulfosalzen lösen. Es sind

Unlöslich:	Löslich:
Bleisulfid.	Arsentrisulfid.
Quecksilbersulfid.	Antimontrisulfid.
Kupfersulfid.	Antimonpentasulfid.
Wismutsulfid.	Zinnsulfür.
Cadmiumsulfid.	Zinnsulfid.

Kupfersulfid ist in gelbem Schwefelammonium etwas löslich, dagegen unlöslich in Na_2S und K_2S ; Quecksilbersulfid ist in Schwefelammonium unlöslich, dagegen etwas löslich in (alkalihaltigem) Schwefelnatrium und Schwefelkalium. Zinnsulfür ist in farblosem (Einfach-)Schwefelammonium unlöslich, dagegen leicht löslich in gelbem (Mehrfach-)Schwefelammonium. (Vgl. darüber, sowie über die entstehenden Sulfosalze die früheren Abschnitte.)

Um nun zunächst zu unterscheiden, ob Sulfide von beiden Arten oder nur von einer vorliegen, prüfe man einen kleinen Teil des Niederschlages auf sein Verhalten zu Schwefelammonium. Man übergieße in einem Reagenscylinder mit etwas Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, erwärme gelinde, filtriere dann von einem etwa bleibenden Rückstande ab und prüfe das Filtrat durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure, ob sich ein Sulfosalz in Lösung befindet, d. h. ob ein (gefärbter) Niederschlag von Sulfid entsteht.

*Die basischen
lösen sich in
sauren, die sauren
nicht in basischen*

43/2 Cl

*lange
lange*

*lange zu
immer
nicht in
gelbem
bleiben
aufsteigen*

Hat sich gar nichts gelöst, erfolgt also auf Zusatz von HCl nur weiße, milchige Abscheidung von Schwefel aus dem Ammoniumsulfid, so sind nur basische Sulfide vorhanden; man behandelt den Rest des Niederschlages direkt nach A.

Hat sich alles gelöst, so sind nur Sulfide der zweiten Abteilung vorhanden; man prüft den Rest direkt nach B.

Ist ein Teil ungelöst geblieben, der andere Teil dagegen gelöst worden, so trennt man den ganzen Rest des Niederschlags mit Schwefelammonium und prüft den unlöslichen Rückstand nach A, die Lösung dagegen nach B. Vgl. Tab. IV.

Tabelle IV. Trennung der zweiten Gruppe.

Niederschlag enthaltend:
PbS, HgS, CuS, Bi²S³, CdS und As²S³, Sb²S³, SnS², SnS²,
mit gelbem Schwefelammonium digeriert:

A. Rückstand: PbS, HgS, CuS, Bi ² S ³ , CdS. Mit verd. HNO ³ : <i>Salpetersäure</i>		B. Lösung: As ² S ³ , Sb ² S ³ , SnS ² (als Sulfosalze); mit HCl zu fällen. a) Trennung mit Salzsäure:		
Rückstand: <i>HgS.</i> In Königswasser gelöst; mit SnCl ² : weißer Niederschlag von HgCl oder grauer Niederschlag von Hg.	Lösung: Pb, Bi, Cu, Cd (als Nitrate). Mit verd. H ² SO ⁴ : <i>Schwefelsäure</i>	Rückstand: As ² S ³ , gelb. Mit HNO ³ oxydieren; mit Mg-mischung: kryst. Niederschlag (MgNH ⁴ AsO ⁴ 6H ² O).	Lösung: SbCl ³ , SnCl ⁴ . Sb: mit Zn auf Platinblech schwarzer Fleck. Sn: mit Zn fällen, in HCl lösen; mit HgCl ² weißer oder grauer Niederschlag (HgCl oder Hg).	
	Nieder-schlag weiß: Pb (als PbSO ⁴).	Lösung: Bi, Cu, Cd als Nitrate. Zusatz von NH ³ : <i>Ammoniak</i>	b) Trennung mit Ammoniumcarbonat:	
	Niederschlag weiß: Bi (als BiO ² H): in HCl gelöst, mit Wasser Abscheidung von BiOCl.	Lösung: Cu u. Cd: Cu: an der Blaufärbung zu erkennen. Cd: mit H ² S (eventuell nach Zusatz von KCN) gelber Niederschlag von CdS. <i>Cu(NH₃)₂(NO₃)₂</i>	Lösung: As ² S ³ . Oxydation mit HNO ³ etc. wie oben.	Rückstand: Sb ² S ³ , SnS ² . Trennung nach dem Lösen in HCl wie oben.

*Der Zusammenbau beim Ammoniumcarbonat
fester als bei Cadmiumcarbonat, es hält 10
nachweisbar KCN(CM)₂*

A. Weitere Trennung der basischen Sulfide.

Man übergießt das gut ausgewaschene Gemenge der Sulfide in einem Schälchen mit verdünnter Salpetersäure und kocht, bis keine Aenderung mehr erfolgt. Es gehen Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium in Lösung, Quecksilbersulfid bleibt als schweres, schwarzes Pulver ungelöst. — Das Quecksilbersulfid wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Königswasser gelöst (als HgCl^2). Diese Lösung gibt, nach dem Verdunsten der überschüssigen Säure, mit Zinnchlorürlösung einen weißen oder grauen Niederschlag, HgCl oder Hg .

Hat sich alles gelöst, mit Ausnahme von leichtem, obenauf schwimmendem Schwefel, so war Quecksilber nicht vorhanden. Beim Quecksilbersulfid könnte sich weißes PbSO^4 finden, vgl. pag. 35, c und e, ebenso weißes $\text{Hg}^3\text{S}^2(\text{NO}^3)^2$, vgl. pag. 36.

Zur weiteren Trennung versetzt man die salpetersaure Lösung zunächst (nach etwaigem Abdampfen von überschüssiger Säure) mit verdünnter Schwefelsäure, Blei wird als weißes Sulfat, PbSO^4 , gefällt. — Das Filtrat gibt auf Zusatz von Ammoniak einen weißen Niederschlag von Wismuthhydroxyd: BiO-OH , im Ueberschuß unlöslich. Man löse ihn jedenfalls nach dem Abfiltrieren in verdünnter Salzsäure und prüfe, ob durch Zusatz von viel Wasser die Abscheidung von weißem Wismutoxychlorid erfolgt. Nur dann ist die Gegenwart von Wismut wirklich erwiesen. — Kupfer und Cadmium werden durch Ammoniak zunächst ebenfalls gefällt, lösen sich aber im Ueberschuß wieder auf. Ist die Lösung blau gefärbt, so ist Kupfer zugegen. Zur Prüfung auf Cadmium entfärbt man

Beckendorf
Reagens
starkes
Reduktions
mittel
↓
HCl
HCl
HCl
Su Cl₂H₂

dann mit Cyankaliumlösung, gibt einen Ueberschuß von KCN zu und leitet Schwefelwasserstoff ein; ein gelber Niederschlag (CdS) zeigt Cadmium an. Ist die ammoniakalische Lösung farblos, so prüfe man direkt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, ob gelbes Schwefelcadmium ausfällt.

(Bleisulfat ist in konz. HNO_3 (vgl. Schwefelsäure c), ebenso auch in Ammonsalzen löslich, könnte also bei Anwesenheit von zuviel Salpetersäure oder infolge mangelhafter Entfernung des Schwefelammoniums (vor dem Lösen in HNO_3) übersehen werden und dann die Prüfung auf die andern Körper beeinträchtigen. — An Stelle von Wismuthhydroxyd könnten, bei mangelhafter Auswaschung des ursprünglichen H_2S -Niederschlages, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd etc. ausfallen. Bei Kupfer könnte sich Nickel und Kobalt finden, bei Cadmium Zink. Ebenso könnte hier $\text{Pb}(\text{OH})_2$ durch NH_3 gefällt werden, s. o.)

B. Weitere Trennung der sauren Sulfide.

Die Schwefelammoniumlösung enthält die Sulfosalze $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ — vielleicht auch CuS (vgl. pag. 41) — und gibt auf Zusatz von HCl einen gelben oder orangeroten, flockigen Niederschlag von As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 . (CuS wäre eventuell durch Behandeln mit Salpetersäure zu lösen und mit Ammoniak nachzuweisen. Auch ursprünglich vorhandenes schwarzes SnS wird hier als gelbes SnS_2 ausfallen, vgl. pag. 47.) Die Trennung der drei Sulfide kann in zweierlei Weise erfolgen, mit HCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Letztere Trennungsweise ist vorzuziehen, wenn auf Grund der Vorprüfung die Gegenwart hauptsächlich von Arsen zu vermuten.

1. Trennung mit Salzsäure. Man übergießt die durch Abpressen zwischen Papier möglichst getrock-

neten Sulfide mit konz. Salzsäure und erwärmt: Antimon und Zinn gehen als Chlorverbindungen in Lösung, während Arsensulfid und Schwefel ungelöst bleiben. (Auch Schwefelkupfer würde sich in HCl lösen; man prüfe in einigen Tropfen der Lösung mit Ammoniak, ob Blaufärbung der Lösung erfolgt.)

Von der salzsauren Lösung bringt man, zur Prüfung auf Antimon, zunächst einige Tropfen auf ein Platinblech und berührt letzteres in der Flüssigkeit mit etwas Zink. Es entsteht, falls Sb zugegen, ein schwarzer, am Platin haftender Fleck von Antimon. — Zur Prüfung auf Zinn, das in der Lösung als Zinnchlorid enthalten ist, versetzt man den Rest der salzsauren Lösung mit metallischem Zink; es fallen Zinn und Antimon als Metallschwamm aus. Nach Beendigung der Fällung gießt man die überstehende Chlorzinklösung ab und behandelt das zurückbleibende Metallpulver mit mäßig konzentrierter Salzsäure: diese nimmt nur das Zinn und zwar nun als Zinnchlorür auf, während Antimon ungelöst zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung von Zinnchlorür gibt mit Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von weißem Quecksilberchlorür oder grauem Quecksilber; vgl. pag. 47.

Beim Lösen in Salzsäure bleibt Arsensulfid (neben Schwefel) zurück. Zum Nachweis des Arsens wird As_2S_5 in warmer konz. Salpetersäure^x gelöst; die Flüssigkeit, welche Arsensäure enthält, befreit man durch Abdampfen von der überschüssigen Salpetersäure und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung prüfe man, ob durch Salmiak, Ammoniak und schwefels. Magnesium krystallinisches Magnesiumammoniumarseniat, $MgNH_4AsO_4$.

*Misch. H₂O₃
prüfen, ob
Sb Fleck auf
wird. Auch
Sb nachge-
wiesen*

*und nicht zu
As₂O₃
ist As₂O₅*

ebenfalls alkalisch reagieren.) Es lösen sich in der Natronlauge auf: Tonerde und ihr phosphorsaures Salz farblos, Chromoxyd grün; die übrigen Oxyde und Salze werden ebenso, wie durch NH_3 , gefällt. Bei Gegenwart von Eisen geht auch Chrom in den Niederschlag. Vgl. Tab. V.

Tabelle V. Trennung der dritten Gruppe I.

Niederschlag enthaltend: Fe, Cr, Al, Mn als Hydroxyde,
Fe, Al, Ba, Sr, Ca. Mg als Phosphate,
Ba, Sr, Ca (u. Mg) als Oxalate
mit Natronlauge im Ueberschusse behandelt:

<p>Lösung: Cr, Al, H_2PO_4.</p> <p>Cr: Lösung grün, gibt beim Kochen Fällung von Chromhydroxyd.</p> <p>Al: Lösung farblos (eventuell Cr durch Kochen zu fällen!):</p> <p>2 Teile:</p> <p>1) mit NH_4Cl: weißer Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$, resp. AlPO_4.</p> <p>2) mit NO^3H und NH_4HMoO_4: gelber Niederschlag bei Anwesenheit von H_2PO_4.</p>	<p>Niederschlag: Alle übrigen: auf H_2PO_4 u. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zu prüfen und dann nach der folgenden Tabelle weiter zu trennen.</p>
--	---

a) Die Natronlösung enthält, wenn sie smaragdgrün gefärbt, Chrom als Chromoxydnatron, Na^3CrO^3 ; dieses wird durch Kochen als Hydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, gefällt. Die nun nach dem Filtrieren oder schon ursprünglich farblose Lösung kann Tonerde und Phosphorsäure enthalten. Man prüft einen Teil durch Zusatz von Chlorammonium auf Tonerde: es fällt weißes Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bzw. Phosphat AlPO_4). Den andern Teil säuert man mit Salpetersäure an und prüft mit molybdäns. Ammonium auf Phosphorsäure. Ein namentlich bei gelindem Erwärmen entstehender gelber Niederschlag von $(\text{NH}_4)^3\text{PO}_4$. $(\text{MoO}_3)^{12}$ würde die Gegenwart derselben darlegen. (Vgl. pag. 61.)

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Molybdänsäure = H_2MoO_4
 $3(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{MoO}_4$
 spaltet sich in der Anhydrid u. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ u. lagern sich
 in 14 Mol. ein = $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 (\text{MoO}_3)_4$ mit Ammoniak
 löslich, nachweisen mit Magnesiumnitrat $(\text{Mg}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl})$
 $2\text{H}_4\text{OH}$

b) Der durch die Natronlauge entstandene Niederschlag ist gegebenen Falls (vgl. oben) zunächst auf Phosphorsäure und Oxalsäure zu prüfen. Wenn diese nicht zugegen sein können, so fahre man direkt nach IV, pag. 147 fort.

Man löse einen kleinen Teil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure und versetze ihn nach Zusatz von etwas konz. HNO^3 mit molybdäns. Ammonium. Bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht sofort oder wenigstens beim Stehen ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat. Einen zweiten kleinen Teil des Niederschlages koche man mit kohlen-saurem Natrium. Es werden dadurch die Basen als Hydroxyde und Carbonate gefällt, während die Oxalsäure als Natriumsalz in Lösung geht, z. B.



Diese Lösung wird, nach dem Abfiltrieren, mit Essigsäure angesäuert, zur völligen Verjagung der CO^2 aufgekocht und dann mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft. Ist diese zugegen, so entsteht ein weißer Niederschlag von oxals. Calcium, CaC^2O^4 .

Man untersucht nun den Rest des durch die Natronlauge entstandenen Niederschlages

nach I.: bei Gegenwart von H^3PO^4 und $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$;

nach II.: bei Gegenwart von H^3PO^4 und Abwesenheit von $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$;

nach III.: bei Abwesenheit von H^3PO^4 und Gegenwart von $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$;

nach IV.: bei Abwesenheit von H^3PO^4 und $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$.

Vgl. Tab. VI.

I. Bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure löst man den Rest des Niederschlages in

Tabelle VI. Trennung der dritten Gruppe II.

I. *Trennung bei Gegenwart von H^3PO^4 u. $H^2C^2O^4$.*

Man fällt H^3PO^4 mit Zinn, entfernt $H^2C^2O^4$ mit Na^2CO^3 . Nun fällt man mit NH^3 und NH^4Cl :

Niederschlag wie unten auf <i>Cr, Fe</i> u. <i>Mn</i> zu prüfen.	Filtrat: mit $(NH^4)^2S$ versetzt:
Niederschlag: <i>MnS</i> , fleischfarbig. (Vgl. Gr. IV).	Filtrat: nach Gruppe V u. VI auf <i>Ba, Sr, Ba</i> u. <i>Mg</i> zu prüfen.

II. *Trennung bei Gegenwart von H^3PO^4 und Abwesenheit von $H^2C^2O^4$.*

Man entfernt H^3PO^4 mit Zinn und fällt das Filtrat mit NH^3

Niederschlag: wie unten auf <i>Cr, Fe</i> u. <i>Mn</i> zu prüfen.	Filtrat: mit $(NH^4)^2S$ zu prüfen:
Niederschlag: <i>MnS</i> . (Vgl. Gr. IV).	Filtrat: nach Gruppe V u. VI auf <i>Ba, Sr, Ca</i> u. <i>Mg</i> zu prüfen.

III. *Trennung bei Gegenwart von $H^2C^2O^4$ und Abwesenheit von H^3PO^4 .*

Kochen mit Na^2CO^3 ; Rückstand in HNO^3 lösen, mit NH^3 (und NH^4Cl) fällen:

Niederschlag: wie unten auf <i>Cr, Fe</i> u. <i>Mn</i> zu prüfen.	Filtrat: nach Gr. V (u. VI) auf <i>Ba, Sr</i> u. <i>Ca</i> (u. <i>Mg</i> zu prüfen.
---	--

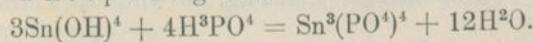
IV. *Trennung bei Abwesenheit von H^3PO^4 u. $H^2C^2O^4$, resp. Trennung der nach ihrer Entfernung durch NH^3 und NH^4Cl erhaltenen Niederschläge.*

Können enthalten: *Fe, Cr* u. *Mn*.

Man prüfe zunächst auf *Cr* durch Schmelzen mit Soda u. Salpeter und entferne dieses eventuell in gleicher Weise.
Fe u. *Mn* trennt man sodann mit essigs. Natrium:

Niederschlag: <i>Fe</i> als basisches Acetat.	Lösung: mit $(NH^4)^2S$ auf <i>Mn</i> zu prüfen.
--	---

konz. Salpetersäure und erhitzt die Lösung mit Zinnfolie im Ueberschuß. Durch das entstehende Zinnhydroxyd wird die Phosphorsäure als Zinn-Phosphat gefällt.



Man filtriert von dem ausgeschiedenen Gemenge von Zinnhydroxyd und Zinnphosphat zunächst

Probe
 kalt, nach Verdünnen mit Wasser ab, damit das Eisen-
 nitrat gelöst bleibt, laugt dann den Rückstand mit
 heißem Wasser öfters aus, um die in konz. Sal-
 petersäure schwer löslichen Nitrate ebenfalls in Lösung zu
 bringen¹⁾, und prüft zunächst mit molybdäns. Ammonium
 ob die Phosphorsäure ausgefällt ist. (Wäre noch H^3PO^4
 zugegen, so würde man die Behandlung mit Zinnfolie zu
 wiederholen haben.) — Die phosphorsäurefreie Lösung ver-
 setzt man mit kohlen-saurem Natrium im Ueber-
 schuß und kocht: die Oxalsäure geht in Lösung
 während die Basen (als Hydroxyde und Carbonate) ge-
 fällt werden. Dieser Niederschlag wird dann in Sal-
 petersäure gelöst und die Lösung mit Salmiak
 und Ammoniak gefällt. Es fallen nun (da H^3PO^4
 und $H^2C^2O^4$ entfernt sind) nur Eisen, Chrom und
 Mangan als Hydroxyde aus; sie werden nach IV.
 weiter getrennt. Die von einem etwa entstehenden Nieder-
 schlage abfiltrierte Lösung²⁾ ist nach Gruppe V und VI
 auf Baryum, Strontium, Calcium und Ma-
 gnesium zu prüfen³⁾.

(Nach einem neueren Vorschlag von Werner
 Mecklenburg⁴⁾ benutzt man zur Fällung der Phos-
 phorsäure fertige Zinnsäure.

Die Darstellung geschieht nach folgender Vor-
 schrift: 150 g granulierten Zinnes werden portionsweise

1) Um Eisen, das als basisches Nitrat im Rückstande ge-
 blieben sein könnte, sicher nicht zu übersehen, digeriere man den
 Rückstand schließlich (zur Lösung) mit überschüssigem Mehr-
 fachs-wefel-ammonium: Eisen bleibt dann als schwar-
 zes FeS ungelöst und kann, wie üblich, erkannt werden.

2) War die Zinnfolie kupferhaltig, so wird das Filtrat blau
 erscheinen.

3) Man kann auch zu völliger Sicherheit vorher noch mit $(NH^4)^2S$
 auf Mangan prüfen, ebenso bei II, III u. IV. Vgl. Tab. VI, I u. II!

4) Z. analyt. Ch. 52,293 ff.

in ein äußerlich mit Eiswasser gekühltes Gemisch von 750 cc konz. Salpetersäure — ($d = 1,4$) — und 750 cc Wasser unter lebhaftem Umschütteln so langsam eingetragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht wesentlich über 0° steigt. Das gesamte Zinn löst sich dabei zu einer eigentümlich grau gefärbten, in der Durchsicht klaren kolloidalen Lösung auf, die, in etwa 10 l Wasser von Zimmertemperatur eingegossen, sämtliches Zinn als weißes Zinnhydroxyd ausscheidet. Den Niederschlag läßt man absitzen, wäscht ihn mehrmals durch Dekantation aus, filtriert ihn durch Leinwand und wäscht ihn schließlich auf dem Filter bis zu fast völligem Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser aus. Nach dem Auswaschen läßt man den sich in Form einer Gallerte darstellenden Niederschlag abtropfen und hebt ihn dann für die Verwendung bei der Analyse in feuchtem Zustande auf; der SnO_2 -gehalt der Gallerte beträgt im Durchschnitt etwa 10%¹⁾.

Das Abscheiden der Phosphorsäure geschieht in folgender Weise: die von Chlorwasserstoffsäure möglichst freie Lösung der Phosphorsäure, die auf je 100 cc etwa 15 cc konz. Salpetersäure — $d = 1,4$ — enthalten soll, wird je nach der Menge der abzuscheidenden Phosphorsäure mit 1—2 Eßlöffeln des Zinndioxydhydrates versetzt²⁾, bis zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde in lebhaftem Kochen erhält. Darnach wird die Suspension durch ein gewöhnliches Filter filtriert; das Filtrat ist bis auf die ersten Anteile, die meist leicht getrübt sind und deswegen zurückgegossen werden sollen, ganz blank; die Filter verstopfen sich nicht. Ein Teil des

1) Von C. F. Kahlbaum, Chem. Fabrik, Adlershof bei Berlin fertig zu beziehen.

2) Mit weniger SnO_2 kommt man zum Ziele, wenn man die phosphorsäurehaltige Lösung mehrmals mit kleineren Mengen des Zinnsäuregels behandelt.

Zinnsäuregels wird mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft. Ergibt die Prüfung des Filtrats mit Ammoniummolybdat, daß noch etwas Phosphorsäure in der Lösung enthalten ist, so wird der ganze Prozeß wiederholt. — Das von Phosphorsäure freie Filtrat wird zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wird, zur Entfernung etwa im Zinn enthaltenen und bei der Darstellung der Zinnsäure nicht vollkommen entfernten Kupfers oder Bleis, sowie der möglicherweise vorhandenen äußerst geringen Menge von Zinn, in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; der etwa auftretende Niederschlag¹⁾ wird, eventuell nach Durchschütteln mit einer ganz kleinen Menge der Zinnsäuregallerte — zur Klärung — abfiltriert und dann weiter geprüft.

II. Wenn nur Phosphorsäure zugegen ist, entfernt man diese, wie bei I, mit HNO_3 und Sn, oder mit Zinnsäuregallerte, fällt im Filtrat mit NH_4Cl und NH_3 Eisen, Chrom und Mangan (nach IV. zu trennen!) und prüft das Filtrat dieses Niederschlages nach Gruppe V und VI auf Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

III. Ist keine Phosphorsäure, aber Oxalsäure zugegen, so kocht man den Rest des durch Natronlauge entstandenen Niederschlages direkt mit kohlen-saurem Natrium aus, wobei Oxalsäure in Lösung geht. Man filtriert ab, wäscht gut aus, löst den Rückstand, die Basen enthaltend, in Salpetersäure, fällt mit Salmiak und Ammoniak Eisen, Chrom und Mangan (nach IV weiter zu trennen!), filtriert ab und prüft das Filtrat

1) Bei Anwendung von reinstem Zinn „Kahlbaum“ kann für die gewöhnlichen Analysen die Fällung mit H_2S unterbleiben.

*Natron
Lauge
Nieder-
schlag*

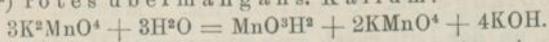
nach Gruppe V auf Baryum, Strontium und Calcium¹⁾.

IV. Die Niederschläge, welche Chrom, Eisen und Mangan enthalten können, prüft man zunächst auf Chrom. Man schmilzt zu diesem Behufe eine geringe Menge derselben auf dem Platinblech mit etwas Soda und Salpeter zusammen ^{als Lösungsmittel} und zieht die Schmelze mit wenig heißem Wasser aus. Ist die Lösung gelb gefärbt (durch chroms. Kalium, K^2CrO^4), so ist Chrom zugegen. Ist dies der Fall, so schmilzt man den ganzen Rest des Niederschlages im Tiegel mit Soda und Salpeter und laugt nach dem Erkalten das chroms. Alkali mit Wasser aus. Der Rückstand würde Eisen und Mangan als Oxyde enthalten; er wird, wie folgt, weiter geprüft²⁾.

Zur Trennung von Eisen und Mangan löst man den Rest des Niederschlages (wenn Cr nicht zugegen war) oder den (nach dem Auslaugen des chroms. Alkalis gebliebenen) Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und versetzt mit essigs. Natrium, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit (von $FeCl^3$) in eine rote (von $Fe(C^2H^3O^2)^3$) übergegangen ist. Dann erhitzt man nach genügendem Verdünnen zum Sieden: es fällt das Eisen als basisch essigs. Eisenoxyd, $Fe(OH)^2(C^2H^3O^2)$, während das

1) Magnesium könnte hier in Spuren sich gleichfalls finden; im Filtrate von Gruppe V nachzuweisen nach Gr. VI.

2) Ist Mangan vorhanden, bildet sich beim Schmelzen grünes mangansaures Kalium; zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so entsteht daraus (neben unlöslichem braunem MnO^3H^2) rotes übermangans. Kalium:



Sollte deshalb die entstehende Lösung rot gefärbt sein, so versetze man sie mit etwa dem gleichen Volum Alkohol und koche auf. Es wird die Uebermangansäure zu Manganhyperoxydhydrat reduziert und die gelbe Färbung des chroms. Alkalis tritt deutlich hervor.

*manganige
säure
MnO(OH)₂*

Mangan in Lösung bleibt. Letzteres wird mit Schwefelammonium als fleischfarbendes Mangansulfür, MnS , gefällt.

Trennung der vierten Gruppe.

ERSTER GANG.

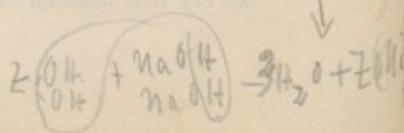
Man zieht den Niederschlag, nachdem man ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen hat, auf dem Filter mit verdünnter, kalter Salzsäure aus. Schwefelmangan und Schwefelzink gehen als Manganchlorür und Zinkchlorid in Lösung. (Man filtriert ab und wäscht mit H^2S -haltigem Wasser nach.) Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben auf dem Filter zurück.

Tabelle VII. Trennung der vierten Gruppe. I. Gang.

Niederschlag enthält MnS , ZnS , NiS , CoS .
Mit verdünnter Salzsäure:

Lösung. $ZnCl^2$, $MnCl^2$.		Rückstand. NiS , CoS .	
Versetzen mit $NaOH$ im Ueberschuß:		In Königswasser lösen und mit KNO^3 fällen (vgl. pag. 151):	
Lösung: Zn als Na^2ZnO^2 . Mit H^2S : weißer Niederschlag.	Niederschlag: Mn als weißes MnO^2H^2 , rasch sich bräunend.	Niederschlag: Co , als gelbes $K^3Co(NO^2)^6$.	Filtrat: mit Natronlauge auf Ni zu prüfen: eventuell apfelgrüner Niederschlag von NiO^2H^2 .

Die Lösung erwärmt man bis zu vollständiger Verjagung des noch in ihr enthaltenen H^2S und versetzt mit Natronlauge im Ueberschuß. Mangan fällt als weißes, an der Luft rasch sich bräunendes Hydroxydul, $Mn(OH)^2$, während Zink sich zuerst als Hydroxyd niederschlägt, aber als Zinkoxydnatron, Na^2ZnO^2 , wieder in Lösung geht. Es kann aus der abfiltrierten,



alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff als weißes Zinksulfid, ZnS , gefällt werden.

Das auf dem Filter zurückgebliebene, in Salzsäure unlösliche Gemenge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt löst man in Königswasser unter Erwärmen auf. Man verjagt dann die Hauptmenge der überschüssigen Säure, versetzt tropfenweise mit Natronlauge (zur Neutralisation), bis eben ein bleibender Niederschlag von Hydroxyden entsteht, fügt Essigsäure im Ueberschuß und essigs. Natrium hinzu und versetzt schließlich mit einer konz. Lösung von salpetrigs. Kalium in nicht zu geringer Menge. Ist Kobalt zugegen, so entsteht direkt oder nach einigem Stehen ein gelber, kristallinischer Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxyd-kali, $K^3Co(NO^2)^6$. Man filtriert nach mehrstündigem Stehen ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge, ob eine apfelgrüne Fällung von Nickelhydroxydul, $Ni(OH)^2$, entsteht. Man prüfe den Nickelniederschlag jedenfalls auf sein Verhalten in der Phosphorsalzperle. (Man kann auch hier Nickel und Kobalt mit Dimethylgloxim trennen (Gang II!): Man gebe zur Lösung von $NiCl^2$ und $CoCl^2$ Ammoniak und führe dann die Trennung durch, wie unten besprochen.)

ZWEITER GANG.

Da die Trennung des Schwefelammonniederschlages mit verdünnter Salzsäure (s. o.) gewisse Schwierigkeiten bietet, d. h. etwas Kobalt und Nickel in die Lösung gehen kann, sei hier eine zweite Methode der Trennung aufgenommen:

*Wolframsäure
Königswasser*

*finden sich
Salz
Phosphorsalzperle
Königswasser
Salze*

*kal
+Zinn*

Tabelle VIII. Trennung der vierten Gruppe, II. Gang.

Niederschlag enthält MnS , ZnS , NiS , CoS .
Lösen in HCl und HNO_3 ; Fällern mit $NaOH$ u. Br .

Filtrat: Zn als Na_2ZnO_2 . Mit H_2S : weißer Niederschlag.	Niederschlag: Mn , Co , Ni als MnO^3H^2 , NiO^3H^2 , CoO^3H^2 . Lösen in HCl , Fällern mit NH_3 u. H_2O^2 :
--	--

Filtrat: Co , Ni . Die ammoniakalische Lösung wird mit Dimethylglyoxim gefällt:	Niederschlag: Mn als braunes MnO^3H^2 . Mit Soda und Salpeter schmelzen.
--	---

Niederschlag: Ni als scharlach- rotes Dimethyl- glyoximsalz.	Filtrat: Mit HCl u. $KClO_3$ zu oxydieren, dann Co mit Rhodanamon u. Amylalkohol nachzuweisen (blaue Schicht!).
---	--

Der Niederschlag wird in einem Schälchen mit wenig starker Salzsäure gekocht und, wenn die von der Lösung des Schwefelmangans und Schwefelzinks herrührende Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei Schwefelkobalt und Schwefelnickel vollständig in Lösung gehen, zur Syrupdicke verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser (unter eventuellem Zusatz von etwas Salzsäure) aufgelöst und der nicht gelöste Schwefel abfiltriert. Das klare Filtrat versetzt man nun mit Natronlauge im Ueberschuß (prüfen, ob die mit der Lösung befeuchteten Finger schlüpfrig werden!), gibt ohne abzufiltrieren nicht zu wenig Bromwasser oder — wenn die Lösung schon ziemlich verdünnt ist — ein paar Tropfen Brom zu und erwärmt unter Umschütteln. Dann wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. (Sollte das Filtrat infolge Bildung von Permanganat rot gefärbt sein, so erwärmt man es nach Zusatz von etwas Alkohol: Reduktion zu MnO^3H^2). Im Niederschlage befinden sich Mangan, Nickel und Kobalt als MnO^3H^2 ,

NiO^3H^3 und CoO^3H^3 , im Filtrate Zinkoxydnatron (Natriumzinkat).

Aus dem Filtrate kann durch Schwefelwasserstoff das Zink als weißes Zinksulfid (ZnS) gefällt werden.

Der Niederschlag (enthaltend Mangan, Nickel und Kobalt) wird in wenig konzentrierter Salzsäure (unter Chlorentwicklung) gelöst, die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft, mit wenig Wasser in ein Kölbchen gespült und dann mit viel (!) Ammoniak (am besten unter Zusatz von etwas konzentriertem) versetzt. Von den so zunächst entstehenden Hydroxydulen von Mangan, Nickel und Kobalt, lösen sich die von Ni u. Co im überschüssigen Ammoniak wieder auf. Mangan-Hydroxydul fällt z. T. aus, z. T. bleibt es infolge der Gegenwart von Chlorammonium gelöst. Um es vollständig in den Niederschlag zu bringen, versetzt man jetzt mit 2—3 cc Wasserstoffsperoxyd und erhitzt zum beginnenden Sieden. Es fällt das Mangan als braunes Hydroxyd aus (durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu prüfen!).

Um im Filtrate auf Nickel und Kobalt zu prüfen, gibt man zur ammoniakalischen Lösung alkoholische Dimethylglyoximlösung; es fällt Nickel als scharlachrotes Dimethylglyoximsalz aus. Dieser Niederschlag wird aufs Filter gebracht; das Filtrat prüft man analog, ob die Fällung vollständig war.

Das auf Kobalt zu prüfende Filtrat befreit man durch gelindes Erwärmen vom Alkohol, säuert mit Salzsäure an, gibt zur Zerstörung des Dimethylglyoxims etwas Kaliumchlorat zu, erwärmt und verjagt schließlich das Chlor. Die erhaltene Lösung nimmt bei Gegenwart von Kobalt meist deutlich blaue Farbe an. Nun ver-

dampft man zur Trockne, löst in wenig Wasser, fügt eine gesättigte Rhodanammioniumlösung zu und schüttelt mit etwas Amylalkohol. Die obenaufschwimmende Amylakoholschicht zeigt blaue Färbung. (Vgl. Kobalt, pag. 27, f u. g.)

Trennung der fünften Gruppe.

ERSTER GANG.

Die Carbonate werden zunächst in wenig Salzsäure aufgenommen, so daß eine möglichst konzentrierte, aber nur schwach saure Lösung der Chloride erhalten wird. Einen kleinen Teil dieser Flüssigkeit prüft man auf sein Verhalten zu Gipslösung (CaSO_4).

Tabelle IX. Trennung der fünften Gruppe, I. Gang.

Niederschlag kann enthalten BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 .

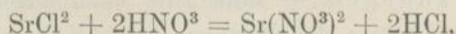
Lösen in HCl ; Zusatz von Gipslösung:

Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von <i>Ba</i> u. <i>Sr</i> . Nachweis des <i>Ca</i> mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ weißer Niederschlag von CaC_2O_4 .	Es entsteht weiße Fällung: Verdampfen der Lösung und Trennen mit Alkohol.	
	Rückstand: BaCl_2 , durch die Flammenfärbung (grün) zu erkennen.	Lösung SrCl_2 , CaCl_2 . Ueberführung in Nitrate und neue Trennung mit Alkohol:
	Rückstand: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Färbt die Flamme carminrot.	Lösung: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Prüfung mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$: weißer Niederschlag CaC_2O_4 .

a) Entsteht nach Zusatz derselben weder direkt, noch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so sind Baryum und Strontium abwesend. Man versetzt dann den Rest der Lösung mit Ammoniak und oxals. Ammon, worauf bei Gegenwart von Calcium eine weiße Fällung von oxals. Calcium, CaC_2O_4 , eintritt.

b) Bringt dagegen Gipslösung direkt weiße Fäl-

lung hervor, so ist wahrscheinlich Baryum zugegen: entsteht die Trübung erst nach einiger Zeit, so ist wahrscheinlich nur Strontium vorhanden. — In letzteren beiden Fällen verdampft man den Rest der Lösung auf dem Wasserbade zur völligen Trockne, trocknet den gepulverten Rückstand bei 130° und zieht dann mit starkem Alkohol aus (vgl. pag. 14). Es bleibt Baryumchlorid zurück, während SrCl^2 und CaCl^2 sich lösen. Man filtriert durch ein ungenähtes Filter ab und prüft den Rückstand von BaCl^2 , ob er die Flamme grün färbt. — Den abfiltrierten Alkohol verdunstet man und sieht zu, ob überhaupt etwas in Lösung gegangen ist. Die hier etwa zurückbleibenden Chloride führt man durch zweimaliges Abdampfen mit überschüssiger, konz. chlorfreier Salpetersäure in die Nitrate über:



und behandelt diese, wie oben, wieder mit starkem Alkohol: Strontiumnitrat bleibt ungelöst zurück (auf die carminrote Färbung der Flamme zu prüfen), Calciumnitrat geht in Lösung. Die alkoholische Lösung desselben befreit man durch Erwärmen von Alkohol, fällt etwa noch vorhandene Spuren von Sr und Ba mit Schwefelsäure¹⁾, filtriert eventuell ab und prüft mit Ammoniak und oxals. Ammon auf Calcium.

ZWEITER GANG.

Man löse die Carbonate in wenig Essigsäure und prüfe zunächst einen kleinen Teil der Lösung mit Kaliumdichromat auf Baryum.

1) Es fällt dabei aus konzentrierten Lösungen auch das Calcium teilweise als Sulfat aus, doch bleibt immer ein der Löslichkeit des Calciumsulfats entsprechender Teil gelöst.

Tabelle X. Trennung der fünften Gruppe, II. Gang.

Niederschlag enthält $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$.
Lösen in $C^2H^4O^2$, Prüfung eines Teils mit $K^2Cr^2O^7$:

Es entsteht ein gelber Niederschlag: $BaCrO^4$. (Anwesenheit von Ba). Man fälle im Reste das Ba mit $K^2Cr^2O^7$ und prüfe das Filtrat mit NH^3 u. $(NH^4)^2CO^3$:	Es entsteht kein Niederschlag: Anwesenheit von Ba. Man prüfe einen Teil der Lösung mit Gipslösung:
Es entsteht kein Niederschlag: Anwesenheit von Ca u. Sr.	Es entsteht ein Niederschlag: man löst in $C^2H^4O^2$: den einen Teil prüft man mit Gipslösung auf Sr:
Ist Sr nicht vorhanden, so prüfe man den andern Teil mit NH^3 u. $(NH^4)^2CO^4$ auf Ca.	Entsteht Niederschlag, so fälle man im Reste Sr mit H^2SO^4 u. prüfe das Filtrat mit NH^3 u. $(NH^4)^2CO^4$ auf Ca.
	Es entsteht kein Niederschlag: Anwesenheit von Sr. Prüfung des Restes der Lösung auf Ca mittelst NH^3 und $(NH^4)^2CO^4$.
	Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Sr. Man fälle im Reste Sr mit H^2SO^4 und prüfe das Filtrat mit NH^3 u. $(NH^4)^2CO^4$ auf Ca.

a) Entsteht ein gelber Niederschlag, so ist Baryum zugegen. — Man fälle dann aus dem Reste der essigs. Lösung das Baryum durch Kaliumdichromat, filtriere vom entstandenen Niederschlage ab und koche das Filtrat zur Fällung von Strontium und Calcium mit Ammon und kohlen. Ammonium. Entsteht kein Niederschlag, so sind Strontium und Calcium abwesend; entsteht ein Niederschlag, so sammle man diese Carbonate auf einem Filter, wasche sie gut aus und löse sie nun in wenig Essigsäure.

Die Lösung der Acetate teile man in 2 Teile und prüfe den einen mit Gipslösung auf Strontium. Entsteht weder direkt noch bei längerem Stehen ein Niederschlag, ist also Strontium abwesend, so neutralisiere man den andern Teil der Acetatlösung mit Ammoniak und prüfe durch Zusatz von oxals. Ammonium auf Calcium. — Entsteht mit Gipslösung ein Niederschlag (von $SrSO^4$), ist sonach Strontium vorhanden, so

fälle man aus dem zweiten Teile der Acetat-
lösung das Strontium durch Schwefelsäure,
wobei man vor dem Abfiltrieren zweckmäßig einige Zeit
stehen läßt, und prüfe dann das Filtrat mit oxals.
Ammonium auf Calcium.

b) Entsteht durch chroms. Kalium kein
Niederschlag, so ist Baryum abwesend: man
prüfe dann den Rest der essigs. Lösung auf Stron-
tium (mit CaSO_4) und auf Calcium (mit oxals. Am-
mon), wie oben auseinandergesetzt ist.

Trennung der sechsten Gruppe.

Da in der Lösung noch Spuren von Baryum und
Calcium enthalten sein könnten, prüfe man auf ersteres
mit einigen Tropfen Schwefelsäure, dann auf letz-
teres mit NH_3 und etwas oxals. Ammonium. Ent-
stehen Niederschläge, so filtriere man ab.

Dann prüfe man zunächst einen Teil der (so von
Ba und Ca befreiten) Lösung durch Zusatz von phos-
phors. Natrium auf Magnesium. Ist dieses
vorhanden, so entsteht direkt oder wenigstens nach eini-
ger Zeit ein krystallinischer Niederschlag
von phosphors. Ammon-Magnesium, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Ist Magnesia nicht vorhanden, so verfährt
man mit dem Rest der Lösung nach I; ist sie zugegen,
nach II. (Siehe Tabelle XI, S. 158).

I. Der Rest der magnesiafreien Lösung wird
zur Trockne verdampft und in einem Porzellan- oder
Platintiegel gelinde geglüht, so lange noch Ammon-
salze entweichen. Bleibt kein Rückstand, so sind Ka-
lium und Natrium nicht zugegen. Bleibt ein
Rückstand, so wird er in möglichst wenig Wasser auf-
genommen und die konzentrierte Lösung in 2 Teile geteilt.

rauche
Lösung
bei alkalisch
falls
Magnesium
hydroxyd

Tabelle XI. Trennung der sechsten Gruppe.

A. Prüfung auf Mg, K, Na.

Man prüft einen Teil mit Na^2HPO^4 auf Mg:

Entsteht Niederschlag von $\text{Mg}(\text{NH}^4)\text{PO}^4$, so ist Mg im Reste nach dem Verjagen der Ammonsalze mit $\text{Ba}(\text{OH})^2$ zu fällen, das Filtrat (nach Entfernung des Ba durch $(\text{NH}^4)^2\text{CO}^3$) einzudampfen und zu glühen.

Entsteht kein Niederschlag, so verdampft man den Rest und verjagt durch Glühen die Ammonsalze.

B. Prüfung auf NH^3

In der ursprünglichen Substanz oder Lösung mit Natronlauge nachzuweisen, vgl. pag. 159.

Bleibt kein Rückstand, so sind K u. Na abwesend; bleibt ein Rückstand, so ist er mit Weinsäure auf Kalium, mit Kaliumantimoniat auf Natrium zu prüfen.

Den einen Teil prüft man nach Zusatz von essigs. Natrium mit Weinsäurelösung auf Kalium. Ist dieses zugegen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem weins. Kalium, $\text{KHC}^4\text{H}^4\text{O}^6$, direkt oder wenigstens nach einiger Zeit.

Den zweiten Teil versetzt man zur Prüfung auf Natrium mit einer klaren, frisch bereiteten Lösung von saurem pyroantimons. Kalium, $\text{K}^2\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7$. Natriumsalze geben damit direkt oder beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimons. Natrium, $\text{Na}^2\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7$. (Die auf Natrium zu prüfende Lösung darf nicht sauer reagieren, sonst fällt flockige Antimonsäure. Man neutralisiere gegebenen Falls mit etwas Ammoniak.)

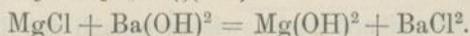
Zur Prüfung geringer Rückstände auf Kalium- und Natriumverbindungen kann auch das Verhalten derselben in der nicht leuchtenden Flamme benutzt werden. Na erteilt gelbe, K violette Färbung. Die Na-flamme verdeckt die K-flamme; zur Erkennung der K-flamme benutze man ein blaues Glas oder ein Indigoprisma. (Vgl. pag. 11 und 12.)

x
im die etwa
freierwirdende
Mineralsäure
zu binden
3 P
 $\text{KCl} + \text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \rightarrow$
 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{HCl}$
 $\text{HCl} + \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \rightarrow$
 $\text{NaCl} + \text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$

ed. Kur.
nominik

am
Faly

II. Ist in der Lösung Magnesia vorhanden, so muß diese zunächst entfernt werden. Man verdampft den Rest zur Trockne, verjagt, wie oben, die Ammonsalze und nimmt den Rückstand in Wasser und etwas Salzsäure auf. (Die Ammonsalze würden die Fällung der Magnesia beeinträchtigen, vgl. pag. 17; der Rückstand löst sich in Wasser nicht mehr vollständig, weil die Magnesiasalze beim Glühen zum Teil basisch werden.) Die Lösung wird in der Siedhitze mit Barytwasser gefällt. Es fällt Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)^2$:



(Außerdem wird eventuell vorhandene H^2SO^4 etc. gefällt.)

Das Magnesiumhydroxyd wird abfiltriert, das Filtrat mit kohlens. Ammon von Baryum befreit und die von kohlens. Baryum abfiltrierte Lösung, wie bei I angegeben, auf K und Na geprüft.

Zur Prüfung auf Ammonsalze gibt man zur ursprünglichen Substanz oder Lösung Natronlauge und erwärmt. Es entweicht gegebenen Falls Ammoniakgas, am Geruch und am Verhalten zu feuchtem Curcumapapier (Bräunung), sowie zu einem mit Essigsäure befeuchteten Glasstabe zu erkennen. Es bilden sich in letzterem Falle in der Nähe des Glasstabes Nebel von essigs. Ammon.

od. Phosphorsäure

ammonium