

X. Gang der qualitativen chemischen Analyse zur Auffindung der häufiger vorkommenden Stoffe ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium; von Emil Zettnow.

Es ist bei dieser Methode auf folgende Stoffe, die sich sämmtlich in einer wässrigen Lösung befinden mögen, Rücksicht genommen:

- | | | | |
|------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| I. | 1) Bleioxyd. | 2) Quecksilberoxydul. | 3) Silberoxyd. |
| II. | 4) Kalk. | 5) Baryt. | 6) Strontian. |
| III. | 7) Ammon. | 8) Natron. | 9) Kali. |
| IV. | 10) Arsenige Säure. | 11) Arsensäure. | |
| | 12) Antimonoxyd. | 13) Antimonsäure. | |
| | 14) Zinnoxidul. | 15) Zinnoxid. | 16) Quecksilberoxyd. |
| | 17) Kupferoxyd. | 18) Kadmiumoxyd. | |
| | 19) Wismuthoxyd. | | |
| V. | 20) Eisenoxydul. | 21) Eisenoxyd. | 22) Chromoxyd. |
| | 23) Thonerde. | | |
| VI. | 24) Manganoxydul. | 25) Magnesia. | |
| | 26) Kobaltoxydul. | 27) Nickeloxydul. | |
| VII. | 28) Zinkoxyd. | | |

I.

Man fügt zu der Lösung überschüssige Salzsäure und fällt durch dieselbe den größten Theil des Bleioxyd's, sämmtliches Quecksilberoxydul und Silberoxyd. Nach zweimaligem Auswaschen mit kaltem Wasser übergießt man die Chlormetalle auf dem Filtrum

- a) mit kochendem Wasser und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Eine hierdurch entstehende weißse Trübung deutet auf *Bleioxyd.*
- b) mit starkem Ammon. Eine graue oder schwarze Färbung deutet auf *Quecksilberoxydul.*
- c) Zum Filtrat von b. setzt man überschüssige Salpetersäure. Ein hierdurch entstehender weißer käsiger Niederschlag beweist die Gegenwart von *Silberoxyd.*

II.

Das Filtrat von I. versetzt man hierauf mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure. Es fallen völlig Bleioxyd, Baryt, Strontian und der größte Theil des Kalk's. Man wäscht den Niederschlag 2 bis 3mal 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 *Bleioxyd*.
- c) Den bei b. erhaltenen Rückstand kocht man nach dem Auswaschen mittelst Wassers 10 bis 15 Minuten lang mit kohlensaurem Natron, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, übergießt ihn auf dem Filtrum mit etwas Salzsäure und theilt die durchlaufende Flüssigkeit nach der Neutralisation durch Ammon in zwei Theile.
 - α) Den kleineren versetzt man mit ziemlich viel einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefelsaurem Strontian. Eine sogleich eintretende Trübung, die in 1 bis 2 Minuten stark wird, beweist die Gegenwart von *Baryt*.
 - β) Den größern versetzt man mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und dem anderthalbfachen Volumen 90 Proc. Alkohol, schüttelt tüchtig, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit Wasser, jagt den Alkohol durch Eindampfen der Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest und versetzt denselben mit Gypslösung, welche nicht augenblicklich, sondern erst noch $\frac{1}{2}$ Minute eine allmählich

stärker werdende Trübung hervorbringen darf;
dieselbe deutet auf *Strontian*.

III.

Von dem bei II. erhaltenen Filtrate versetzt man etwa den vierten Theil in einem kleinen Kölbchen mit überschüssigem Barytwasser und erhitzt zum Kochen.

- a) Durch den Geruch und die Reaction der entweichenden Dämpfe auf Lakmus erkennt man die Anwesenheit von *Ammon*.
- b) Nach der völligen Austreibung des Ammons filtrirt man, versetzt die durchlaufende Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensaurem Ammon und concentrirt nach dem Filtriren die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest. Ein Tropfen derselben, mittelst eines Platindrahtes in die farblose Flamme eines Bunsen'schen Brenners gebracht, färbt dieselbe
 - α) intensiv gelb: *Natron*.
 - β) violett, wenn man sie durch ein blaues Glas betrachtet: *Kali*.

IV.

Den Rest des bei II. erhaltenen 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, Kadmium und Wismuth aus der Lösung niedergeschlagen. Bei Gegenwart von Quecksilber geht die Ausfällung der Metalle nicht gut von Statten, da sich das Zink amalgamirt 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 Ausfüllung ebenso schnell beendet, als bei Abwesenheit von Quecksilber. Die Metalle filtrirt man ab und verfährt mit dem Filtrate nach V.

A) Man hat beim Hineinhalten von kaltem Porcellan 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 oxydirt sie mit Salpetersäure.

a) α) 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*.

β) 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 filtrirte Lösung in überschüssiges Quecksilberchlorid. Ein entstehender weisser Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von *Zinn*.

b) Zu einem kleinen Theilchen der salpetersauren Lösung der Metalloxyde setzt man Zinnchlorür. Die Entstehung eines weissen, bald grauschwarz werdenden Niederschlags deutet auf . . . *Quecksilberoxyd*.

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 Filtrum mit Ammon, dem man einige Tropfen Salmiak zugesetzt hat.

a) Die durchlaufende Flüssigkeit

aa) prüft man mit Ferrocyankalium auf

Kupferoxyd.

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

NB. Um neben viel Kupfer sehr geringe Mengen von Kadmium 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 unterschwefelsaurem Natron hinzu, bis die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchig erscheint. Hierbei wird alles Kupfer als schwarzes Schwefelkupfer abgeschieden, während alles Kadmium gelöst bleibt und nach dem Filtriren der Lösung und dem Concentriren derselben durch Natronlauge gefällt werden kann.

β) 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 . . *Wismuthoxyd.*

V.

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

a) ein kleines Theilchen der Flüssigkeit mittelst 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 Neu-

tralisation mittelst Ammon mit überschüssigem kohlen-
saurem Baryt¹⁾, schüttelt etwa 10 Minuten lang und
filtrirt. Mit der durchlaufenden Flüssigkeit verfährt
man nach VI. Den Niederschlag übergießt man nach
dem Auswaschen mit Wasser, in einer Porcellanschale
mit verdünnter Schwefelsäure, kocht, bis alle Kohlen-
säure entwichen ist, und filtrirt. Die durchlaufende
Flüssigkeit übersättigt man mit ziemlich viel Natron-
lauge und fügt, ohne vorher zu filtriren, soviel über-
mangansaures Kali zu derselben, daß sie durch das-
selbe röthlich gefärbt erscheint, setzt dann 1 bis 2
Tropfen Salmiak hinzu, kocht auf und filtrirt. Die
durchlaufende Flüssigkeit theilt man in zwei Theile.

- α) Den einen versetzt man mit etwas essigsauerm
Bleioxyd und säuert ihn alsdann mit Essigsäure
stark an. Ein hierbei entstehender gelber Nie-
derschlag von chromsaurem Bleioxyd beweist die
Gegenwart von *Chromoxyd*.
- β) Zum andern fügt man überschüssiges Chlorammo-
nium und fällt dadurch *Thonerde*.

VI.

Das bei V. b) erhaltene Filtrat versetzt man mit über-
schüssiger Schwefelsäure, filtrirt und übersättigt die durch-
laufende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon. Nach ge-
lindem, einige Minuten anhaltendem Erwärmen filtrirt man
den alles Manganoxydul und den bei II. durch die Schwe-
felsäure nicht gefällten Kalk enthaltenden Niederschlag ab
und wäscht ihn aus.

- α) α) Von dem Niederschlag prüft man ein Theilchen
durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter
auf *Manganoxydul*.
- β) Den Rest desselben löst man in Salzsäure, neu-
tralisirt mit Ammon, fügt viel Salmiak, dann oxal-

1) Falls in der Flüssigkeit Phosphorsäure, Borsäure u. s. w. vorhanden
sind, fügt man vor dem Zusatz des kohlen-sauren Baryts eine genügende
Menge Eisenchlorid hinzu.

- saures Ammon hinzu. Ein hierdurch entstehender Niederschlag deutet auf *Kalk*.
- b) Das Filtrat versetzt man mit phosphorsaurem Natron. Ein krystallinischer Niederschlag deutet auf *Magnesia*. Man filtrirt denselben ab.
- c) Das Filtrat von b) dampft man zur Trockne ab, löst den Rückstand in etwas Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure. Ein gelber Niederschlag, der abfiltrirt wird, deutet auf *Kobaltoxydul*.
- d) Zum Filtrat von d) fügt man Natronlauge. Ein apfelgrüner Niederschlag deutet auf . . . *Nickeloxydul*.

VII.

Zur Prüfung auf Zink fällt man aus einem Theil der ursprünglichen Lösung durch Salz- und Schwefelsäure die betreffenden Körper, fügt alsdann zum Filtrat Natronlauge im Ueberschuß, kocht auf, filtrirt; 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 weiterm Kochen sich nicht mehr trübt, und filtrirt. Giebt die durchlaufende Flüssigkeit alsdann beim Versetzen mit Ferrocyankalium eine weißse Fällung oder Trübung, so deutet dieselbe auf

Zinkoxyd.

Weitere Mittheilungen über denselben Gegenstand behalte ich mir vor, verweise im Betreff der Details auf meine unter der Presse befindliche »Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.«

Berlin den 6ten März 1867.
