

Das Platinsalz der *p*-Verbindung schmilzt bei 252<sup>o</sup>, das Goldsalz färbt sich oberhalb 140<sup>o</sup> dunkelroth und schmilzt unter Zersetzung bei 200<sup>o</sup>.

0.3076 g Sbst.: 0.0822 g Pt.

$C_{21}H_{34}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.9. Gef. Pt 26.7.

0.2626 g Sbst.: 0.1036 g Au.

$C_{21}H_{34}N_2(AuCl_4)_2$ . Ber. Au 39.7. Gef. Au 39.4.

### 515. E. Knoevenagel und E. Ebler:

#### Ueber die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazin-Salze in der qualitativen Analyse.

(Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.)

(Eingegangen am 11. August 1902).

Seit dem Jahre 1893 hat P. Jannasch die Salze des Hydroxylamins und seit 1898 auch die des Hydrazins mit Erfolg in die quantitative Analyse eingegeführt<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, Wismuth, 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 vom 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 gleichkommen<sup>4)</sup>. Zu erwähnen sind endlich neuere, noch nicht abgeschlossene Versuche zu quantitativen Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammonium-Gruppe<sup>5)</sup> mittels Hydroxylaminchlorhydrat.

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2377, [1898].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 631 [1900].

<sup>4)</sup> Auch in der Metalloïdreihe sind durch Verwendung von Hydrazin- und Hydroxylamin-Salzen einige gute Trennungen erzielt worden. Zu erwähnen ist die Trennung des Selens und Tellurs von der Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Hydroxylaminchlorhydrat in saurer (diese Berichte 31, 2386 [1898]), und die Trennung des Tellurs von der Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Hydroxylaminchlorid in ammoniakalischer Lösung, ferner die Trennung des Selens einerseits, vom Tellur andererseits, durch Hydroxylaminchlorid oder Hydrazinsulfat in saurer Lösung (loc. cit.).

<sup>5)</sup> Fr. Rühl, Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1901. W. Kohen, Quantitative Trennungen mit Wasserstoffsperoxyd, Persulfat und Hydroxylamin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1902.

Angeregt durch diese Erfolge, haben wir es unternommen, unter Zugrundelegung und Erweiterung der auf quantitativem Gebiete gemachten Erfahrungen auch in der qualitativen Analyse die Hydrazin- und Hydroxylamin-Salze zu Trennungen zu verwenden.

Zunächst untersuchten wir die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. Es gelang für diese Gruppe zwei Trennungswege ausfindig zu machen, die von den bisher in der Schwefelwasserstoffgruppe üblichen in vielen Punkten wesentlich abweichen, und bei denen auch bei den qualitativen Trennungen nach Möglichkeit quantitative Verfahren zur Anwendung gelangen. Nach den hierbei erhaltenen Resultaten zu urtheilen, scheint es nicht ausgeschlossen, dass sich auf dieser Grundlage auch ein Trennungsgang für sämtliche Metalle finden lässt, bei welchem der Gebrauch des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums als Gruppenreagentien überflüssig wird, ein Ziel, durch welches die grösste Unannehmlichkeit des bis jetzt üblichen Trennungsganges vermieden würde.

Bei den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe erschien eine solche Untersuchung besonders wünschenswerth, weil das ältere Trennungsverfahren für diese Metalle eine Anzahl Mängel und Unbequemlichkeiten aufweist. Zudem sind viele Elemente gerade dieser Gruppe zu Fällungen bei Gegenwart von Reductionsmitteln besonders geeignet, da unter ihnen die leicht reducirbaren Edelmetalle sich befinden. Endlich lagen gerade bei diesen Elementen bereits die erwähnten quantitativen Versuche vor, an die sich die qualitative Untersuchung zum grossen Theil anlehnen konnte.

Der Hauptübelstand beim alten Trennungsgange innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe ist die Herstellung des sogenannten Schwefelammoniumauszuges, durch Behandlung des ausgewaschenen Sulfidniederschlags mit heissem Ammoniumpolysulfid. Das Arbeiten mit dem erforderlichen grossen Ueberschuss von heissem Schwefelammonium ist sehr lästig. Auch bietet die Reaction keinen bequemen Anhalt, wann die Sulfide des Zinns, Arsens und Antimons vollständig ausgezogen sind.

Ferner ist Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich<sup>1)</sup>; man wendet deshalb bei Gegenwart von Kupfer besser Schwefelnatrium anstatt Schwefelammonium zur Trennung dieser Sulfide an. Enthält jedoch eine Substanz Quecksilberoxydsalze, so muss unter allen Umständen Schwefelammonium zur Lösung der Sulfide der Arsengruppe verwandt werden, da Quecksilbersulfid bei Gegenwart von Alkalien in Schwefelalkalien und sogar in Schwefelammonium löslich ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse, 16. Aufl., 1895, S. 403, Anm. 2.

<sup>2)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. u. Pharm. 255, 255 [1889].

Bei Anwendung von Schwefelammonium ist aber auch die Trennung des Quecksilbers vom Zinn aus folgenden Gründen ungenau. Quecksilbersulfid und Zinnsulfid vereinigen sich zu einer Verbindung, die in Wasser löslich und in verdünntem Schwefelammonium theilweise löslich ist. Behandelt man daher im Gange der Trennung die durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung ausgefällten Sulfide mit heissem Schwefelammonium, so geht bei Gegenwart von Zinn das Quecksilber theilweise mit Arsen, Antimon und Zinn in Lösung, während ein Theil des Zinnsulfids in Verbindung mit dem Quecksilbersulfid bei den Sulfiden der Kupfergruppe zurückbleibt und deren Trennung erschwert. Eine genaue Trennung des Zinns vom Quecksilber ist also auf diesem Wege nicht möglich<sup>1)</sup>. Cushman hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, die mit Schwefelammonium extrahirten Sulfide der Kupfergruppe mit einer 10-procentigen Ammoniumnitratlösung auszuwaschen. Da die Verbindung von Quecksilbersulfid mit Zinnsulfid in Ammoniumnitratlösung unlöslich ist, so soll bei diesem Verfahren alles Zinn bei den Sulfiden der Kupfergruppe bleiben<sup>1)</sup>. Dies kann jedoch nur stattfinden, wenn das Mengenverhältniss von Zinn zu Quecksilber eine gewisse Grösse nicht überschreitet; ist mehr Zinn zugegen, so wird sich ein Theil desselben dennoch im Schwefelammoniumauszug vorfinden.

Ein weiterer Nachtheil des älteren Verfahrens ist, dass der Rückstand von Schwefelquecksilber, welcher durch Kochen der in Schwefelammonium unlöslichen Sulfide mit 20-procentiger Salpetersäure erhalten wird, stets mehr oder weniger Bleisulfat, Zinnsäure (sowie Gold und Platin) enthalten kann.

Es ist ferner ein Uebelstand der älteren Methode, dass das Blei an drei Stellen gefunden wird. Einen Theil findet man als Bleichlorid in der Salzsäuregruppe, ein anderer Theil findet sich beim Quecksilbersulfidrückstand als Bleisulfat, und der Rest des Bleis wird in dem salpetersauren Filtrat vom Quecksilbersulfid durch Eindampfen mit Schwefelsäure (und zwar bis zur Vertreibung der Salpetersäure) und durch nachheriges Verdünnen auf einen Gehalt von ungefähr 10 pCt. freier Schwefelsäure, als Bleisulfat gefällt; ist aber erheblich weniger als 10 pCt. freie Säure zugegen, so kann sich dem Bleisulfat leicht basisches Wismuthsulfat beimengen. Dampft man beim Abrauchen der Salpetersäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein, so bleibt dem Bleisulfat stets etwas Kupfersulfat beigemennt, welches sich dem Bleisulfat weder durch Wasser, noch durch Kochen mit Königswasser entziehen lässt. Im anderen Falle, wenn noch Salpetersäure zugegen bleibt, was bei nicht genügendem Abrauchen mit Schwefelsäure stets der Fall ist, ist die Fällung des Bleis ungenau.

<sup>1)</sup> Vergl. Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chem. I., 166.

Dieser Theil des Bleis mengt sich dem später zu fällenden Wismuthhydroxyd bei.

Durch Combination von Fällungen in natronalkalischer, ammoniakalischer und saurer Lösung bei Gegenwart von Hydroxylamin- und Hydrazin-Salzen und auch von Wasserstoffsperoxyd haben sich nun zwei Trennungsv erfahren als brauchbar erwiesen, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen. Wie man aus den weiter unten gegebenen beiden Tabellen (S. 3064), die eine rasche Uebersicht ermöglichen sollen, sieht, erhält man bei dieser Art der Trennung ganz andere Untergruppen, als bei dem sonst üblichen Verfahren.

Der Trennungsgang Nr. I ist bei Gegenwart der seltener vorkommenden Metalle, Gold, Platin und Molybdän, dem Verfahren Nr. II vorzuziehen.

Der Hauptvorzug beider Verfahren, gegenüber dem älteren, liegt darin, dass die Trennung des Quecksilbers vom Zinn, Arsen und Antimon vollständig sicher verläuft. Im Gang I wird das Quecksilber in metallischem Zustande bei Gegenwart von Natronlauge abgeschieden, während Zinn, Arsen und Antimon als Natrium-Stannat, -Arsenat und -Antimonat in Lösung bleiben. Im Gang II wird das Zinn als Zinnsäure abgeschieden, während das Quecksilber in stark ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von viel Ammoniumnitrat gelöst bleibt. Vom Arsen und Antimon wird dann das Quecksilber als Metall aus stark ammoniakalischer Lösung, durch Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat abgeschieden, während Arsen und Antimon als Ammonium-Arsenat und -Antimonat in Lösung bleiben.

Das Blei wird, ausser in der Salzsäuregruppe, bei beiden Trennungswegen nur noch an einer Stelle abgeschieden.

Ein besonderer Vortheil des Trennungsganges I gegenüber dem älteren Verfahren ist einmal, dass der sogenannte Schwefelammoniumauszug gänzlich vermieden wird, und zweitens, dass Gold und Platin einerseits, und Zinn, Arsen, Antimon, Molybdän andererseits von vornherein in getrennte Untergruppen kommen, sodass die schwierige und zeitraubende Trennung<sup>1)</sup> der beiden Edelmetalle von Zinn, Arsen, Antimon und Molybdän ganz in Wegfall kommt.

Beide Trennungswege (I und II) erfordern verhältnissmässig wenig Zeit, da sämmtliche Filtrate ohne Eindampfen oder Abrauchen sofort mit dem nächstfolgenden Fällungsmittel versetzt werden können. Mit Ausnahme des metallisches Quecksilber enthaltenden Niederschlages N<sub>1</sub> (s. Tabelle I w. u.), welcher in natronalkalischer Lösung bei Gegen-

<sup>1)</sup> Vergl. Fresenius, Anleitung zur qual. Anal. S. 408 und Classen, ausgew. Methoden d. analyt. Chemie S. 243.

wart von Hydrazin gefällt wird, sind alle Niederschläge gut und rasch zu filtriren und auszuwaschen. Aber auch dieser Quecksilber enthaltende Niederschlag läuft bei Anwendung eines doppelten oder gehärteten Filters niemals trübe durch.

Ein kleiner Mangel liegt bei Gang I darin, dass manchmal geringe Mengen von Wismuth zum Blei ( $N_5$ ) kommen, da Wismuthhydroxyd in concentrirten Alkalien etwas löslich ist. Man hat dann die geringe und leichte Arbeit mehr, den Bleiniederschlag  $N_5$  auf Wismuth zu prüfen.

Zum Schluss liegt noch ein Vortheil beider Verfahren, und überhaupt aller Trennungen mit Hydroxylamin- und Hydrazin-Salzen und Wasserstoffsuperoxyd darin, dass durch diese Reagentien keine fixen Bestandtheile in die Analyse gebracht werden. Auch lassen sich Hydroxylamin- und Hydrazin-Salze, wenn nöthig, rasch entfernen, z. B. durch Kochen mit Bromwasser oder alkalischer Permanganatlösung.

#### I. Trennungsgang. (Vergl. Tabelle I, S. 3064).

Der gut ausgewaschene Schwefelwasserstoffniederschlag wird unter Erwärmen mit Königswasser behandelt, der Säureüberschuss verdampft, und nach dem Verdünnen mit wenig Wasser die Lösung sammt dem Ungelösten in ein Gemenge von 20-procentiger Natronlauge (40 ccm)<sup>1)</sup> und 20 ccm kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung (oder 5 ccm Hydrazinchloridlösung [1:5]) eintropfen gelassen. Das Gemenge wird langsam bis eben zum Sieden erwärmt, dann mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erkalten filtrirt<sup>2)</sup>. Man wäscht den Niederschlag so lange mit heissem Wasser aus, bis die Waschwässer ihre alkalische Reaction verloren haben.

Der Niederschlag  $N_1$  enthält das Quecksilber (1)<sup>3)</sup> als Hg, das Kupfer (2) als Cu, das Cadmium (3) als  $Cd(OH)_2$ , das Wismuth (4) als  $Bi(OH)_3$  und ausserdem noch Spuren von Silber (5) als Ag, wenn gleichzeitig Quecksilber als Oxydsalz zugegen war<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Mengen sind für ungefähr 1 g Analysesubstanz gültig.

<sup>2)</sup> Zum Abfiltriren des feinpulvrigen, metallisches Kupfer und Quecksilber enthaltenden Niederschlages bedient man sich zweckmässig eines doppelten oder eines gehärteten Filters.

<sup>3)</sup> Die in Klammern gesetzten Zahlen (1), (2) u. s. w. beziehen sich auf die weiter unten folgenden, gleichnumerirten »Versuche zu den Trennungsgängen«.

<sup>4)</sup> Chlorsilber ist in Mercurinitratlösung ziemlich leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Hydrazinsalze und Natronlauge vollständig ausgefällt.

Im Filtrat  $F_1$  ist das Arsen (6) als  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , das Antimon (7) als  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ , das Zinn (8) als  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , das Blei (9) als  $\text{Pb}(\text{ONa})_2$  (und eventuell Spuren von Wismuth als  $\text{BiO} \cdot \text{ONa}$  oder  $\text{Bi}(\text{ONa})_3$ ).

#### Untersuchung des Niederschlages $N_1$ .

Der gut ausgewaschene Niederschlag  $N_1$  wird in heisser überschüssiger Salpetersäure gelöst, die Lösung der Nitrats verdünnt und mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Es fällt Wismuth als weisses  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  <sup>1)</sup> ( $N_2$ ) (4) aus. Die vom Wismuthhydroxyd abfiltrirte, ammoniakalische, bei Gegenwart von Kupfer intensiv blau gefärbte Lösung  $F_2$  enthält das Quecksilber als Mercuriammoniumnitrat, das Kupfer als Cupritetrammoniumnitrat, das Cadmium als Cadmiumammoniumnitrat und eventuell Spuren von Silber als Silberammoniumnitrat.

Diese Flüssigkeit  $F_2$  kocht man mit einer Lösung von 0.5—1 g Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser (1 : 5) und filtrirt nach ungefährrhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von dem abgeschiedenen metallischen Quecksilber (1) ab <sup>2)</sup>. ( $N_3$ ).

War die Lösung  $F_2$  blau (Gegenwart von Kupfer), so wird sie auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat farblos, da das complexe blaue Cupriammoniumnitrat zu farblosem Cuproammoniumnitrat reducirt wird. (2).

Das, also jetzt auch bei Gegenwart von Kupfer farblose, Filtrat  $F_3$  vom Quecksilberniederschlag wird mit Salzsäure eben angesäuert und dann mit einem Ueberschuss von Rhodankalium oder Rhodan ammonium versetzt. Dadurch fällt das Kupfer als weisses Cupro-

<sup>1)</sup> Hat man den Niederschlag  $N_1$  nicht in heisser überschüssiger Salpetersäure gelöst, so kann es vorkommen, dass das Quecksilber in der salpetersauren Lösung als Mercurosalz vorliegt. In diesem Falle fällt mit dem Wismuthhydroxyd schwarzes Mercurioamidonitrat aus, das in überschüssigem Ammoniak auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen unlöslich ist. Alsdann hat man den Niederschlag  $N_2$  mit heisser, concentrirter Salpetersäure zu oxydiren, nochmals das Wismuth zu fällen und das Filtrat mit  $F_2$  zu vereinigen. In jedem Falle ist der Niederschlag  $N_2$  nach Bunsen durch die Reactionen des Oxydbeschlags und die Natriumstannitreaction als Wismuth zu identificiren (vergl. Knoevenagel, Practicum des anorganischen Chemikers S. 293).

<sup>2)</sup> Sind neben Mercurisalzen gleichzeitig Silbersalze zugegen, so findet sich ein Theil des Silbers an dieser Stelle im Quecksilberniederschlag. Um das Silber zu finden, löst man den Niederschlag auf dem Filter in warmer verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne und glüht. Ein schwarzer Rückstand besteht aus metallischem Silber. Man löst ihn in warmer, verdünnter Salpetersäure auf und fällt das Silber mit verdünnter Salzsäure als Chlorsilber.

rhodanid aus ( $N_4$ ). Nach ungefähr halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Kupferrhodanür (2) abfiltrirt, ausgewaschen und das Kupfer durch Controllreactionen nachgewiesen.

Das Filtrat  $F_4$  vom Kupfer, welches nur noch Cadmium enthält, wird ammoniakalisch gemacht und dann mit Schwefelammonium versetzt, wodurch das Cadmium als gelbes Sulfid ausfällt.

#### Untersuchung des Filtrates $F_1$ .

In das natronalkalische Filtrat  $F_1$  (ohne die Waschwässer) leitet man bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein und filtrirt den gebildeten Niederschlag ab. Dieser Niederschlag ( $N_5$ ) enthält das Blei und eventuell Spuren von Wismuth als Sulfide.

Im Filtrat  $F_3$  sind Zinn als Natriumsulfostannat, Arsen als Natriumsulfarsenat und Antimon als Natriumsulfantimonat (7).

Man löst den Niederschlag  $N_5$  in wenig Salpetersäure auf und prüft mit Natriumstannitlösung auf Wismuth. Ein schwarzer Niederschlag zeigt Wismuth an. — Bei grösseren Mengen des Niederschlages  $N_5$  ist immer Blei vorhanden. Man identificirt es als solches nach Bunsen durch Reduction am Kohlesodastäbchen und durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure als Bleisulfat.

Das Filtrat  $F_5$  vom Bleisulfid, enthaltend Zinn, Arsen und Antimon als Sulfosalze, wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon ausfallen, die man nach dem Abfiltriren und Auswaschen wie gewöhnlich trennt.

Sind Gold, Platin und Molybdän vorhanden, so fallen Gold und Platin in metallischem Zustande im Niederschlag  $N_1$  zusammen mit dem Quecksilber, Kupfer, Wismuth und Cadmium aus, während das Molybdän beim Zinn, Arsen und Antimon bleibt, von denen es nach bekannten Methoden getrennt wird.

Beim Behandeln des Niederschlages  $N_1$  mit heisser Salpetersäure bleiben Gold und Platin ungelöst zurück ( $F_6$ ).

Der Rückstand der beiden Edelmetalle wird unter Erwärmen in Königswasser gelöst, der Säureüberschuss verdampft und das Gold mit Natronlauge und Hydroxylaminchlorid als Metall ausgefällt ( $N_7$ ) (10).

Im Filtrat  $F_7$  vom Gold wird das Platin durch Erwärmen mit Hydrazinchlorid ausgefällt (10).

#### II. Trennungsgang.

(Vergl. Tabelle II, S. 3064).

Der gut ausgewaschene Schwefelwasserstoffniederschlag wird durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure, der man einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure zusetzt, gelöst und die überschüssige Säure auf dem Wasserbade vollständig verdampft; der Rückstand wird

mit 3—4 ccm concentrirter, warmer Salpetersäure übergossen und die Flüssigkeit, einerlei ob vollständige Lösung eingetreten ist oder nicht, in 20 ccm concentrirtes Ammoniak, dem man 5—10 ccm 4-procentiges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt hat, eingegossen. — Dann erwärmt man Flüssigkeit und Niederschlag kurze Zeit (ca. 5—10 Minuten) gelinde (bis auf ungefähr 80°).

Der Niederschlag  $N_1$  enthält das Blei als Bleisuperoxydhydrat (zum Theil auch als  $PbSO_4$ , da beim Lösen des Schwefelwasserstoffniederschleges in Salpetersäure Schwefelsäure entsteht), das Wismuth als Wismuthhydroxyd (zum kleinen Theil als hydratisches Wismuth-pentoxyd) und das Zinn als Zinnsäure.

Im ammoniakalischen Filtrat finden sich Kupfer, Cadmium und Quecksilber als lösliche, complexe Ammoniumverbindungen, Arsen und Antimon als Ammoniumarsenat und Ammoniumantimonat.

#### Untersuchung des Niederschlages $N_1$ .

Der gut ausgewaschene Niederschlag  $N_1$  wird in eine Porcellanschale abgeklatscht und mit Sodalösung unter Zusatz geringer Mengen Schwefelammonium erwärmt; dadurch geht das Zinn in Lösung ( $F_2$ ), während Blei und Wismuth als Sulfide im Rückstand ( $N_2$ ) bleiben.

Säuert man das alkalische Filtrat  $F_2$ , welches das Zinn als Ammoniumsulfostannat enthält, mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt das Zinn als Stannisulfid aus.

Den Niederschlag  $N_2$ , enthaltend Blei- und Wismuth-Sulfid, löst man nach dem Filtriren und Auswaschen in heisser, concentrirter Salpetersäure und dampft unter Zusatz von Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein. Alsdann verdünnt man mit Wasser bis auf ungefähr 10 pCt. Säuregehalt und filtrirt vom ungelösten Bleisulfat ( $N_3$ ) ab.

In dem Filtrat vom Bleiniederschlag  $F_3$  wird das Wismuth mit viel freies Alkali enthaltender Natriumstannitlösung nachgewiesen.

#### Untersuchungen des Filtrates $F_1$ .

Das ammoniakalische Filtrat  $F_1$ , enthaltend Quecksilber, Kupfer und Cadmium als lösliche complexe Ammoniumverbindungen, Arsen und Antimon als Ammoniumsalze der Arsensäure und Antimonsäure<sup>1)</sup>, wird zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds einige Zeit gekocht, dann mit Hydrazin- oder

<sup>1)</sup> Waren in der Analysensubstanz Silber- und Quecksilber-Oxydsalze gleichzeitig anwesend, so finden sich in dem Filtrat  $F_1$  geringe Mengen von Silber als complexes Silberammoniumnitrat, die später mit dem Quecksilber ( $N_4$ ) niederfallen.



Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung oder Hydrazinsulfatlösung<sup>1)</sup> versetzt und noch ungefähr 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt<sup>2)</sup>. Dadurch wird das Quecksilber metallisch in Form eines grauen, sich rasch zu Boden setzenden Niederschlages (N<sub>4</sub>) gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen auf einem doppelten oder gehärteten Filter werden mit dem Niederschlag die Controllproben auf Quecksilber angestellt<sup>3)</sup>.

In dem ammoniakalischen Filtrat F<sub>4</sub> vom Quecksilber befinden sich, neben überschüssigem Hydrazin, resp. Hydroxylamin, Kupfer und Cadmium als complexe Ammoniakverbindungen, ferner Ammonium-Arsenat und -Antimonat.

Das Filtrat F<sub>4</sub> wird in der Kälte mit Magnesiumchlorid (1 g in 5—10 ccm Wasser) versetzt und der Niederschlag N<sub>5</sub> von Ammoniummagnesiumarsenat nach 12-stündigem Stehen abfiltrirt. Nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser wird darin das Arsen durch die bekannten Controllreactionen nachgewiesen.

Das Filtrat F<sub>5</sub> vom Arsen versetzt man mit Salzsäure bis gerade zum Eintreten der sauren Reaction, dann mit Rhodankalium oder Rhodanammonium und erwärmt 10—15 Minuten auf dem Wasserbade. Das Kupfer fällt als Cuprorhodanid aus (N<sub>6</sub>), wird abfiltrirt und durch die bekannten Controllreactionen nachgewiesen.

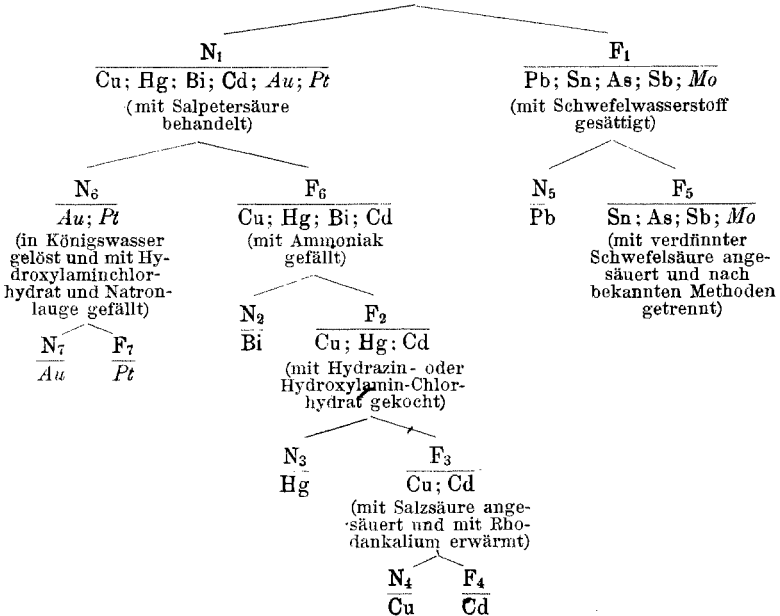
Das Filtrat F<sub>6</sub> vom Kupfer, welches noch Cadmium und Antimon enthält, wird gerade ammoniakalisch gemacht und dann tropfenweise mit Schwefelammonium versetzt; dadurch fällt das Cadmium als Cadmiumsulfid aus (N<sub>7</sub>), während das Antimon als Ammoniumsulfantimonat in Lösung bleibt (F<sub>7</sub>) und beim Ansäuern als orange-farbenes Antimonsulfid ausfällt.

1) Der Gebrauch des Hydrazinchlorhydrats ist wegen der Leichtlöslichkeit dieses Salzes dem des Hydrazinsulfats vorzuziehen, da bei Anwendung des Chlorids die Lösungen nicht so sehr verdünnt werden. Bei Anwendung von 1 g Analysensubstanz werden 0.5—1.0 g Hydrazin-Chlorhydrat oder -Sulfat stets ausreichen, um alles Quecksilber zu Metall und alles Cuprisalz zu Cuprosalz zu reduciren. Auch 0.5—1.0 g Hydroxylaminchlorhydrat werden für diese Reduction genügen. Das Hydrazinsulfat wendet man zweckmässig in kalt gesättigter (ungefähr 3 pCt. Hydrazinsulfat enthaltender) Lösung an und benutzt zu einer Fällung ungefähr 20—30 ccm kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung. Die Chlorhydrate des Hydrazins und Hydroxylamins löst man im Verhältniss 1:5 im Wasser auf und benutzt von diesen Lösungen jedes Mal 5 ccm. Vor dem Zusatz der Hydrazin- oder Hydroxylamin-Salze muss das Wasserstoff-superoxyd vollständig weggekocht sein.

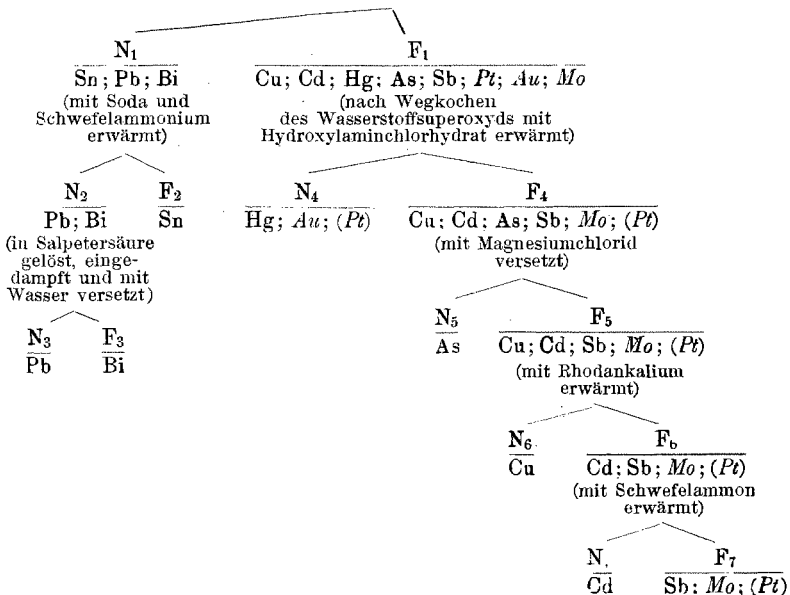
2) Nach Zusatz der Hydrazinsalze darf man nicht zu lange erhitzen, weil sonst die Gefahr vorliegt, dass etwas Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird. Bei kurzem, etwa 5 Minuten langem Erwärmen tritt keine Reduction ein.

3) Von etwa beigemengtem Silber trennt man das Quecksilber wie oben S. 3060 Anm. 2.

1. Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.  
(Fällung mit Natronlauge und Hydrazin-Chlorhydrat [resp. -Sulfat]).



II. Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.  
(Fällung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.)



### Versuche zu den Trennungsgängen.

Die zur Aufstellung der Trennungswege notwendigen Vorversuche mit den einzelnen Elementen wurden in der Weise ausgeführt, dass das Verhalten der Metallsalze in natronalkalischer, ammoniakalischer, mineral-saurer und essigsaurer Lösung gegen Hydroxylamin- und Hydrazin-Salze untersucht wurde. Wegen der Ausführung dieser Versuche, bei denen die analytisch in Frage kommenden Concentrationen in weiten Grenzen berücksichtigt wurden, sei auf die Dissertation von E. Ebler (mit gleichem Titel, Heidelberg 1902) verwiesen. Hier sollen nur die Ergebnisse dieser Versuche wiedergegeben werden.

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

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

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

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

Die in ammoniakalischer Lösung tiefblauen, complexen Cupriammoniumverbindungen werden auf Zusatz von Hydroxylamin- und Hydrazin-Salzen farblos, in Folge Reduction zu complexem Cuproammoniumsalz. Diese farblosen, ammoniakalischen Lösungen werden an der Luft allmählich wieder blau. Aus diesen Cuproammoniumsalz-lösungen fällt, nach dem Ansäuern, durch Kalium- oder Ammonium-Rhodanid sofort weisses Cuprorhodanid, ohne dass ein Zusatz von schwefliger Säure nothwendig wird. Auch durch Schwefelwasserstoff fällt daraus alles Kupfer.

In mineral- und essig-sauren Kupfersalzlösungen entsteht weder durch Hydroxylaminchlorhydrat-, noch durch Hydrazinchlorhydrat-Lösung eine Fällung.

In den mit Hydrazinsulfat versetzten, sauren Lösungen entstand nach einigem Stehen ein weisslichblauer, krystallinischer Niederschlag von Cuprihydrazinsulfat<sup>1)</sup>; die Fällung ist jedoch unvollständig.

<sup>1)</sup> Curtius und Schrader, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 311.

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

In mineral- und essig-saurer Lösung entstand weder durch Hydroxylaminchlorhydrat noch durch Hydrazinchlorid eine Fällung. In concentrirten, mit Hydrazinsulfatlösung versetzten Cadmiumsulfatlösungen bildete sich nach längerem Stehen ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Cadmiumhydrazinsulfat<sup>1)</sup>. Die Fällung ist, den Löslichkeitsverhältnissen des Salzes entsprechend, unvollständig.

4. Die Fällungen der Wismuthsalze werden weder in mineral- oder essig-saurer, noch natronalkalischer oder ammoniakalischer Lösung durch die Anwesenheit von Hydroxylamin- und Hydrazin-Salzen beeinflusst.

Wismuthhydroxyd ist in concentrirten Alkalien etwas löslich. Filtrirte man es aus 8- oder 10-procentiger natronalkalischer Lösung ab, so konnte im Filtrat kein Wismuth nachgewiesen werden; bei Verwendung 15- oder 20-procentiger Natronlauge fanden sich ganz geringe Spuren von Wismuth im Filtrat. Bei Verwendung 30- bis 50-procentiger Natronlauge waren deutlich nachweisbare Mengen von Wismuth im Filtrat.

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

6. Arsensäure wird von Hydrazinsalzen in natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung erst bei langem, ungefähr sechs-stündigem Erwärmen in geringen Mengen zu arseniger Säure reducirt. — Durch Hydrazinsalze in saurer und durch Hydroxylaminsalze in saurer, natronalkalischer und ammoniakalischer Lösung tritt keine Reduction ein.

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

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

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

10. Ueber das Verhalten der Gold- und Platin-Salze giebt folgende Tabelle Aufschluss.

---

<sup>1)</sup> Curtius und Schrader, Journ. f. prakt. Chem. 50, 343.

Verhalten der Gold- und Platin-Salze  
gegen Hydrazin- und Hydroxylamin-Salze und Wasserstoffsuperoxyd.

	Gold				Platin			
	natron-alkalisch	ammonia-alkalisch	mineral-sauer	schwach-essigsauer	natron-alkalisch	ammonia-alkalisch	mineral-sauer	schwach-essigsauer
Hydrazin	vollständige Fällung	vollständige Fällung	vollständige Fällung	vollständige Fällung	vollständige Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung (erst nach längerem Erwärmen geringe Fällung)	vollständige Fällung
Hydroxylamin	vollständige Fällung	vollständige Fällung	keine Fällung (erst nach längerem Erwärmen geringe Fällung)	unvollständige Fällung	keine Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung	keine Fällung
Wasserstoffsuperoxyd	vollständige Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung	unvollständige Fällung	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung

Nach neueren Untersuchungen von S. Tanatar<sup>1)</sup> ist Platin im fein vertheilten Zustande befähigt, in Gegenwart von Natronhydrat Zersetzung des Hydrazins in Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff herbeizuführen. Es wäre danach zu befürchten, dass die in den vorstehenden Trennungsgängen in Gegenwart von Hydrazin vorgenommenen Fällungen jedesmal dann vereitelt würden, wenn gleichzeitig Platin mitgefällt wird. Das scheint nach besonders in dieser Richtung angestellten Versuchen jedoch nicht der Fall zu sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher Hydrazin durch Platin katalytisch zersetzt wird, ist jedenfalls sehr viel geringer als die Geschwindigkeit, mit welcher die fraglichen Reductionen und Fällungen durch Hydrazin und Natronlauge vor sich gehen. Zudem ist es nicht ausgeschlossen, dass der bei der Platinkatalyse besonders leicht auftretende nascirende Wasserstoff die charakteristischen Reductionswirkungen des Hydrazins in Gegenwart von Natronlauge noch verstärkt. Versuche darüber liegen bis jetzt nicht vor. Die anderen, hier in Frage kommenden Stoffe, wie Gold, Quecksilber, Kupfer, Wismuthhydroxyd und Cadmiumhydroxyd, scheinen die Zersetzung des Hydrazins, wenn überhaupt, so nur in ganz geringem Grade zu beeinflussen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 41, 37 [1902].