

Tabelle X.

Vorbemerkungen zum Verständniss der Verarbeitung der Lösung, welche Metalle der Schwefelammoniumgruppe enthält.

Wird das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag, nach vollständiger Entfernung des H_2S [oder, wenn H_2S keine Fällung erzeugte, die ursprüngliche Flüssigkeit] mit Ammoniak versetzt, so wird zunächst die überschüssige Säure neutralisirt und es werden dann von vielen Metallen Oxidhydrate gebildet, von welchen die einen unlöslich, die andern durch Vermittlung des überschüssigen Ammoniaks löslich sind.

I. Fällung.						Lösung.			
Phosphate (Oxalate)	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃ (5)	Fe(OH) ₃ (6)	Mn(OH) ₂ (3)	Mg(OH) ₂	CoCl ₂ + 6NH ₃ (4)	NiCl ₂ + 6NH ₃ (5)	ZnCl ₂ + 2NH ₃ (4)

ad (1) Enthält die Lösung Phosphorsäure (oder Oxid), so werden Phosphate (resp. Oxalate) nicht nur der hierher gehörigen Metalle, sondern auch des Ba, Sr, Ca, Mg (von Mg nicht d. Oxidat) gefällt.

(2) Eisenoxalate sind selbstverständlich in einer vorher mit H_2S behandelten Flüssigkeit nicht vorhanden.

(3) $Fe(OH)_3$ und $Mn(OH)_2$ werden durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und verändern die Farbe, sie sind zum Theil in Lösung (s. u.).

(4) Für andere Salze von Co, Ni und Zn, als Chloride, enthält man ähnliche Ammoniumverbindungen.

Von den durch NH_4OH fällbaren Hydraten sind einige in Ammoniumsalzen löslich unter Bildung von Doppelsalzen. Die Fällung dieser Hydrate ist deshalb nie vollständig und wird durch Anwesenheit einer genügenden Menge von NH_4 -Salz völlig verhindert. Setzt man daher zu der Lösung vor dem Fällen mit NH_4OH hinlänglich viel NH_4Cl , so hat man:

II. Fällung.						Lösung.			
Phosphate (Oxalate)	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃ (5)	FeCl ₃ + 2NH ₄ Cl (6)	MnCl ₂ + 2NH ₄ Cl (3)	MgCl ₂ + NH ₄ Cl	CoCl ₂ + NH ₄ Cl	NiCl ₂ + NH ₄ Cl	ZnCl ₂ + 2NH ₄ Cl

ad (1) vergl. oben ad (1).

(2) Eisenoxalathydrat löst sich nur schwer in NH_4Cl .

(3) Diese Salze werden durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und es entstehen auch dann $Fe(OH)_3$ und $Mn(OH)_2$ aus den Lösungen aus.

Wird jetzt (NH₄)₂S zugefügt, so bilden alle Metalle, die auf nassem Wege überhaupt Sulfide und in ammoniakalischen Flüssigkeiten unlösliche Sulfide zu erzeugen im Stande sind, diese Sulfide. Aus etwa vorhandenem Eisenoxalathydrat wird durch Reduction Eisensulfid gebildet.

III. Im Niederschlag finden sich also:

Phosphate (Oxalate)	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	FeS	MnS	CoS	NiS	ZnS
ad (1) H ₂ Cl ₂ NH ₄ Cl wird durch Schwefelammonium nicht angegriffen und klärt also in Lösung.							

Für den praktischen Gang der qual. Analyse ist die Fällung mit Ammoniak allein oder bei Anwesenheit von Salzsäure aus den in den Anmerkungen (5) und (7) enthaltenen Gründen nicht wohl verwendbar. Man setzt deshalb, ohne sich um die durch Ammoniak bei Gegenwart von hinlänglich viel Salzsäure entstehende Fällung zu kümmern, direct (NH₄)₂S hinzu und erreicht so eine Trennung der nach III fällbaren Metalle von Ba, Sr, Ca, Mg (soweit dieselben nicht als Phosphate oder Oxalate vorhanden sind) und den Alkalimetallen. Dabei ist nur darauf zu sehen, dass:

- 1) hinlänglich viel NH₄Cl zugegen ist, um etwa vorhandene Mg-Verbindungen in Lösung zu halten,
- 2) hinlänglich viel Ammoniak zugesetzt wird, um alle freie Säure zu neutralisiren, weil sonst Zersetzung des (NH₄)₂S eintreten würde,
- 3) wegen der leichten Oxydierbarkeit der im Niederschlag befindlichen S-Metalle, dieser schnell filtrirt und mit S(NH₄)₂-haltigem Wasser ausgewaschen wird.

Hat man es mit einem H₂S-haltigen Filtrat zu thun, so ist für den praktischen Gang der weiteren Untersuchung das Entfernen des H₂S nicht erforderlich. Man kann direct NH₄Cl und NH₄OH und dann (NH₄)₂S zufügen. [Da Ammoniak mit H₂S sofort Schwefelammonium erzeugt, so treten in diesem Fall die in I und II angeführten Erscheinungen nicht ein.]

Die weitere Verarbeitung des erhaltenen (NH₄)₂S-Niederschlags geschieht, wenn weder Phosphate noch Oxalate vorhanden sind, nach Tab. XII, Methode 1, 2 oder 3. Bei Anwesenheit von Chrom, namentlich wenn gleichzeitig Zink zugegen ist, führt Methode 3 am sichersten zum Ziel; auch ist meistens Methode 2 der Methode 1 vorzuziehen, da sie bei gleichzeitiger Gegenwart von Fe, Zn (u. Ni) bessere Trennung ermöglicht. Bei Anwesenheit von Phosphaten resp. Oxalaten ist es stets zu empfehlen, nach Tab. XIII zu arbeiten, da, je nach der Natur der vorhandenen Basen, bei Anwendung der vorliegenden Methoden vielerlei Complicationen entstehen können.

Es ist daher zweckmässig, den (NH₄)₂S-Niederschlag vor weiterer Verarbeitung auf Chrom, Phosphate und Oxalate zu prüfen, um je nach Anwesenheit oder Abwesenheit dieser Körper Methode 1, 2, 3 der Tab. XII oder Tab. XIII zu benutzen. [Ueber die Art dieser Prüfung s. folgende Tabelle.]