

Om Adskillelsen af de basiske Ilter, som ikke fældes af Svovlbrinte i en saltsuur Opløsning*),

af **Julius Thomsen.**

Adskillelsen af de Ilter, som ikke fældes af Svovlbrinte i en saltsuur Opløsning, frembyder en Deel Vanskelighed i den qualitative Analyses Gang, selv om man indskrænker de formodede Stoffers Antal til de hyppigst forekommende.

De Methoder, som i Reglen angives, ere i mange Tilfælde utilstrækkelige og fordre ofte en Modification i Fremgangsmaaden, alt eftersom det ene eller det andet Stof er tilstede. Kun sjældent ere disse Methoder prøvede med den Omhyggelighed og Omsigt, som Tilfældet er med den af Hr. Prof. Barfoed i hans «Lærebog i den analytiske Chemi» angivne; men uagtet denne Methode i de fleste Tilfælde vil føre til et sikkert Resultat, er dens samvittighedsfulde Udførelse forbundet med ikke ringe Uleilighed.

Vanskeligheden ved Adskillelsen af de nævnte Stoffer fremtræder navnligt, naar Vædsken tillige indeholder Phosphorsyre, som er et meget hyppigt forekommende Stof; thi da vil denne forandre Opløselighedsforholdet af mange af de tilstedeværende Stoffer.

Den almindelige Fremgangsmaade er som bekjendt den, at Vædsken iltes, blandes med Chlorammonium, neutraliseres og fældes med Svovlammonium. Det fremkomne Bundfald kan da indeholde Svovlforbindelser af Jern, Zink, Nikkel, Kobalt og Mangan, endvidere Leerjord, Chromilte og phosphorsure Salte af disse og af de alkaliske Jordarter og Magnesia. Det kan

*) Meddelt den 22. Febr. 1867.

altsaa indeholde alle de Ifter, med Undtagelse af Kali og Natron, som kunde have været tilstede i Opløsningen. Men det er ikke sikkert, at de alkaliske Jordarter og Magnesia fældes fuldstændigt, navnlig ikke, naar Phosphorsyre enten mangler eller er tilstede i ringe Mængde, og man maa derfor yderligere undersøge Vædsken, der kan filtreres fra dette Bundfald, med Hensyn til de alkaliske Jordarter og Magnesia.

De Methoder, der anvendes til Undersøgelse af de 11 Stoffer, som kunne fældes af Svovlammonium, give ikke nogen absolut Adskillelse af disse Stoffer; de fremkomme i Undersøgelens Gang i Reglen paa flere Steder, og nogle erholdes ikke engang adskilte, men opdages kun ved directe Reactioner. Det bliver saaledes temmelig vanskeligt ved den qualitative Analyse, navnlig for Begyndere, at danne sig noget klart Begreb om de nævnte Stoffers relative Mængde.

Den foreløbige Adskillelse søger man ialmindelighed tilveiebragt ved at benytte de tilstedeværende Stoffers ulige Opløselighedsforhold i Ammoniak og Natron; men nogen absolut Adskillelse kan ikke opnaaes ad denne Vei.

Jeg har derfor forladt Anvendelsen af disse alkaliske Adskillelsmidler og forsøgt at adskille Bestanddelene under Bi beholdelsen af en suur Opløsning, og paa denne Maade er det lykkedes mig at komme til en Methode, ved hvilken Adskillelsen er saa at sige absolut, og som i de fleste Tilfælde langt hurtigere og sikkrere fører til Maalet end de tidligere bekjendte. Den specielle Fremgangsmaade er nu følgende.

Analysen begynder som sædvanligt med Benyttelsen af Svovlbrinte som Fældningsmiddel for alle de Metaller, hvis Svovlforbindelser kunne fældes af en saltsuur Opløsning. Filtratet fra dette Bundfald kan da indeholde følgende basiske Ifter: Jernilte, Leerjord, Chromilte, Zinkilte, Nikkelilte, Kobaltilte, Manganilte, Baryt, Strontian, Kalk og Magnesia foruden Kali og Natron.

Vædsken koges, hvorved Svovlbrinten uddrives; den iltes dernæst ved Tilsætning af Salpetersyre eller chlorsuurt Kali, hvoraf et større Overskud maa undgaaes. Kogningen fortsættes nogen Tid efter Tilsætningen af Iltningsmidlet, indtil Overskudet af dette er bortskaffet.

Til Vædsken sættes fortyndet Svovlsyre, hvorved der fældes svovlsure Salte af Baryt, Strontian og Kalk. Efter nogen Henstand filtreres Vædsken fra Bundfaldet, som undersøges paa almindelig Maade.

Er Vædsken stærkt suur, neutraliseres noget af den frie Syre med kulsuurt Natron; men i Reglen vil dette dog ikke være fornødent. Der tilsættes dernæst til den kolde Vædske eddikesuurt Natron i tilstrækkelig Mængde, saa at den frie Syre bliver bunden, og Vædsken kun indeholder fri Eddikesyre, der gjerne maa være tilstede i rigelig Mængde.

Ved Tilsætningen af eddikesuurt Natron kan der fremkomme et Bundfald, naar Vædsken indeholder Phosphorsyre tilligemed Leerjord eller Jerntveilte i passende Mængde. Uden Hensyn til, om der dannes et Bundfald eller ikke, tilsættes en Opløsning af phosphorsuurt Natron, som indeholder fri Eddikesyre, saalænge indtil Bundfældningen er fuldstændig. Derved fældes Jerntveilte og Leerjord som phosphorsure Salte. Naar Opløsningen har været kold og fortyndet, og naar den ligesom Fældningsmidlet har indeholdt en passende Mængde fri Eddikesyre, fældes kun de nævnte Ilter, og efter Filtrering og Udvaskning af Bundfaldet med fortyndet Eddikesyre er alt Jerntveilte og Leerjord adskilt fra Vædskens øvrige Bestanddele. Bundfaldet undersøges paa sædvanlig Maade.

Til den filtrerede Vædske ledes dernæst Svovlbrinte, hvorved Svovlzink fældes, hvis Tilstedeværelse strax giver sig tilkjende ved Dannelsen af det bekjendte hvide Bundfald.

Efter Frafiltrering af det dannede Bundfald neutraliseres Vædsken tildeels med kulsuurt Natron, og Tilledningen af Svovlbrinte fortsættes. Der fældes da Svovlnikkel og Svovl-

kobalt, og ved en passende Tilsætning af kulsuurt Natron, saa at Vædsken holdes svagt suur, bliver Bundfældningen fuldstændig, uden at der fældes endog kun et Spor af Svovlmangan.

Efter den fuldstændige Fældning filtrerer man Svovlmetallerne fra og koger Opløsningen for at uddrive Svovlbrinten. Til den varme Vædske sættes chlorundersyrligt Natron og lidt Eddikesyre. Efter nogle Minuters Opvarmning (uden Kogning) ere Manganet og Chromet iltede; der danner sig et Bundfald af et høiere Manganilte, og Bundfældningen af Manganet er fuldstændig.

Det frafiltrerede Bundfald overgydes paa Filtret med nogle Draaber stærk Eddikesyre og udvaskes med varmt Vand, hvorved det fuldstændigt befries fra Kalk og Magnesia, som samtidigt kunde være blevne fældede. Filtratet fældes dernæst med oxalsuur Ammoniak, hvorved den Deel af Kalken, der ikke ved Begyndelsen af Undersøgelsen blev udfældet som svovlsuur Kalk, fældes som oxalsuur Kalk.

Til Filtratet fra den oxalsure Kalk sættes Chlorammonium, Vædsken overmættes med Ammoniak og fældes derpaa med phosphorsuurt Natron, hvorved Magnesia fældes som phosphorsuur Magnesia-Ammoniak. Tilsætning af phosphorsuurt Natron vil ikke altid være nødvendigt, navnlig ikke, naar man ved den tidligere Fældning af Vædsken med dette Salt har tilsat et større Overskud; men det er i ethvert Tilfælde bedre at tilsætte phosphorsuurt Natron paany paa dette Sted, end at arbejde igjennem hele Analysens Gang med et større Overskud af dette Salt.

Filtratet fra Magnesia-Bundfaldet kan kun indeholde Chrom, der da er tilstede som Chromsyre, idet Chromiltet fuldstændigt og let iltes ved den Behandling med chlorundersyrligt Natron, ved hvilken Manganet blev udfældet af Vædsken. Tilstedeværelsen af Chrom røber sig allerede efter Iltningen med chlorundersyrligt Natron derved, at Filtratet fra Manganbundfaldet har en guul Farve.

Fremgangsmaaden er altsaa i Korthed følgende:

En saltsuur Opløsning, der maa indeholde Jernet som Tveilte og Manganet som Forilte, danner Udgangspunctet. De 11 basiske Ilter, der foruden Kali og Natron kunne være tilstede i denne Opløsning, udfældes efterhaanden af denne Vædske i følgende Orden:

Baryt, Strontian og Kalk som svovlsure Salte efter Tilsætning af fortyndet Svovlsyre;

Leerjord og Jerntveilte som phosphorsure Salte efter Tilsætning af Eddikesyre, eddikesuurt og phosphorsuurt Natron.

Zinkilte som Svovlzink ved Tilledning af Svovlbrinte;

Nikkelilte og Kobaltilte som Svovlforbindelser ved fortsat Tilledning af Svovlbrinte, efterat Vædsken næsten er mættet med kulsuurt Natron;

Manganilte som høiere Ilte ved Vædskens Opvarmning med chlorundersyrligt Natron;

Kalk som oxalsuur Kalk ved Tilsætning af oxalsuur Ammoniak;

Magnesia som phosphorsuur Magnesia-Ammoniak efter Tilsætning af Chlorammonium, Ammoniak og phosphorsuurt Natron; hvorefter

Chromiltet bliver tilbage i Opløsningen som Chromsyre, der kan fældes ved passende Behandling med et Blysalt.

Da Adskillelsen af Leerjord og Jerntveilte fra de øvrige Ilter væsentlig beroer paa de phosphorsure Saltes forskjellige Opløselighed i Eddikesyre, skal jeg tilføie Følgende med Hensyn til disse Saltes Forhold til Eddikesyre.

Leerjord og Jerntveilte fældes af en eddikesuur Opløsning, som ikke indeholder andre frie Syrer, fuldstændigt ved Tilsætning af phosphorsuurt Natron. Indeholder Opløsningen Jerntveilte i større Mængde, fremtræder Bundfaldet ikke, forinden der er tilsat en vis Mængde phosphorsuurt Natron; thi det phosphorsure Jernilte er opløseligt i eddikesuurt Jernilte. Saa snart der derimod er tilsat saameget phosphorsuurt Natron,

at Jerniltet fuldstændigt er omdannet til phosphorsuurt Salt, er Bundfældningen fuldstændig. Vædskens Farve giver nøiagtig Oplysning om Fældningens Fuldstændighed; saalænge den er rød, er der ikke tilsat tilstrækkeligt af Fældningsmidlet, thi det phosphorsure Jernilte er hvidt.

Opløsningen bør helst anvendes i temmelig stærkt fortyndet Tilstand; thi da er den lettere at filtrere efter Fældningen, og Bundfaldet bliver mere fnokket og synker lettere tilbunds. Opløsningen af phosphorsuurt Natron, der anvendes som Fældningsmiddel, maa indeholde fri Eddikesyre; thi da befinder Vædsken, som skal fældes, og Fældningsmidlet sig i samme Tilstand. Undlader man at tilsætte Eddikesyre til Fældningsmidlet, kan der ofte fældes Noget af de andre Ifter som phosphorsure Salte, navnlig naar man tilsætter Fældningsmidlet i for stor Mængde eller hurtigt uden tilstrækkelig Blanding med Vædsken.

Chromiltet fældes ikke sammen med Leerjord og Jerntveilte, naar Vædsken er tilstrækkelig fortyndet og indeholder en tilstrækkelig Mængde fri Eddikesyre, og da et større Overskud af denne Syre paa den ene Side ikke forhindrer Fældningen af de nævnte Ifter, medens det paa den anden Side er nødvendigt for den paafølgende Adskillelse af Zink fra Nikkel og Kobalt, er der Intet til Hinder for ved Anvendelsen af en tilstrækkelig Mængde Eddikesyre at hindre Chromiltet og nogle af de andre Ifter fra at fældes.

Fældningen med phosphorsuurt Natron maa skee ved almindelig Varmegrad, altsaa uden Opvarmning af Vædsken; thi ved Opvarmning fældes flere af de i Opløsningen værende Ifter, navnlig Chromilte, Zinkilte, Manganilte, som basisk-phosphorsure Salte, der ere temmelig tungt opløselige og let udfældes i krystallinsk Tilstand. I kolde Vædsker ere derimod disse Salte meget let opløselige i Eddikesyre.

Adskillelsen af Nikkel og Kobalt fra Mangan skeer, som anført, ved Svovlbrinte i en Vædske, der indeholder et ringe

Overskud af Eddikesyre. Uagtet der i Reglen angives, at en kvantitativ Adskillelse af Manganet fra de nævnte Stoffer ikke kan skee ved Svovlbrinte, har jeg dog overtydet mig om ved talrige Fældninger, at en saadan Adskillelse er saa fuldstændig, at neppe et Spor af Mangan kan opdages i Nikkel-Kobalt-Bundfaldet, naar man tilsætter kulsuurt Natron, indtil Vædsken kun reagerer svagt suurt. Frafiltreringen af disse Svovlmetaller gaaer meget let, de udskille sig af Vædsken ved kort Tids Henstand.

Fældningen af Manganet foregaaer, som anført, ved Opvarmning af Vædsken med chlorundersyrligt Natron. Ved denne Opvarmning iagttager man ofte i Begyndelsen Dannelsen af basisk phosphorsuurt Manganilte, naar Vædsken indeholder endeel phosphorsuurt Natron; men Bundfaldet iltes snart og antager da en mørkebruun Farve. Med Manganet fældes næsten altid noget Magnesia og lidt Kalk, da Vædsken kun indeholder et ringe Overskud af Eddikesyre; men naar man efter Filtring udvasker Bundfaldet paa Filtret med Eddikesyre og varmt Vand, opløses hvert Spor af de med Manganet fældede Ifter, saa at Adskillelsen ogsaa her bliver fuldstændig.

Det ligger i Sagens Natur, at Undersøgelsen af en Opløsning med Hensyn til de Ifter, der ikke fældes af Svovlbrinte i en saltsuur Opløsning, i enkelte Tilfælde kan blive betydeligt kortere, nemlig naar Vædsken slet ikke indeholder nogle af de Forbindelser, som i den almindelige analytiske Methodes Gang frembringe det saakaldte Svovlammoniumbundfald. Man gjør derfor altid vel i, forinden man skrider til den specielle Undersøgelse, at prøve med en ringe Deel af Opløsningen, om den giver Bundfald med Svovlammonium. Er dette ikke Tilfældet, da kan man forbigaae Anvendelsen af phosphorsuurt Natron (1ste Gang), Svovlbrinte og chlorundersyrligt Natron og indskrænke sig til Anvendelsen af Svovlsyre, oxalsuur Ammoniak og phosphorsuurt Natron, nemlig anvendte paa den almindeligt bekjendte Maade som Fældningsmidler for de alkaliske Jordarter og Magnesia.

De Fortrin, som den af mig foreslaaede Methode har fremfor de ældre Methoder, have naturligviis mindre Betydning for den øvede Analytiker, end for Begynderen; thi den, som er fortrolig med den analytiske Chemis Materiale, vil i Reglen uden stor Vanskelighed kunne danne sig en Methode i de specielt forekommende Tilfælde. Men for Begynderen er det af Vigtighed at have en Methode, som let og sikkert fører ham til Maalet, uden at den skal modificeres væsenligt i mange specielle Tilfælde. Den af mig anførte Methode har derfor følgende Fortrin.

Tilstedeværelsen af Phosphorsyre eller af Chromsyre volder ikke nogen Modification i Undersøgelsens Gang; thi Phosphorsyre benyttes netop som Bundfældningsmiddel og bringes altsaa stedse ind i Analysen, og Chromsyren forbliver i Opløsningen, indtil alle andre Stoffer ere udfældede. Det er altsaa ligegyldigt, om man vil medtage det sidstnævnte Stof eller udelade det i Rækken af de Ilter, til hvilken Undersøgelsen indskrænkes ved den begyndende Underviisning.

De forskellige Bestanddele fældes fuldstændigt paa eet Sted i Undersøgelsens Gang. Derved bliver det muligt at danne sig et Begreb om Bestanddelenes relative Mængde, altsaa skjelne imellem de mere eller mindre væsenlige Bestanddele, medens der efter de ældre Methoder som oftest finder en deelviis Fældning Sted, saa at de fleste Stoffer gjenfindes paa 2, 3, ja endog flere Steder i Undersøgelsens Gang, hvorved det ikke bliver muligt at danne sig noget klart Begreb om Stoffernes relative Mængde. Af Kalken kan vel en Deel fældes som svovlsuur Kalk, naar Stoffet indeholder en større Mængde af dette Stof, medens Resten paa et senere Sted udfældes som oxalsuur Kalk; men dette volder dog ingen Uleilighed ved Undersøgelsen, da Kalken stedse vil give sig tilkjende ved den sidstnævnte Fældning.

Stofferne udfældes efter hinanden af den samme Vædske, saa at man ved Fældningsmidlet strax faaer Oplys-

ning om Tilstedeværelsen af det formodede Stof. Hvergang der er dannet et Bundfald, skilles dette fra, og Vædsken undersøges da yderligere for de følgende Stoffer. De ved de nu brugelige Metoder anvendte Fældningsmidler bevirke derimod i Reglen en Fældning af de fleste i Vædsken værende Stoffer og lade kun nogle faa blive tilbage i Opløsningen. Man faaer altsaa ikke strax Oplysning, om Midlet har frembragt nogen Adskillelse; thi dertil udfordres en nærmere Undersøgelse af Vædsken, medens paa den anden Side det dannede Bundfald maa opløses paany, forinden det kan underkastes en anden og lignende Undersøgelse.

Methoden nærmer sig meget til de ved quantitative Undersøgelser anvendte Metoder, og i mange Tilfælde vil man ved quantitative Undersøgelser netop benytte de her anvendte Fældningsmidler i den beskrevne Orden, navnlig Svovlsyre, Svovlbrinte, Chlornatron, Oxalsyre og phosphorsuurt Natron. Jo fuldstændigere denne Overensstemmelse er, desto bedre vil ogsaa den anvendte Methode være for den qualitative Undersøgelse; thi desto fuldstændigere ville Bestanddelene blive adskilte, og desto bedre Begreb giver den foreløbige Undersøgelse om Bestanddelenes Mængdeforhold, som iøvrigt kun kan bestemmes ved den quantitative Analyse.