



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

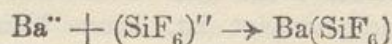
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Trennung der Metalle von Gruppe IV

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

6. **Kieselfluorwasserstoffsäure** erzeugt einen weißen, kristallinischen Niederschlag von Kieselfluorbarium:



Zur völligen Abscheidung des Niederschlages ist längeres Stehen erforderlich. Das Kieselfluorbarium ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer-, in Alkohol unlöslich.

7. **Absoluter Alkohol** löst weder das Chlorid noch das Nitrat; beide Salze sind nicht zerfließlich. 100 Teile 66^o/₁₀igen¹⁾ Alkohols lösen bei 18^o 3·3 Teile des wasserhaltigen Chlorids ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

8. **Konzentrierte Salzsäure** und **Salpetersäure** fallen aus Bariumlösungen Chlorid oder Nitrat. (Massenwirkung.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Bariumverbindungen keine starkleuchtende Masse, wie Calcium- und Strontiumverbindungen, weil das sich hierbei bildende Barium nur etwas zusammensintert und noch nicht in Oxyd übergeht, von dem das spezifische Leuchten erst zu erwarten ist.

Die flüchtigen Bariumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme gelbgrün. Das Sulfat ist nur in den heißesten Flammen etwas flüchtig, in den gewöhnlichen Gasflammen sieht man kaum eine Färbung. Um die Färbung zu erhalten, verwandelt man das Sulfat in Chlorid, indem man eine kleine Probe am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum zu Sulfid reduziert, dieses mit Salzsäure befeuchtet (mittels eines Kapillarrohres) und dann in die Flamme bringt, wobei die charakteristische Flammenfärbung deutlich sichtbar wird.

Flammenspektrum. Ein reiches Bandenspektrum mit den intensivsten Banden im Grün. Erwähnt seien im Rot 649·9 $\mu\mu$; im Rotorange 614·1; im Grün 552·8 und im Blaugrün 487·0. Banden des Bariumchlorids sind 513·9 und 524·2. Daneben sieht man die erste Linie der Hauptserie 553·5 des einfachen Linienspektrums.

Trennung des Calciums, Strontiums und Bariums.

Im Gange der Analyse werden diese drei Metalle als Karbonate abgeschieden, sei es durch Fällung mit Ammonkarbonat, sei es durch Aufschließung der Sulfate mit Soda.

Man behandelt die Karbonate in einem kleinen Porzellantiegel mit verdünnter Salpetersäure (in konzentrierter Salpetersäure löst sich Bariumnitrat nicht), bis die Kohlensäureentwicklung auf-

¹⁾ Hier ist volumprozentiger Alkohol verstanden.

hört, und dampft (unter beständigem Bewegen des Tiegels) sorgfältig, zur Trockene ein und erhitzt, unter Vermeidung von Glühhitze, so daß die Nitrates nicht zum Schmelzen kommen,¹⁾ bis die Salpetersäure vollständig verjagt ist. Einen kleinen Teil der erhaltenen Nitrates löst man in möglichst wenig Wasser und versetzt mit gesättigtem Gipswasser:

Ensteht keine Fällung, so ist nur Calcium zugegen.

Entsteht nach einigem Stehen eine Fällung, so ist Barium abwesend, Strontium zugegen und Calcium kann zugegen sein.

Entsteht sofort eine Fällung, so ist Barium anwesend und Calcium und Strontium können anwesend sein. In den beiden letzten Fällen prüft man die Nitrates auf einen Gehalt an Calcium resp. auf Calcium und Strontium. Zu diesem Zweck extrahiert man den bleibenden Rest der trockenen Nitrates mit sehr wenig absolutem Alkohol, gießt die Lösung, welche Calciumnitrat enthält, durch ein mit Alkohol benetztes Filter, fängt das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel auf und prüft die Flammenfärbung des Rückstandes. Dazu bringt man eine Probe am Platindraht in den Bunsenbrenner und befeuchtet mehrmals mit Salzsäure, zur Regenerierung des flüchtigen Calciumchlorids aus dem gebildeten Oxyd. Ziegelrote Farbe zeigt Calcium an.

Wenn der Rückstand für diese Probe zu klein ist, so wischt man den Tiegel mit einem Stückchen reinstem Filterpapier aus und verascht dasselbe in einer Platindrahtschleife in der Bunsenflamme. Nun löst man das gebildete Oxyd sorgfältig in einem Tropfen Salzsäure, den man mit einer Kapillare zugibt und prüft nun die Flammenfärbung.

Um das Strontium nachzuweisen, wäscht man die zurückgebliebenen Nitrates mehrmals durch Dekantation mit absolutem Alkohol, um alles Calcium zu entfernen, trocknet, vermischt mit überschüssigem, trockenem Chlorammonium und erhitzt, bis keine Ammondämpfe mehr entweichen. Dadurch werden die Nitrates des Strontiums und Bariums in Chloride verwandelt.²⁾

Die erhaltenen Chloride kocht man zuerst mit wenig 66%igem Alkohol und prüft die alkoholische Lösung durch Flammenfärbung auf Strontium. Carmoisinrote Flamme zeigt Strontium an. Das in Alkohol unlösliche Bariumchlorid wäscht man mit heißem, 80%igem Alkohol, um zurückgebliebenes Strontiumchlorid zu entfernen, und prüft den Rückstand ebenfalls in der Flamme: Eine gelbgrüne Flamme zeigt Barium an.

¹⁾ Schmelzpunkte: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ca. 563° ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 645° ; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 593° .

²⁾ Recht bequem kann man die Nitrates in Chloride verwandeln, durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure.

Wenn die Menge der Erdalkalikarbonate genügend groß war, so führt man noch Kontrollprüfungen in folgender Weise aus.

Prüfung auf Barium: 1 ccm der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumchromatlösung versetzt. Ein gelber Niederschlag, der auf Zusatz von 2 ccm 2 n. Essigsäure unverändert bleibt, zeigt Barium an. Teilweise Auflösung des Niederschlages in der Essigsäure deutet auf Strontium.

Prüfung auf Strontium: 1 ccm der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n Natriumchromat versetzt, wobei ein Überschuß zugegen sein soll. Man kocht auf, um den Niederschlag besser filtrierbar zu machen. Nach dem Erkalten wird filtriert und dem Filtrat ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Eine deutliche Trübung zeigt Strontium an. In Abwesenheit von Barium kann mit $\frac{1}{50}$ n. H_2SO_4 auf Strontium geprüft werden, wobei ein weißer Niederschlag von $SrSO_4$ entsteht.

Prüfung auf Calcium: Man versetzt die neutrale Chloridlösung der Erdalkalien mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ n. Natriumfluoridlösung oder einer gesättigten Lösung von Bariumfluorid. Bei Gegenwart von Calcium entsteht eine weiße Trübung von Calciumfluorid.

Beim Glühen der reinen Erdalkalikarbonate in einem Porzellantiegel über einem normalen Bunsenbrenner reicht die Temperatur zur weitgehenden Spaltung des $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$ aus, während die Carbonate von Strontium und Barium noch nicht zersetzt werden.¹⁾ In Wasser suspendiert, gibt dann der Niederschlag eine intensiv alkalische Reaktion mit Phenolphthalein. Da jedoch die im Gange der Analyse erhaltenen Erdalkalikarbonate fast immer Spuren von Alkalikarbonaten enthalten, besitzt diese elegante Methode nur eine beschränkte Verwendungsmöglichkeit.

Spuren von Alkalien und alkalischen Erden weist man am besten mit dem Spektroskop nach.

Spektralanalyse.

Gase und Dämpfe, welche zur Lichtemission angeregt werden, strahlen ein charakteristisches Licht aus. So lassen sich z. B. Natriumsalze an der intensiven Gelbfärbung, Kaliumsalze an der Violettfärbung, die sie der Bunsenflamme erteilen, schon mit bloßem Auge erkennen. Durch Bestimmung der Farben des ausgesandten Lichtes nach ihren Wellenlängen läßt sich die Methode außerordentlich verfeinern; sie gestattet dann auch die qualitative Untersuchung von leuchtenden Gasgemischen. Die spektralanalytische Untersuchung beruht auf folgendem Prinzip:

¹⁾ Raikow, Chem. Ztg. 40, 781 (1911).