



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Analyse von festen nicht metallischen Substanzen

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

Gang der Analyse.

Bei der qualitativen Analyse kommt es nicht nur darauf an anzugeben, welche Elemente in der untersuchten Substanz vorhanden sind, sondern auch auf die Abschätzung der relativen Mengen derselben.

Man geht daher von einer gemessenen Menge Analysesubstanz aus (0.5—1 g genügen in der Regel) und versucht aus der Größe der Niederschläge, die man mit den Reagenzien erhält, das Mengenverhältnis der vorhandenen Stoffe abzuschätzen, was am besten gelingt bei Anwendung von kleinen Proben.

Jede Analyse zerfällt in drei Teile:

- I. in die Vorprüfung,
- II. in die Aufsuchung der Metalle (Kationen),
- III. in die Aufsuchung der negativen Elemente (Anionen).

Die zu analysierende Substanz kann sein:

- A. fest und nicht metallisch,
- B. ein Metall oder eine Metallegierung,
- C. eine Lösung (Flüssigkeit),
- D. ein Gas.

Niemals verwende man die Gesamtmenge der Substanz zur Analyse, sondern bewahre stets einen Teil für unvorhergesehene Fälle auf. Der zur Analyse verwendete Teil wird wiederum in zwei Portionen geteilt, wovon die eine zur Untersuchung der Kationen, die andere zur Untersuchung der Anionen dient.

Ehe man zur Analyse schreitet, untersucht man die Substanz genau makroskopisch und mikroskopisch. Es lassen sich oft aus dem Geruch, der Farbe und der Kristallform weitgehende Schlüsse ziehen.

A. Die Substanz ist fest und nicht metallisch.

I. Vorprüfung.

Diese auszuführen sollte man nie versäumen; sie führt oft zu einer wesentlichen Kürzung des Analysenganges auf nassem Wege. Manchmal ist keine weitere Untersuchung nötig.

Die Vorprüfung auf Kationen.

1. Erhitzen im Glührohr. Unter Glührohr versteht man ein ca. 5—6 cm langes und $\frac{1}{2}$ cm weites Reagenzglas.

Man bringt ein Messerspitzen voll der feingepulverten Substanz so in das Glührohr, daß nichts an den Wandungen desselben haften bleibt, erhitzt, indem man es in horizontaler Lage hält, sehr vorsichtig in der Gasflamme und beobachtet genau, welche Veränderungen auftreten.

Die Substanz ist vollständig flüchtig:

a) Die Substanz ist vollständig sublimierbar ohne Abscheidung von Wasser.

Das Sublimat ist weiß: Anwesend können sein die Halogenide des Ammoniums, Merkurichlorid, Merkuribromid, Merkuriamidochlorid, Merkurochlorid, Arsentrioxyd und Arsenpentoxyd.¹⁾

Das Sublimat ist gefärbt:

Grau: alle Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers, Cyanquecksilber,²⁾ freies Jod und Arsen.

Gelb: Arsensulfide, Schwefel, Merkurijodid.³⁾

Grauschwarz: Merkurisulfid.

b) Die Substanz ist vollständig flüchtig, unter Abscheidung von Wasser und gasförmigen Produkten: Ammoniumsalze von Oxysäuren, freie Oxalsäure.⁴⁾

Die Substanz ist nur teilweise flüchtig.

Dabei können Gase und Dämpfe entwickelt werden:

Sauerstoff aus Peroxyden, Nitraten, Chloraten, Jodaten usw.

Kohlendioxyd aus Karbonaten und organischen Substanzen; meist tritt in letzterem Falle unter Entwicklung von brenzlichen, brennbaren Dämpfen Ausscheidung von Kohlenstoff ein.

Chlor aus den Chloriden des Platins, Goldes, Kupfers, Eisens usw.

Jod aus Jodiden, bei Gegenwart von oxydierenden Substanzen.

Schwefel aus vielen Sulfiden und Thiosulfaten.

Arsen aus Arseniten⁵⁾ und Arseniaten, bei Gegenwart von Kohle und organischen Substanzen.

Wasser⁶⁾ aus kristallwasserhaltigen Substanzen, aus sauren Salzen, organischen Körpern, Ammoniumsalzen von Oxysäuren.

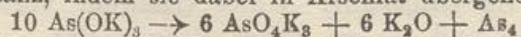
¹⁾ Arsenpentoxyd schmilzt vor dem Übergange in As_2O_3 .

²⁾ Merkuricyanid hinterläßt eine braune Masse, das Paracyan, welches erst nach starkem, anhaltendem Erhitzen verschwindet.

³⁾ Merkurijodid wird beim Kratzen mit einem Glasstab sofort rot.

⁴⁾ Bei sehr vorsichtigem Erhitzen gelingt es, die Oxalsäure zu sublimieren, meistens zerfällt sie in Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

⁵⁾ Arsenite entwickeln Arsen auch ohne Mitwirkung von Kohle oder organischer Substanz, indem sie dabei in Arseniat übergehen:



⁶⁾ Zum Nachweis von Spuren Wasserdampf vgl. W. Biltz, Ber. 40, 2182 (1907).

Man prüft das Wasser mit Lackmuspapier auf seine Reaktion; alkalische Reaktion: von Ammonsalzen, saure Reaktion: von leicht zersetzbaren Salzen starker Säuren, sauren oder durch Wasser hydrolysierbaren Fluoriden. In diesem Falle wird das Reagenzglas stark geätzt.

Entsteht beim Erhitzen der Substanz ein Sublimat, so führt man folgenden Versuch aus:

Man erhitzt die mit der dreifachen Menge kalzinierter Soda innig gemischte Substanz im Glührohr.

Farbe der Perlen	Mit Borax		Mit Phosphorsalz	
	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme
Farblos	SiO ₂ (ohne Skelett), Alkal. Erden, Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Sn, Ti	SiO ₂ (ohne Skelett), Alkal. Erden und Erden, Mn, Ce, Cu (sg.)	SiO ₂ (gibt meistens Skelett), Alkal. Erden und Erden (stg. trüb)	SiO ₂ (gibt meist Skelett), Alkal. Erden u. Erden, Mn, Ce, Cu (sg.)
	W, Mo, Fe (sg. k.)		W, Ti	
Grau		Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni		Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni
Gelb (bis braun)	Fe (sg. h.), Ag (h.), Ce (h.), U (h.), V (h. stg.), Ni (k.) braun	Ti (h.), W (h.), V (h.), Mo (h.)	Fe (sg. h.), Fe (stg. k.), Ce (h.), V (h.), U (h.), Ni (k.) braun, Ag (h.)	Fe (h.), Ti (h.)
Grün	Cr (k.), Cu (h.)	Fe (hk.), U, Cr, V (h.)	Cr (k.), Cu (h.), Mo (h.), U (k. stg.)	Cr (k.), U (k.), V (k.), Mo (k.)
Blau	Co (hk.), Cu (k.)	Co (hk.)	Co (hk.), Cu (k.)	Co (hk.), W (k.)
Violett	Mn (hk.) und kobalthaltiges Ni		Mn (hk.),	Ti (k.)
Rot	Fe (h. stg.), Ce (h.)	Cu (stg.) undurchsichtig, bei sehr schwacher Sättigung und mit einer Spur Sn rubinrot durchsichtig	Fe (h. stg.), Ce (h.)	Cu wie in der Boraxperle Ti und W bei Gegenwart von Fe blutrot

Bei Anwesenheit von Ammonsalzen tritt Ammoniakgeruch auf.¹⁾ Quecksilberverbindungen geben graues Metall (siehe S. 197). Arsen und seine Sauerstoffverbindungen geben meistens graues Metall (keine Tropfen, Unterschied von Quecksilber) und den Geruch nach Knoblauch.

2. Prüfung der Substanz auf ihre Fähigkeit, die Borax- oder Phosphorsalzperle zu färben. Man erzeugt Perlen von Borax- oder Phosphorsalz an dünnen Platindrähten, wie es auf S. 43 geschildert ist, bringt zunächst ganz wenig Substanz hinein und nach und nach immer mehr, erhitzt zuerst in der Oxydationsflamme und beobachtet die Farbe der heißen und auch der kalten Perle, und ebenso in der Reduktionsflamme.

Meistens wendet man Borax zu diesen Versuchen an, Phosphorsalz nur dann, wenn es sich um den Nachweis der Kieselsäure und Titansäure handelt.

Folgende Körper erteilen der Borax- und Phosphorsalzperle eine charakteristische Färbung: Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Uran, Kupfer (Cer, Vanadin, Titan und Wolfram).

Da die Färbung mit der Temperatur und Menge der Substanz variiert, so gebe ich in der obigen Zusammenstellung die näheren Bedingungen an. Es bedeutet: h. heiß; k. kalt; hk. heiß und kalt; sg. schwach gesättigt; stg. stark gesättigt.²⁾

3. Man erhitzt eine kleine Probe für sich auf der Kohle vor dem Lötrohr und beobachtet, ob eine Verpuffung eintritt (Nitrate, Nitrite, Chlorate, Jodate usw.).

4. Erhitzen der Substanz mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr. Zu diesem Zweck bringt man eine Messerspitze voll der Substanz mit der doppelten Menge Soda gemengt, wie Seite 48 angegeben, in ein in guter Lindenholzkohle mit einem Messer erzeugtes Grübchen und erhitzt im Reduktionsraum einer Lötrohrflamme.

Man erhält:

- | | | |
|-------------------------|---|--|
| a) Metall ohne Beschlag | { | als duktile Körner: Au, Ag, Sn, Cu, ³⁾ welche sich im Achatmörser zu Blättchen zerdrücken lassen. |
| | | als graue Flitter: Pt, Fe, Ni und Co. Platin läßt sich im Achatmörser zerdrücken, Eisen, Nickel und Kobalt sind magnetisch und lassen sich mit dem Magneten herausziehen s. S. 45. |

¹⁾ Der Ammoniakgeruch kann auch von feuchten Eisencyaniden herühren (vgl. S. 147).

²⁾ Vgl. auch O. Lutz, Z. f. anal. Ch. 47, 1 (1908).

³⁾ Das Cu erhält man nicht als Korn, sondern als zusammengesinterte schwammige Masse.

- b) Metall mit Beschlag { als spröde Metallkörner: Sb (Beschlag weiß), Bi (Beschlag gelb). Die Körner zerfallen beim Zerdrücken im Achatmörser zu Pulver.
 Als duktiles Korn: Pb (Beschlag gelb).
 Weiß, in der Hitze gelb: Zn.
- c) Metall ohne Beschlag { Braun: Cd.
 Weiß: As (Knoblauchgeruch).
- d) Weiße unschmelzbare, stark leuchtende Masse { Ca, Sr, Mg, Al und seltene Erden.
- e) Schwefelverbindungen werden zu Sulfiden reduziert. Bringt man die Schmelze auf eine blanken Silbermünze und befeuchtet mit Wasser, so schwärzt sich das Silber (Heparreaktion).

5. Prüfung der Substanz auf ihre Fähigkeit, die nicht-leuchtende Flamme zu färben. Zunächst bringt man eine kleine Probe der Substanz mittels eines Platindrahtes in die Flammenbasis (siehe S. 41) und dann in den Schmelzraum, befeuchtet hierauf die Probe mit verdünnter Salzsäure und wiederholt den Versuch.

Es lassen sich erkennen:

Natrium: Monochromatisch gelbe Flamme, ein Kaliumdichromatkristall damit beleuchtet, erscheint gelb (ebenso eine rote Siegelackstange).

Kalium (Cäsium und Rubidium): Violette Flamme. Beobachtung nötig durch ein Kobaltglas, als Filter für gelbes Natriumlicht, das die direkte Beobachtung stört.

Lithium: Karminrote Flamme (im Spektroskop rote Linie).

Strontium: Karmoisinrote Flamme (im Spektroskop mehrere Linien in Orange und eine helle Linie in Blau).

Calcium: Ziegelrote Flamme (im Spektroskop eine orange und eine grüne Linie, beide ungefähr gleich weit von der Natrium-Linie).

Barium: Gelbgrüne Flamme.

Bei Anwesenheit von Bariumsulfat tritt die grüne Flammenfärbung undeutlich oder gar nicht auf. Man reduziert eine kleine Probe der Substanz in der oberen Reduktionsflamme zum Sulfid, befeuchtet nach dem Erkalten mit Salzsäure (H_2S -Geruch) und erhitzt, wobei die grüne Flamme des Bariums deutlich sichtbar wird.

Thallium: Smaragdgrüne Flamme.

Eine neue Probe der Substanz prüft man auf Borsäure, indem man sie mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und der

Flamme nähert. Grüne Farbe zeigt Borsäure an. Bei Anwesenheit von Kupfer ist diese Reaktion unsicher.¹⁾

Blei, Arsen, Antimon: Fahlblaue Flamme, **Kupfer:** grün bis blaue Flamme.

Die Vorprüfung auf Anionen.

1. Verdünnte Schwefelsäure (Doppelnormal). Man behandelt 0.5—1 g der Substanz im Reagenzglas mit verd. Schwefelsäure und beobachtet, ob in der Kälte schon eine Reaktion zu konstatieren ist (Gasentwicklung).

HCN aus Cyaniden: Blausäuregeruch!²⁾

H₂S aus löslichen Sulfiden: Geruch, Schwärzung von Bleipapier;

NO₂ aus Nitriten: braune Dämpfe;

SO₂ ohne Schwefelausscheidung aus Sulfiten: Geruch nach brennendem Schwefel;

SO₂ mit Schwefelausscheidung aus Thiosulfaten: der ausgeschiedene Schwefel ist gelb, besonders nach dem Erhitzen.

CO₂ aus Karbonaten oder Cyanaten: Trübung von Barytwasser.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lassen sich erkennen: lösliche Ferro- und Ferricyanverbindungen durch Blausäureentwicklung, Acetate durch den Geruch der Essigsäure, Hypochlorite durch Chlorentwicklung, schon in kalter Lösung, Peroxyde der Alkalien³⁾ und alkalischen Erden durch Sauerstoffentwicklung.

2. Konzentrierte Schwefelsäure. Wenn die Substanz mit verd. Schwefelsäure nicht reagiert, so versetzt man eine neue Probe derselben direkt mit ca. 3—4 ccm konz. Schwefelsäure und erwärmt. Gab aber die Substanz mit verd. Schwefelsäure bereits eine Reaktion, so reagiert sie mit der konz. Säure sehr heftig und die rasch entweichenden Gase reißen Tröpfchen der Schwefelsäure mit und führen zu Täuschungen, indem das entweichende Gas stechend riecht und auch bei Abwesenheit von Kohlensäure Barytwasser trübt. In diesem Falle fügt man verd. Schwefelsäure tropfenweise zu einer neuen Probe der Substanz, bis keine weitere Reaktion eintritt, setzt dann 5 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt.

¹⁾ V. Castellina (C. B. 1905, I, 1619) weist die Borsäure nach durch Erhitzen der festen Substanz mit äthylschwefelsaurem Kalium im Reagenzglas; es entweicht B(OC₂H₅)₃, der mit grüner Flamme brennt. Kupferchlorid beeinträchtigt die Reaktion nicht.

²⁾ Cyanquecksilber entwickelt keine Blausäure, vgl. S. 314.

³⁾ Alkaliperoxyde entwickeln schon mit Wasser Sauerstoff, vgl. S. 65.

Es entwickeln sich Gase oder Dämpfe:

a) Farblose.

HCl aus Chloriden. An der Luft nebelbildende, stechend riechende Dämpfe, die Wasser nicht trüben;¹⁾

SiF₄²⁾ aus Fluoriden. An der Luft nebelbildende, stechend riechende Dämpfe, die Wasser trüben;

SO₂ (ohne Schwefelausscheidung). Fand bei der Behandlung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure keine Schwefeldioxydentwicklung statt, so rührt das nun auftretende SO₂ von der Schwefelsäure selbst her; es müssen Metalle, Schwefel, Sulfide, Kohle oder nicht flüchtige organische Substanzen wie Weinsäure, Zitronensäure, Zucker, Stärke u. a. m. zugegen sein. Bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen tritt beim Erwärmen **Verkohlung** ein;

SO₂ (mit Schwefelausscheidung) deutet auf Anwesenheit von Rhodaniden, vorausgesetzt, daß die verdünnte Schwefelsäure die Abwesenheit der Thioschwefelsäure dargetan hat;

CO, geruchloses, mit blauer Flamme brennbares Gas, deutet auf Oxalate und andere organische Säuren sowie auf Cyanide.

b) Gefärbte.

Cl₂, gelbes, erstickend riechendes, Jodkaliumstärkepapier bläuendes Gas, deutet auf Anwesenheit von Chloriden und oxydierenden Substanzen;

ClO₂, gelbes, dem Chlor sehr ähnliches, beim Erhitzen aber heftig explosives Gas, stammt von Chloraten. Verpuffte die Masse beim Erhitzen für sich auf der Kohle, so darf zu dem Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure nur wenig Substanz verwendet werden; findet beim Erwärmen keine Explosion statt, so wendet man eine größere Menge an;

HBr aus Bromiden, stechend riechendes, nebelbildendes, stets infolge von ausgeschiedenem Brom gelbbraungefärbtes Gas.

CrO₂Cl₂, braun (wie Brom aussehend), entsteht aus Chromsäure bei Gegenwart von Chloriden;

J, violett. Bei Anwesenheit von nur farblosen Jodiden färbt sich die Schwefelsäure zuerst braun, wenn nur wenig Jod zugegen ist, bei Gegenwart von viel Jodid scheidet sich graues, festes Jod aus, das beim Erhitzen mit violetter Farbe verdampft. Häufig findet bei Anwesenheit von viel Jodid SO₂- oder gar H₂S-Entwicklung statt (siehe S. 305);

¹⁾ AgCl, HgCl₂ entwickeln nur langsam HCl; ebenso Hg₂Cl₂, letzteres aber außerdem noch reichlich SO₂ (vgl. S. 292).

²⁾ SiF₄ entsteht, weil der Versuch im Reagenzglas vorgenommen wird; im Platintiegel würden die SiO₂-freien Fluoride kein wassertrübendes Gas entwickeln (vgl. S. 421).

Mn_2O_7 , violett, von Permangansäure stammend, zersetzt sich beim Erwärmen oft explosionsartig unter Feuererscheinung;

NO_2 , braune, stechend riechende, von Nitraten stammende Dämpfe.

Nach ausgeführter Vorprüfung schreitet man zum

Auflösen der Probe.

Als Lösungsmittel werden verwendet:

1. Wasser,
2. Salzsäure,
3. Salpetersäure,
4. Königswasser.

In der Mehrzahl der Fälle wird man mit den ersten drei Lösungsmitteln auskommen und nur selten Königswasser anwenden müssen, wie aus folgender Löslichkeitstabelle hervorgeht.

Löslichkeitstabelle.

Wasserlösliche Substanzen.

Von Gruppe I (S. 289) sind löslich:

1. Chloride. Alle, außer AgCl , CuCl , Hg_2Cl_2 , PtCl_2 , AuCl , BiOCl , SbOCl , Mg_2OCl_2 . Schwer löslich sind PbCl_2 und TlCl .
2. Bromide. Wie die Chloride.
3. Jodide. Alle, außer AgJ , Hg_2J_2 , HgJ_2 , $[\text{CuJ}$, PdJ_2 , $\text{TlJ}]$; sehr schwer löslich ist PbJ_2 .
4. Cyanide. Nur die Cyanide der Alkalien, alkalischen Erden und Cyanquecksilber.
5. Ferrocyanide. Nur die der Alkalien und alkalischen Erden.
6. Ferricyanide. Wie die Ferrocyanide.
7. Kobalticyanide. Die der Alkalien und alkalischen Erden, auch das Ferri-, Mercuri- und Bleisalz; die übrigen sind unlöslich.
8. Rhodanide. Die der Alkalien, alkalischen Erden, des Eisens, ebenso das Cupri- und Merkurirhodanid, letzteres sehr schwer löslich.
9. Hypochlorite. Alle.

Von Gruppe II (S. 289) sind löslich:

10. Nitrite. Alle. Das Silbernitrit ist schwer löslich.
11. Acetate. Alle. Das Silber- und das Merkurosalz sind schwer löslich.

12. Cyanate. Die der Alkalien, alkalischen Erden und die meisten übrigen. Unlöslich sind Silber- und Bleicyanat.

13. Sulfide. Nur die der Alkalien und alkalischen Erden.

14. Hypophosphite. Alle.

Von Gruppe III (S. 289) sind löslich:

15. Sulfite. Die der Alkalien und die Bisulfite der Erdalkalien.

16. Karbonate. Die der Alkalien, ferner die Bikarbonate von Ca, Sr, Mg, Fe, Mn.

17. Oxalate. Die der Alkalien; die übrigen sind schwer- bis unlöslich. Die meisten Oxalate geben mit Alkalioxalaten leichtlösliche komplexe Salze; die der alkalischen Erden nicht.

18. Jodate. Nur die der Alkalien.

19. Borate. Die der Alkalien. Alle übrigen sind sehr schwer löslich in Wasser, meistens aber leicht in Chlorammonium.

20. Molybdate. Nur die der Alkalien.

21. Selenite. Nur die der Alkalien leicht löslich, die übrigen schwer.

22. Selenate. Alle bis auf das Barium- und Bleisalz.

23. Tellurite. Nur die der Alkalien.

24. Tellurate. Nur die der Alkalien.

25. Tartrate. Die normalen Tartrate der Alkalien, ebenso das Lithium- und Natriumbitartrat. Die übrigen sind in Wasser unlöslich, die meisten aber in überschüssigen Alkalitartratlösungen löslich unter Bildung von komplexen Salzen.

26. Citrate. Nur die der Alkalien sind leicht löslich in Wasser. Die wasserunlöslichen Citrate lösen sich meistens leicht in überschüssiger Alkalicitratlösung.

27. Pyrophosphate. Nur die der Alkalien.

27 a. Subphosphate. Nur die der Alkalien.

28. Metaphosphate. Nur die der Alkalien.

Von Gruppe IV (S. 290) sind löslich:

29. Phosphate. Nur die der Alkalien.

30. Arsenite. Nur die der Alkalien.

31. Arseniate. Nur die der Alkalien.

32. Thiosulfate. Fast alle sind löslich; die Silber-, Barium- und Bleisalze sind schwer löslich.

33. Chromate. Die der Alkalien, des Ca, Mg, Zn, Mn, Fe^{III}, Cu.

34. Vanadate. Die Orthovanadate sind unbeständig, die Pyro-, Meta- und Polyvanadate meistens löslich in Wasser. Unlöslich sind das Blei- und das Merkursalz.

35. Perjodate. Sind mehr oder weniger in Wasser löslich. Die Perjodate des Silbers sind unlöslich.

Von Gruppe V (S. 290) sind löslich:

36. Nitrate. Schwerlöslich sind nur einige Nitrate von organischen Basen.

37. Chlorate. Alle.

38. Perchlorate. Alle.

39. Manganate
und
Permanganate } Alle.

Von Gruppe VI (S. 290) sind löslich:

40. Sulfate. Alle außer Ca-, Ba-, Sr-, Pb-Salz und einigen basischen Sulfaten.

41. Fluoride. Die der Alkalien, des Silbers und Quecksilbers die übrigen sind schwer- bis unlöslich.

Von Gruppe VII (S. 290) sind löslich:

42. Silikate. Nur die der Alkalien.

43. Wolframate. Nur die der Alkalien.

Von den in Wasser unlöslichen Salzen lösen sich in Säuren (Salzsäure oder Salpetersäure) alle außer: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AuCl, PtCl₂, BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄, HgS, Berlinerblau, CaF₂, SnS₂ (Mussivgold), SiO₂ und viele Silikate, auch geschmolzenes PbCrO₄, ferner die stark ge- glühten Oxyde: Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, SnO₂, Sb₂O₄¹⁾. TiO₂, SnO₂ und Sb₂O₃ lassen sich durch anhaltendes Erwärmen mit kon- zentrierter Salzsäure in Lösung bringen.

Von den in Säuren unlöslichen Körpern lösen sich in Königswasser: PtCl₂, AuCl, HgS, Sb₂O₃, SnS₂ und Berliner- blau (nach langem Behandeln).

Durch Königswasser werden also nicht gelöst: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄, CaF₂,²⁾ ge- schmolzenes PbCrO₄, Al₂O₃, Cr₂O₃ und das in der Natur vor- kommende TiO₂ (Rutil, Anatas, Brookit) und SnO₂ (Kassiterit, Zinnstein), ferner SiO₂, Si, viele Silikate, Kohle, Carbo-

¹⁾ Die Antimonoxyde gehen durch längeres Glühen an der Luft in Sb₂O₄ über.

²⁾ Durch langandauernde Behandlung mit Königswasser wird das Fluorcalcium schließlich gelöst.

rundum und von den Metallen das vorher stark geglühte Iridium (Rhodium, Ruthenium und Osmium).

Um diese Körper in Lösung zu bringen, müssen sie aufgeschlossen werden.

Die Methode der Aufschließung wird je nach der vorhandenen Körperklasse eine verschiedene sein. Man ermittelt daher durch einige Versuche auf trockenem Wege die allgemeine Natur der unlöslichen Verbindung. Oft genügt dazu die Vorprüfung; es wird aber immer gut sein, mit dem in Säuren unlöslichen Rückstand folgende einfache Versuche auszuführen.

1. Man erhitzt eine kleine Probe des Rückstandes mit Soda am Kohlensodastäbchen und beobachtet, ob ein Metallkorn entsteht.

a) Es entsteht kein Metallkorn. Damit ist die **Abwesenheit von Silber, Blei und Zinn** erwiesen.

b) Es entsteht ein Metallkorn. Man zerdrückt es im Achatmörser und prüft die erhaltenen Blättchen auf ihre Löslichkeit in Säuren.

a) Das Korn löst sich klar auf in Salpetersäure, somit ist die **Abwesenheit des Zinns** erwiesen. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure, so entsteht bei **Anwesenheit von Silber** eine weiße käsige, in Wasser unlösliche Fällung von AgCl , leicht löslich in Ammoniak.

Die salpetersaure Lösung trübt sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bei **Anwesenheit von Blei**.

β) Das Korn löst sich nicht klar auf in Salpetersäure, sondern liefert ein weißes unlösliches Pulver: **Metazinnsäure**. Man behandelt ein zweites Metallblättchen mit konzentrierter Salzsäure, wobei dasselbe sich bei Abwesenheit von Silber leicht beim Erwärmen löst. Merkurichlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine **weiße Fällung von Hg_2Cl_2 : Anwesend Zinn**.

2. Man erhitzt eine zweite Probe des Rückstandes in einem Glührohr mit konz. Schwefelsäure und beobachtet, ob das entweichende Gas Wasser trübt.

Eine **Trübung** zeigt die **Anwesenheit von unlöslichen Fluoriden (CaF_2)** an.

3. Man erhitzt eine weitere Probe des Rückstandes am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum der Gasflamme, läßt im inneren Flammenkegel erkalten, befeuchtet mit verdünnter Salzsäure (mittels eines Kapillarrohres), beobachtet, ob der Geruch von H_2S auftritt

und prüft die angesäuerte Probe auf ihre Fähigkeit, die Flamme zu färben. Die Anwesenheit von Sulfaten verrät sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff, und die Flammenfärbung gibt Aufschluß, ob Barium allein oder ein Gemisch von Barium, Calcium und Strontium zugegen ist.

4. Man erhitzt eine Probe des Rückstandes in der Phosphorsalzperle; Kieselsäure und Silikate geben oft ein Kieselskelett (siehe S. 442). Da aber diese Reaktion manchmal trotz Anwesenheit von Silikaten nicht eintritt, so muß stets, beim Ausbleiben derselben, eine weitere Prüfung auf Kieselsäure vorgenommen werden. Man verfährt hierbei nach S. 441.

5. Man erhitzt die Phosphorsalzperle nun auch in der Reduktionsflamme, um auf Titandioxyd zu prüfen, das sich durch eine violette Perle zu erkennen gibt. Leichter tritt die violette Farbe auf, wenn man der Perle eine Spur Stanniol zusetzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen, wie dies bei Rutil usw. fast immer der Fall ist, nimmt die Perle in der Reduktionsflamme eine braunrote Farbe an.

6. Die Anwesenheit des Chroms ergibt sich oft aus der grünen Farbe des Rückstandes. Bei Anwesenheit von Chromit (schwarz) schmilzt man eine kleine Probe mit Soda und Salpeter in der Platinspirale (siehe S. 133) und erhält, wenn Chrom zugegen ist, eine gelbe Schmelze, welche nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure mit Silbernitrat eine rotbraune Fällung von Silberchromat gibt.

7. Ist der Rückstand schwarz oder grau, so muß er noch auf Kohlenstoff geprüft werden. Man erhitzt zu diesem Zwecke eine kleine Probe des Rückstandes auf einem Platinblech, wobei die Masse meist unter Hinterlassung einer hellergefärbten Asche verglimmt. In zweifelhaften Fällen erhitzt man ein wenig Kaliumchlorat in einem Reagenzglas zum Schmelzen und setzt eine kleine Probe des Rückstandes hinzu, wobei bei Anwesenheit von Kohlenstoff ein deutliches Verglimmen oder eine Verpuffung eintritt. Bei dieser Reaktion achte man darauf, daß keine Filterfasern usw. mit in die Schmelze gelangen.

8. Silicium und Silicide (Carborundum usw.) zeichnen sich durch große Beständigkeit gegen die obengenannten Reagentien aus. Durch Schmelzen mit Ätzkali im Silbertiegel werden sie leicht unter Wasserstoffentwicklung aufgeschlossen. Beim Lösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fällt, besonders beim Verdampfen, gallertartige Kieselsäure aus. Sehr gut lassen sich Silicide durch Schmelzen mit Bleioxyd aufschließen (vgl. S. 444).

Je nachdem nun eine oder mehrere obiger Körperklassen konstatiert wurden, verwendet man eine oder eine Kombination der folgenden

Methoden der Aufschließung.

1. **Unlösliche Halogenide** (es kommen nur Silbersalze in Betracht) erhitzt man zum Schmelzen, läßt erkalten, übergießt mit verd. Schwefelsäure und taucht ein Stückchen reinen Zinks in die Säure so, daß es mit der Substanz in Kontakt kommt. Nach einiger Zeit gießt man die Flüssigkeit, welche nun die Halogenwasserstoffsäure nebst Zinksulfat enthält, ab und bewahrt sie zur späteren Prüfung auf Säuren auf (vgl. S. 293). Den Rückstand wäscht man mit destilliertem Wasser und löst das metallische Silber in verd. Salpetersäure, filtriert von etwa vorhandenen Sulfaten, Silikaten usw. ab und prüft die Lösung durch Fällung mit Salzsäure auf Silber.

2. **Unlösliche Sulfate** werden mit der 4—5fachen Menge kalzinierter Soda oder auch mit einem Gemenge von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat im Platintiegel geschmolzen. Man mischt die feinzerriebene Substanz mit der Soda im Platintiegel, bedeckt mit einer dünnen Schicht Soda, bedeckt den Tiegel und erhitzt zunächst über einem kleinen Flämmchen, um das Wasser, das immer in der Soda vorhanden ist, zu vertreiben; dann steigert man allmählich die Temperatur, bis die Masse in leichten Fluß gerät und erhält ca. $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur. Den noch glühend heißen Tiegel kühlt man durch Einstellen in kaltes destilliertes Wasser rasch ab, wobei sich der Schmelzkuchen zusammenzieht und meistens leicht von der Tiegelwandung loslöst. Der Kuchen wird nun so lange mit wenig Wasser im Wasserbade erwärmt, bis er ganz zergeht und keine harten Klümpchen mit dem Glasstab mehr fühlen läßt; dann filtriert man den Rückstand ab. Im Filtrat befindet sich die Schwefelsäure als Natriumsulfat, im Rückstand die alkalischen Erden als Karbonate. Diese wäscht man einigemal mit starker Sodalösung, dann mit verdünnter 5%iger Sodalösung, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann, und nun erst wäscht man mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (vgl. S. 94). Die Karbonate werden in Salpetersäure gelöst und die Lösung nach S. 95 untersucht.

3. **Kieselsäure und Silikate** schmelzt man mit der 4—6fachen Menge Soda: Bildung von löslichem Alkalisilikat (vgl. S. 435 sub 1).

4. **Bleisulfat** wird durch Kochen mit konz. Sodalösung in Karbonat umgewandelt. Calcium- und Strontiumsulfat werden ebenfalls so vollständig zersetzt, Bariumsulfat dagegen nur unvollständig.

5. **Metazinnsäure**, wie sie erhalten wird durch Oxydation von metallischem Zinn durch Salpetersäure, löst man durch Aufkochen mit wenig konz. Salzsäure und nachheriges Behandeln mit viel kaltem Wasser (Peptisation, vgl. S. 260).

Das in der Natur vorkommende Zinndioxyd (Zinnstein) sowie die stark geglühte Metazinnsäure lassen sich nicht auf diese Weise in Lösung bringen, wohl aber leicht nach einer der auf S. 263 angegebenen Methoden aufschließen. Meistens wendet man die Soda-Schwefel-Schmelze an.

6. **Unlösliche Fluoride** werden durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure zersetzt und die entstandenen Sulfate, wie sub 2 angegeben, weiter behandelt.

7. **Titandioxyd** schmelzt man mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel oder mit Soda, extrahiert die Schmelze mit kaltem Wasser und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure (vergl. S. 151).

8. **Chromoxyd und Chromeisenstein** schmelzt man mit Soda und wenig Salpeter im Platintiegel oder an der Platinspirale oder besser mit Natriumperoxyd auf dem Silberblech (vgl. S. 133).

9. **Die unlöslichen komplexen Cyanverbindungen** werden durch Kochen mit Natronlauge leicht und vollständig zersetzt. Nach dem Kochen mit der Lauge verdünnt man mit Wasser und filtriert. Das Filtrat enthält die Säuren als Natriumsalze und kann unter Umständen auch Zink und Aluminium enthalten. Man sättigt daher das Filtrat mit Kohlendioxyd, kocht und filtriert einen etwa entstehenden Niederschlag (Al(OH)_3 bzw. ZnCO_3) ab, löst diesen in Salzsäure und prüft die Lösung auf Aluminium und Zink. Das alkalische Filtrat prüft man, nach dem Ansäuern mit Salzsäure nach S. 320 und 322 auf Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure.

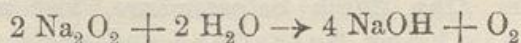
Außer den unlöslichen Körpern unterwirft man auch die löslichen komplexen Cyanverbindungen (Ferro-, Ferri-, Kobaltcyanalkalien) der Aufschließung, indem man sie mit konzentrierter Schwefelsäure abraucht (vgl. S. 147).

Beim Lösen einer Substanz, sei es in Wasser oder in Säuren, treten oft Erscheinungen auf, die für den weiteren Verlauf der Analyse von der größten Wichtigkeit sein können. So lassen sich weitgehende Schlüsse aus der Farbe und Reaktion der entsprechenden Lösung und einer etwa auftretenden Gasentwicklung ziehen. Man prüft die Substanz zunächst auf ihre Löslichkeit in Wasser, indem man ca. $\frac{1}{10}$ g der fein zerriebenen Masse mit wenig kaltem Wasser versetzt und beobachtet, ob eine

Gasentwicklung

eintritt:

a) **Peroxyde der Alkalien oder alkalischen Erden¹⁾** entwickeln Sauerstoff:

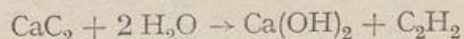


¹⁾ Bariumperoxyd entwickelt nur in der Wärme Sauerstoff.

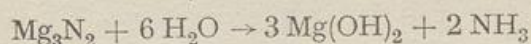
Man prüft das entweichende Gas auf Sauerstoff mit einem glimmenden Span.

In der Lösung (wenn sie noch alkalisch ist, wird sie sorgfältig unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert) können noch Spuren von Wasserstoffperoxyd mit Kaliumdichromat- (vgl. S. 130) oder mit Titansulfatlösung (vgl. S. 66 und 154) nachgewiesen werden.

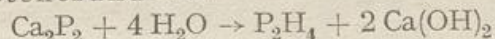
b) Karbide der alkalischen Erden (Calciumkarbid) entwickeln Acetylen, ein lauchartig riechendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas:



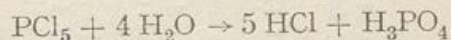
c) Nitride der alkalischen Erden (Magnesiumnitrid) entwickeln beim Kochen Ammoniak, am Geruch usw. leicht erkennbar:



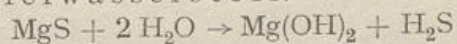
d) Phosphide der Alkalien und alkalischen Erden (Calciumphosphid) entwickeln Phosphorwasserstoff, nach Knoblauch riechend, oft selbstentzündlich:



e) Säurehalogenide (PCl_5 usw.) entwickeln Halogenwasserstoff:



f) Manche Sulfide (MgS , Al_2S_3 usw.) entwickeln beim Erwärmen Schwefelwasserstoff:



Der in Wasser lösliche Teil der Substanz wird getrennt, von dem unlöslichen weiter verarbeitet. Den Rückstand versucht man in Säuren zu lösen, und zwar zunächst in Salzsäure. Bei Anwesenheit von Blei und Silber, welche man meistens in der Vorprüfung findet, wendet man Salpetersäure an.

Bleibt bei der Behandlung mit Säuren ein Rückstand, so ist dieser nach Ermittlung der vorhandenen Körperklassen nach S. 459 aufzuschließen.

II. Aufsuchung der Kationen.

Jede einzelne der erhaltenen Lösungen wird für sich nach den folgenden Tabellen untersucht (vgl. S. 462 ff.).

Bemerkung zur Aufsuchung und Trennung der Gruppen (Tabelle VII).

1. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff. Man bringt die saure Lösung (meist 50 bis 100 ccm) in einen Erlenmeyer-Kolben von 300 ccm, versieht denselben mit einem doppelt durch-

Tabelle VII.

Allgemeine Tabelle zur Aufsuchung und Trennung der Gruppen.

Man versetzt die Lösung mit Salzsäure solange eine Fällung entsteht, erwärmt gelinde und filtriert.

Niederschlag	Filtrat (kann alle übrigen Metalle enthalten)
Man leitet in die Lösung, welche auf je 100 <i>cm</i> 5–10 <i>cm</i> konzentrierte Säure enthalten soll, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, ²⁾ verdünnt dann mit dem gleichen Volum Wasser, setzt das Einleiten noch eine Zeitlang fort und filtriert.	
Niederschlag	Filtrat (kann die Metalle der III., IV. und V. Gruppe enthalten)
HgS, schwarz As₂S₃, gelb PbS, schwarz As₂S₅, gelb Bi₂S₃, braun Sb₂S₃, orange CuS, schwarz Sb₂S₅, orange CdS, gelb bis SnS, braun orange SnS₂, gelb unlöslich in (NH₄)₂S₂ und Na₂S₂³⁾ Au₂S₃, schwarz PtS₂, schwarz MoS₃, braun SeS, orange TeS, schwarz	Das Filtrat wird durch Kochen völlig von H₂S befreit, dann fügt man 2 <i>cm</i> konz. HNO₃ hinzu und verdampft auf ein kleines Volum. Hievon nimmt man einen kleinen Teil, versetzt mit überschüssigem Ammonmolybdat und erwärmt gelinde: ein gelber Niederschlag zeigt die Anwesenheit von H₃PO₄ an³⁾. Hatte die Vorprüfung die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen oder von Oxalsäure⁴⁾ ergeben, so müssen diese vor der Prüfung auf H₃PO₄ zerstört werden. Zu diesem Zweck wird das Filtrat völlig zur Trockene verdampft und schwach gegläht. Nach dem Erkalten behandelt man mit wenig konz. HCl, kocht, fügt ein wenig H₂O hinzu, filtriert von etwaigem Kohlenstoff oder Kieselsäure ab⁵⁾ und prüft einen kleinen Teil des erhaltenen Filtrats mit Ammonmolybdat auf H₃PO₄. Je nachdem nun Phosphorsäure ab- und anwesend ist, verfährt man nach A oder B.

Die Trennung der einzelnen Glieder dieser Gruppe erfolgt nach Tabelle IX, S. 466.

Man prüft weiter nach Tabelle VIII, S. 465.

weiß
AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, (TlCl)¹⁾

A		B	
Phosphorsäure ist abwesend.		Phosphorsäure ist anwesend.	
Man verdünnt das Filtrat auf ca. 100 ccm mit H_2O , erhitzt zum Sieden, fügt NH_3 bis zur alkalischen Reaktion hinzu und hierauf tropfenweise farbloses $(NH_4)_2S$ bis keine weitere Fällung entsteht und filtriert.		Das Filtrat wird zweimal mit einem Zusatz von 5 ccm konz. HNO_3 fast zu Trockene verdampft. Dann fügt man 1—2 Löffel voll hydratische Metazinnssäure zu und schüttelt einige Minuten. (vgl. dazu S. 386). Die vorhandene Phosphorsäure wird hierbei von der Metazinnssäure vollständig adsorbiert. Man filtriert und behandelt das Filtrat weiter nach A.	
Niederschlag	Filtrat		
kann enthalten: FeS, schwarz NiS, schwarz CoS, schwarz MnS, fleischf. ZnS, weiß Al(OH) ₃ , weiß Cr(OH) ₃ , grün UO ₂ S, braun Ti(OH) ₄ , weiß Die Trennung der einzelnen Glieder dieser Gruppe geschieht nach Tab. X, S. 468	kann enthalten: Ca, Sr, Ba, Mg, Alkalien. Man konzentriert, fügt HCl hinzu, kocht und filtriert vom ausgeschiedenen S ab ⁶⁾ , fügt NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ hinzu, erhitzt etwas ⁷⁾ und filtriert.		
Niederschlag	Filtrat		
kann enthalten: CaCO ₃ SrCO ₃ BaCO ₃ Die weitere Verarbeitung Alkalien geschieht nach Tab. XI, S. 471	kann enthalten: Mg und Alkalien. Der Nachweis von Mg und Alkalien geschieht nach Tab. XII, S. 472		

¹⁾ Vgl. Bemerkungen zu Tabelle VIII, S. 465. ²⁾ a. S. 461 sub 1. ³⁾ a. S. 464 sub 2. ⁴⁾ a. S. 464 sub 3. ⁵⁾ a. S. 464 sub 4. ⁶⁾ Sollte es nicht gelingen, ein klares Filtrat zu erhalten, so setzt man zu der Lösung etwas Papiermasse, die man durch heftiges Schütteln von Filterpapierstücken in einem Kolben mit Wasser erhält, und rührt gut um. Nun läßt sich die Lösung gut filtrieren und das Filtrat ist vollkommen klar. ⁷⁾ Vgl. S. 88 sub 2. ⁸⁾ HgS ist löslich in Na_2S_2 , nicht aber in $(NH_4)_2S_2$.

bohrten Gummistopfen, der mit einem Gasein- und -ableitungsrohr versehen ist. Nun zieht man die Einleitungsrohre so weit in die Höhe, daß sie nicht in die Lösung taucht und erhitzt zum Sieden, um den gelösten Luftsauerstoff auszutreiben. Man verbindet nun die Einleitungsrohre mit dem Kippschen H_2S -Apparat unter Zwischenschaltung einer mit Wasser gefüllten Waschflasche, taucht dann das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit und leitet nun einige Minuten einen kräftigen H_2S -Strom ein. Hierauf verschließt man das Ableitungsrohr und läßt die Lösung in Verbindung mit dem Kippschen Apparat abkühlen. Sodann verdünnt man die Lösung mit ausgekochtem destillierten Wasser auf das Doppelte,¹⁾ sättigt nochmals mit Schwefelwasserstoff und läßt in Verbindung mit dem H_2S -Apparat erkalten.²⁾

Bemerkung: Oxydierende Substanzen, wie z. B. HNO_3 , Fe^{+++} usw., die beim Einleiten von H_2S Schwefelausscheidung verursachen und dadurch sehr störend wirken, reduziert man besser zuvor mit SO_2 . Zu dem Zweck versetzt man die schwach saure Lösung mit ca. 100 ccm Wasser, das mit SO_2 gesättigt ist oder leitet besser SO_2 -Gas ein.³⁾ Nachdem man die Lösung auf den für die H_2S -Fällung erforderlichen Säuregehalt gebracht hat, vertreibt man den Überschuß des SO_2 durch Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 . Sobald das abziehende Gas nicht mehr nach SO_2 riecht, beginnt man mit dem Einleiten von H_2S .

2. Die Phosphorsäure muß an dieser Stelle entfernt werden, weil sonst die Gefahr besteht, daß die Erdalkalien als Phosphate in den Schwefelammonium-Niederschlag gelangen. Aus dem gleichen Grunde muß auch

3. die Oxalsäure entfernt werden. In der Vorprobe lassen sich kleine Mengen davon nicht sicher an der CO -Entwicklung mit konz. Schwefelsäure erkennen. Man prüft daher die ursprüngliche Substanz wie folgt auf Oxalsäure: Eine kleine Probe wird in einer Porzellanschale mit konz. Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, gekocht und filtriert. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, gekocht, um CO_2 zu verjagen, mit Calciumchlorid und Ammoniak versetzt und von neuem mit Essigsäure angesäuert: ein weißer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

4. Organische Oxysäuren, die sich in der Vorprobe durch Verkohlung und Bildung von brenzligen Dämpfen anzeigen, müssen

¹⁾ Die Verdünnung mit Wasser ist erforderlich, damit Pb und Cd quantitativ gefällt werden.

²⁾ Wo keine Vorrichtung zur Ableitung des überschüssigen H_2S vorhanden ist, empfiehlt es sich denselben in einer mit Chlorkalk gefüllten Flasche zu absorbieren.

³⁾ Sollten sich hierbei schwerlösliche Sulfate bilden, so filtriert man sie ab und prüft auf Sulfat, Pb und Erdalkalien nach S. 459.

entfernt werden, weil sie durch Komplexbildung zahlreiche Hydroxyde zu lösen vermögen. Man zerstört die Oxyssäuren durch schwaches Glühen der getrockneten Substanz. Hierauf extrahiert man den kohligen Rückstand mit konz. HCl und verascht dann, bis der Kohlenstoff völlig weggebrannt ist. Oft hinterbleibt hierbei ein unlösliches Oxydgemisch von Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 mit SiO_2 . Dieses wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und für sich untersucht (vgl. S. 120).

Tabelle VIII.

Untersuchung von Gruppe I.

Der durch HCl erzeugte Niederschlag kann enthalten:

AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , (TlCl) .¹⁾

Derselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit wenig Wasser gekocht und heiß filtriert.

Rückstand		Lösung
Kann AgCl , Hg_2Cl_2 und noch PbCl_2 enthalten. Man wäscht mit kochendem Wasser bis zur völligen Entfernung des PbCl_2 und behandelt den Rückstand mit Bromwasser, kocht bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms und filtriert.		War viel Blei zugegen, so scheiden sich beim Erkalten weiße glänzende Nadeln von PbCl_2 ab. Bei Anwesenheit von nur wenig Blei findet keine Ausscheidung von PbCl_2 statt. Man versetzt in allen Fällen die Lösung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Ein gelber Niederschlag von PbCrO_4 zeigt Pb an.
Rückstand	Lösung	
AgCl Man wäscht mit H_2O , bis im Filtrat kein Hg mehr nachgewiesen wird, erwärmt dann den Rückstand mit NH_3 , filtriert wenn nötig und säuert das Filtrat mit HNO_3 an; eine weiße Fällung von AgCl zeigt Ag an.	HgBr₂ Man fügt SnCl_2 hinzu; eine weiße Fällung (Hg_2Cl_2), die später grau wird, zeigt Hg an.	

Bemerkungen zu Tabelle VIII.

Entsteht außer beim Ansäuern mit Salzsäure, auch mit anderen Säuren, also infolge der Acidität, eine Fällung, so deutet dies auf die Anwesenheit von Silikaten, Wolframaten oder Sulfosalzen von Arsen, Antimon und Zinn.

Die Wasserglaslösungen werden, wie auf S. 436 geschildert, durch Eindampfen mit Salpetersäure von Kieselsäure befreit und das Filtrat hievon nach dem gewöhnlichen Gange auf Metalle geprüft.

¹⁾ Die Anwesenheit des Thalliums weist man auf trockenem Wege nach (Flammenfärbung grün); s. S. 526.

Tabelle IX.

Untersuchung von Gruppe II.

Die frisch gefällten Sulfide werden gründlich mit H_2S -haltigem Wasser gewaschen und die Flüssigkeit mittels einer Saugpumpe möglichst vollständig abgesaugt, der Niederschlag in eine Porzellanschale abgeklatscht, mit gelbem $(NH_4)_2S_2^{(1)}$ übergossen, unter beständigem Umrühren einige Minuten gelinde erwärmt (langes Sieden ist zu vermeiden (vgl. S. 250)) und filtriert.

Lösung: AsS_4''' , SbS_4''' , SnS_3''

Man verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fügt HCl bis zur sauren Reaktion hinzu, kocht, läßt die ausgefallenen Sulfide sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, filtriert und wäscht den Rückstand.

Zur Trennung von Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid verfährt man nach einer der nachstehenden Methoden.

1. Man kocht den Rückstand, der immer stark mit Schwefel verunreinigt ist, mit konz. HCl (1 : 1) bis zum Aufhören der H_2S -Entwicklung und filtriert

Rückstand kann enthalten: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS

Man wäscht zuerst mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit H_2S -haltigem Wasser, saugt die Flüssigkeit ab, behandelt in einer Porzellanschale mit Salpetersäure (Dichte 1.2) und erwärmt; es lösen sich alle Sulfide, ausgenommen HgS . Man filtriert und wäscht mit Wasser aus.

Lösung: Pb^{++} , Cu^{++} , Bi^{+++} , Cd^{++}	
Rückstand: HgS Man löst in Königswasser, verdampft fast zur Trockene, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab. Das Filtrat versetzt man mit Zinnchlorür;	Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter $H_2SO_4^{(2)}$ hinzu und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig ³⁾ Wasser und filtriert.
	Rückstand: $PbSO_4$ Das Entstehen von weißem $PbSO_4$ zeigt Pb an. Man kontrolliert durch die
Rückstand: $As_2S_3 + S$ Man oxydiert mit konz. HNO_3 , dampft auf ein kleines Volumen ein, übersättigt mit NH_3 und fällt mit Mg^{++} . Weißer kristallinischer Niederschlag von AsO_4 NH_4 $Mg + aq.$ zeigt As an. Bei geringen Mengen As bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen.	
* Lösung: $SbCl_3$, $SnCl_4$ Man reduziert einige Tropfen der Lösung mit Zn auf dem Platinblech, vgl. S. 258. Ein in wenigen Sekunden entstehender, in HCl unlöslicher Fleck zeigt Sb an. Nach beendeter Reduktion wird eine Probe des Metallschwammes in konz. HCl gelöst und mit $HgCl_2$ auf $SnCl_2$ geprüft. Weißes Hg_2Cl_2 zeigt Sn an.	

2. Man erwärmt das Gemenge der 3. Sulfide + Schwefel mit einer Lösung von Ammonkarbonat und filtriert:

Rückstand:
 Sb_2S_3 , SnS_2 , S
 Man löst in konz. HCl und behandelt wie sub 1 bei*.

Lösung: AsS_4^{3-}
 Beim Ansäuern mit HCl fällt gelbes As_2S_3 , welches As anzeigt. Man kontrolliert durch Überführung des Sulfids mit rauchender HNO_3 oder mit ammoniakalischem H_2O_2 , vgl. S. 231, in Arsensäure und fällt letztere aus der ammoniakalischen Lösung mit Mg^{++} als $\text{AsO}_4\text{NH}_4\text{Mg} + \text{aq}$.

Zur Sicherheit prüft man noch den Magnesiumniederschlag auf trockenem Wege, durch Erzeugen des Oxyd- beschlages auf der Porzellanschale (S. 245) und Behandeln desselben mit AgNO_3 und NH_3 . Ein gelber Anflug zeigt Arsen an.

Man versetzt mit KCN bis zur Entfärbung und leitet H_2S ein: Ein gelber Niederschlag zeigt Cd an.⁷⁾
 Man kontrolliert durch Rösten einer Probe des Niederschlages an einem Asbestfaden in der obern Oxydationsflamme und beobachtet die Bildung eines Oxydbeschlages auf einer Porzellanschale (S. 222). Blassschwarze Färbung des Beschlages beim Befeuchten mit AgNO_3 zeigt Cd an.

zeigt Bi an.⁵⁾ Man kontrolliert mit alkalischer Stannitlösung.⁶⁾
 Eine schwarze Fällung (metallisches Bi) zeigt Bi an.

Kohlensodastäubenreaktion:
 Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt Pb an.

eine weiße Fällung von Hg_2Cl_2 , die auf weiteren Zusatz von SnCl_2 grau wird, zeigt Hg an.⁴⁾

¹⁾ Man wendet gelbes Ammonsulfid an, weil das eventuell vorhandene SnS in farblosem Ammonsulfid nicht löslich ist (siehe Zinn, S. 237). ²⁾ Bei Anwesenheit von viel Pb wird auf 7 Isatz von verdünnter H_2SO_4 zu der salpetersauren Lösung sofort ein weißer Niederschlag von Bleisulfat entstehen. Bei Gegenwart von nur wenig Pb entsteht der Niederschlag erst nach dem Verteilen der HNO_3 durch Verdampfen mit H_2SO_4 und Verdünnen mit wenig H_2O (vgl. S. 207). ³⁾ Man darf nicht zu viel Wasser zusetzen, weil sonst das Bi als basisches Sulfat gefällt wurde (S. 209). ⁴⁾ Bei Anwesenheit von Fe(OH)_3 entstehen, wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthält und der H_2S -Niederschlag mangelhaft gewesen wurde. ⁵⁾ Vgl. S. 211, sub 8. ⁶⁾ Zuweisen, namentlich bei Gegenwart von viel Kupfer, entsteht beim Einleiten von H_2S in die farblose cyanalkalische Lösung ein roter kristallinischer Niederschlag von Rubanwasserstoff (vgl. S. 217 und 218).

Tabelle XA.

Untersuchung von Gruppe III.

Der durch Ammoniak und Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak erzeugte Niederschlag wird viermal mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem Wasser, dann dreimal mit Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit kalter, 10% iger Salzsäure behandelt, bis keine H_2S -Entwicklung mehr auftritt und filtriert:

Rückstand: CoS , NiS

Die Prüfung auf Kobalt erfolgt mit einer kleinen Probe des gewaschenen Niederschlages in der Boraxperle. Eine blaue Perle zeigt Co an. Zur Prüfung auf Nickel löst man eine kleine Probe des Rückstandes in wenigen Tropfen Königswasser, dampft zur Trockene, löst in wenig H_2O , fügt KCN tropfenweise bis zur völligen Lösung des entstehenden Niederschlages zu, fügt 2–3 cm Natronlauge hinzu und leitet in die kalte Lösung Chlor ein (vgl. S. 169). Bei Anwesenheit von Nickel entsteht nach wenigen Minuten eine schwarze Fällung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Noch besser läßt sich das Nickel nach Tschupaëff nachweisen (vgl. S. 172). NB. War beim Prüfen des Co

Lösung: Fe^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , UO_2^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} (Spuren Ni^{++})

Man dampft auf ein sehr kleines Volumen ein, oxydiert mit 1–2 cm konz. HNO_3 , fügt 20 cm 30% ige NaOH hinzu, kocht 2–3 Minuten, fügt 20 cm Wasser hinzu und filtriert.

Rückstand: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$,
Spuren $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Lösung: AlO_2^- ,
 HOZnO^-

Den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag löst man in möglichst wenig konz. HCl , verdünnt ein wenig mit heißem H_2O und kocht mehrere Minuten¹⁾, fügt 10 cm Chlorammoniumlösung hinzu, fällt kochend mit NH_3 , bis letzteres eben vorwaltet, und filtriert möglichst rasch.

Rückstand: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$,
 $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ Lösung: Mn^{++}
und Spuren von Ni^{++}

Man löst in möglichst wenig konz. HCl , fügt viel Ammonkarbonat hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen) und filtriert:

Rückstand: $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ Lösung:
 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

Man säuert mit HCl an, fügt NH_3 im Überschuß hinzu und filtriert:

Rückstand: $\text{Al}(\text{OH})_3$ Lösung:
 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$

Ein weißer gallertartiger Niederschlag zeigt Al an. Man konstatirt durch die Man säuert mit Essigsäure an und leitet H_2S ein. Ein weißer Niederschlag von

die Perle braun, so ist die Anwesenheit des Ni erwiesen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Es können aber geringe Mengen Co zugegen sein. Um diese zu konstatieren, löst man eine größere Menge des Niederschlages in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst in möglichst wenig H_2O , fügt eine konzentrierte Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und läßt 12 Stunden stehen. Ein gelber kristallinischer Niederschlag $v.Co(NO_2)_3.K_3$ zeigt Co an (vgl. S. 178). Noch besser prüft man nach Vogel auf Kobalt. Man neutralisiert die Lösung mit Na_2CO_3 , bis eine bleibende Trübung entsteht, versetzt mit viel Ammonrhodanat (1:5), fügt Amylalkohol und ein gleiches Vol. Äther hinzu und schüttelt. Blaufärbung der Amylalkoholätherlösung zeigt Co an (vgl. S. 179).	Prüfung auf Eisen: Man löst eine kleine Probe des Rückstandes in einigen Tropfen HCl , verdünnt mit H_2O und fügt einen Tropfen $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung hinzu: eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau zeigt Fe an. Prüfung auf Chrom: Man schmilzt eine zweite Probe des Rückstandes mit Soda und Salpeter in einer Platinspirale. Nach dem Erkalten zerdrückt man die Schmelze auf einem Porzellanteller mit einem Pistill, löst in einigen Tropfen H_2O , säuert mit Essigsäure an und fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu; eine rote Fällung von Silberchromat zeigt Cr an.	Man säuert mit HCl an und fügt Ferrocyankalium hinzu: eine braune Fällung oder Färbung zeigt U an.	und kocht: Eine fleischrote Fällung von MnS zeigt Mn an. Man konstatiert, durch Soda-Salpeter schmelze: Grüne Schmelze, welche mit H_2O eine grüne Lösung liefert, die auf Zusatz von Essigsäure rot wird, zeigt Mn an.	Thénard-Blau-Reaktion (S. 121).	ZnS zeigt Zn an. Man konstatiert durch die Rinnmanns-Grün-Reaktion (siehe S. 185).
--	--	--	--	---------------------------------	---

¹⁾ Das Kochen hat den Zweck $MnIV$ zu $MnII$ zu reduzieren, damit es beim Zusatz von NH_3 in Lösung bleibt.

Tabelle X.B. Untersuchung von Gruppe III.

Der durch NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bei Gegenwart von NH_4Cl erzeugte Niederschlag wird viermal mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem Wasser, dann dreimal mit reinem Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit kalter, 10%iger Salzsäure behandelt, bis keine H_2S -Entwicklung mehr auftritt und filtriert:

Rückstand
 CoS , NiS

Lösung: Fe^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , UO_2^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , mit Spuren von Ni^{++}

Man behandelt wie in Tabelle X.A. S. 468.

Man kocht bis zur völligen Verjagung von H_2S , fügt Bromwasser im Überschuß hinzu, kocht das überschüssige Brom fort, bringt die Lösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben neutralisiert die kalte Flüssigkeit fast mit Na_2CO_3 , fügt in Wasser aufgeschlämmtes Bariumcarbonat hinzu, schüttelt gut durch, verkorkt den Kolben und läßt den Niederschlag sich absetzen. Nach zirka 1 Stunde gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter:

Rückstand: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]\text{Ba}_2$

Lösung: Mn^{++} , Zn^{++} , Spuren Ni^{++} und Ba^{++}

Man fügt verdünnte H_2SO_4 in der Hitze hinzu, bis zur völligen Ausfällung des Bariums und filtriert das BaSO_4 ab. Die nunmehr Ba-freie Lösung versetzt man mit NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion, erwärmt gelinde und filtriert:

Rückstand: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

Lösung: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

Rückstand $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Spuren $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Lösung: HOZnO^+

Man wäscht mit Wasser, bis das Filtrat keine Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugt, lost dann in wenig verdünnter HCl , fällt das Ba kochend mit verdünnter H_2SO_4 als BaSO_4 und filtriert: Das Ba-freie Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen, versetzt mit einem Überschuß von Ammoniumcarbonat, erhitzt zum beginnenden Sieden, fügt ein wenig NH_3 hinzu und filtriert:

Man säuert mit HCl an und versetzt mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Niederschlag zeigt U an.

Man lost in verdünnter H_2SO_4 und prüft einige Tropfen mit der Berlinerblaureaktion auf Fe. Ein anderer Teil wird mit NaOH alkalisch gemacht und das Cr^{+++} mit H_2O_2 zu CrO_4^{--} oxidiert und hierauf das überschüssige H_2O_2 durch Kochen vollständig zerstört.

Lösung: CrO_4^{--} , AlO_2^-

Rückstand

Das gelbe Filtrat säuert man sorgfältig mit verdünnter H_2SO_4 an, versetzt mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und filtriert:

Lösung: CrO_4^{--}

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. $\text{MnO}(\text{OH})_2$

Rückstand: $\text{Al}(\text{OH})_3$

Man teilt die gelbe Lösung in zwei Teile. Den einen Teil säuert man mit Essigsäure an und versetzt mit Silbernitrat: Eine rotbraune Fällung von Ag_2CrO_4 zeigt Cr an. Den zweiten Teil der Lösung säuert man mit verdünnter H_2SO_4 an, fügt 2–3 cm alkoholfreien Äther hierauf einen Überschuß von Wasserstoffperoxydlösung hinzu und schüttelt:

Blaufärbung des Äthers zeigt Cr an. (vgl. S. 130.)

Man lost in HCl , kocht, neutralisiert mit NH_3 und, falls Ni gefunden wurde, fügt man einige Tropfen einer KCN -Lösung hinzu und hierauf $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und kocht: ein fleischroter Niederschlag zeigt Mn an.

Man säuert die Lösung mit Essigsäure an und leitet H_2S ein, ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zn an. Man bestätigt durch die Rinnmanns-Grünreaktion (vgl. Tabelle X.A.).

Man bestigt durch die Soda-Salpeter-Schmelze (vgl. Tabelle X.A.).

Weiler Niederschlag zeigt Al an. Man wäscht und bestigt durch die Thénard-Blau-Reaktion (vgl. S. 121).

1) Die Lösung enthält immer etwas Chrom, was aber den Nachweis des Urans nicht beeinträchtigt.

Tabelle XI.

Untersuchung von Gruppe IV.

Der durch Ammonkarbonat und Ammoniak erzeugte Niederschlag wird gründlich mit heißem Wasser gewaschen, in möglichst wenig verdünnter HNO_3 gelöst und sorgfältig in einem Porzellantiegel zur Trockene verdampft. (Ein Glühen des Rückstandes muß peinlich vermieden werden.) Einen kleinen Teil des trockenen Rückstandes löst man in möglichst wenig Wasser, filtriert von Filterfasern ab und untersucht die klare Lösung nach S. 96 mit Gipslösung auf Ba^{++} und Sr^{++} . Erzeugt Gipslösung keine Fällung, so ist nur Ca zugegen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Erzeugt Gipslösung eine Fällung, so muß der Niederschlag nach einer der folgenden Methoden weiter untersucht werden:

A. Die völlig trockenen Nitrate behandelt man mit nur wenigen Tropfen absoluten Alkohols, rührt um, gießt die alkoholische Lösung durch ein mit absolutem Alkohol benetztes Filter und fängt das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel auf:

Rückstand: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mit noch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Lösung: Ca^{++}
mit Spuren v. Sr^{++}

Man übergießt 3–4mal mit 2–3 ccm absolutem Alkohol und dekantiert jedesmal, um alles $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu entfernen. Den Ca-freien Rückstand trocknet man, versetzt mit 3 ccm konz. HCl , verdampft zur Trockene und wiederholt diese Operation noch einmal. Die so erhaltenen trockenen Chloride behandelt man mit wenigen Tropfen 66%igen Alkohols, erwärmt und dekantiert durch ein mit 66%igem Alkohol benetztes Filter.

Rückstand: BaCl_2 mit noch SrCl_2 .

Lösung: Sr^{++} .

Man entfernt das übriggeliebende SrCl_2 durch mehrmaliges Dekantieren mit 66%igem Alkohol und prüft den Rückstand in der Flamme: gelbgrüne Flamme zeigt Ba an.

Man löst den Rest des Rückstandes in wenig Wasser und versetzt in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und Natriumacetat: gelbe Fällung von BaCrO_4 zeigt Ba an.

Man verdampft die alkoholische Lösung und prüft den Rückstand in der Flamme:

Karmoisinrote Flamme zeigt Sr an.
Bestätigt durch Prüfung der Flamme im Spektroskop (vgl. Spektraltafel).

Man verjagt den Alkohol und prüft den Rückstand, nach dem Glühen am Platindraht und Befeuchten mit HCl in der Flamme.

Ziegelrote Flamme zeigt Ca an.

Bestätigt durch Prüfung der Flamme im Spektroskop

(vgl. Spektraltafel).

B. Die trockenen Nitrate behandelt man mit $\frac{1}{2}$ ccm konz. HNO_3 , rührt mit einem Glasstab gut um und filtriert durch ein kleines Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe:

Rückstand: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Lösung: Ca^{++}

Man wäscht öfters mit konz. HNO_3 , um alles $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu entfernen, löst den Rückstand durch Aufgießen von wenig Wasser, verdampft zur Trockene, fügt einige Kubikzentimeter konz. HCl hinzu und verdampft wieder (dreimal), um die Nitrate in Chloride zu verwandeln. Die trockenen Chloride übergießt man mit $\frac{1}{2}$ –1 ccm konz. HCl und halb soviel 66%igem Alkohol, erwärmt und filtriert durch ein Asbestfilter:

Rückstand: Ba^{++} .

Lösung: Sr^{++} .

Man wäscht mehrmals mit 66%igem Alkohol und prüft den Rückstand wie sub A.

Man verdampft zur Trockene und prüft wie sub A.

Man verdampft zur Trockene und prüft wie sub A.

Tabelle XII.

Untersuchung von Gruppe V (Mg und Alkalien).

Das Filtrat vom $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Niederschlag kann Mg und Alkalien, nebst viel Ammonsalz enthalten. Man verdampft zur Trockene, glüht gelinde, um die Ammonsalze zu verjagen, löst in möglichst wenig verdünnter HCl, filtriert von ausgeschiedenem Kohlenstoff ab (vgl. S. 85).

Prüfung auf Magnesium.

Man versetzt mit NH_3 und fügt, falls eine Fällung entsteht, noch NH_4Cl hinzu, bis die Fällung sich wieder löst, setzt dann Natriumphosphat hinzu, rührt um und übersättigt stark mit NH_3 : Eine weiße kristallinische Fällung zeigt Mg an.

Prüfung auf Kalium.

1. H_2PtCl_6 erzeugt eine gelbe kristallinische Fällung.
2. $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ erzeugt eine gelbe kristallinische Fällung.

Prüfung auf Natrium.

Einige Tropfen der Lösung geben in einer konz. Lösung von $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ u. $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ einen gelben, kristallinischen Niederschlag.

Die Reaktion mit $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ darf nur bei Abwesenheit von Mg^{++} ausgeführt werden.

Über die Entfernung des Mg^{++} vor der Prüfung auf Na⁺ vgl. S. 85.

In ganz derselben Weise verfährt man mit Alkaliwolframatlösungen; hiebei bleibt die Wolframsäure ungelöst, während die Metalle gelöst werden.

Waren Sulfosalze vorhanden, so zersetzt man die Lösung mit verdünnter Säure, filtriert und untersucht den Niederschlag nach Tabelle IX und die Lösung auf alkalische Erden und Alkalien nach Tabelle XI und XII.

Nur bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Säuren, Zucker usw. ist die Lösung noch auf Aluminium und Titan zu prüfen (vgl. S. 118 und 154).

III. Aufsuchung der Anionen.

Die Aufsuchung der Säuren (Anionen) findet stets nach der Aufsuchung der Metalle (Kationen) statt, denn es läßt sich aus der Vorprüfung (Erhitzen im Glührohr und Erhitzen mit verdünnter und konzentrierter H_2SO_4), aus den Löslichkeitsverhältnissen, sowie aus dem Gange der Analyse auf An- oder Abwesenheit vieler Säuren schließen.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, verwendet man bei der Prüfung auf Säuren nur die neutralen Alkalisalze.

Herstellung der Lösung zur Prüfung auf Säuren.

Wir unterscheiden zwei Fälle:

A. Die ursprüngliche Substanz enthält keine schweren Metalle.

a) Sie ist löslich in Wasser.

Man prüft die Lösung auf ihre Reaktion zu Lackmuspapier.

Alkalische Reaktion zeigen die Alkalicyanide, Alkalinitrite,¹⁾ Borate, Trimetallphosphate, Alkalisulfide und Sulfosalze der Alkalien, Alkalisilikate u. a. m.

Saure Reaktion zeigen Säuren und viele saure Salze.

Man teilt nun die erhaltene Lösung in zwei Teile. Ist sie neutral, so verwendet man sie direkt zur Prüfung auf Säuren; ist sie alkalisch, so wird die eine Hälfte mit Essigsäure, die andere mit Salpetersäure genau neutralisiert;²⁾ ist sie sauer, so neutralisiert man mit Sodalösung.

¹⁾ Ganz reine Alkalinitrite reagieren nicht alkalisch. Die alkalische Reaktion der Handelssalze rührt von der Anwesenheit von Alkalioxyd oder Silikat her.

²⁾ Dabei geben Sulfosalze, Silikate, Zinkate, Stannite, Stannate, Aluminate, Molybdate, Wolframate u. a. m. Fällungen. In diesen Fällen untersucht man die Niederschläge nach A, S. 447, die Filtrate nach Tabelle XIII.

b) Die Substanz ist in Wasser sehr schwer bis unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren. Es kommen nur die Säuren der III. und IV. Gruppe in Betracht.

Man behandelt die trockene Substanz mit wenig konzentrierter Sodalösung, kocht und filtriert. Das Filtrat enthält alle Säuren als Natriumsalze, ausgenommen Phosphorsäure, welche bereits bei der Prüfung auf Metalle erkannt wurde.

Die erhaltene Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert.

c) Die Substanz ist weder in Wasser noch in verdünnten Säuren löslich.

Anwesend können sein: BaSO_4 , SrSO_4 , (CaSO_4) , CaF_2 , Silikate, welche oft H_3PO_4 , HBO_2 , H_2SO_4 , HF und HCl enthalten.

Man schließt mit Soda im Platintiegel auf, extrahiert mit Wasser und prüft die wässrige Lösung, nach der Neutralisation, auf Säuren.

Ist die Substanz in Wasser und Säuren zum Teil löslich, so extrahiert man erst mit Wasser, dann mit Sodalösung, schließt den Rückstand mit Soda auf, extrahiert die Schmelze mit Wasser und untersucht alle drei Lösungen getrennt.

B. Die Substanz enthält schwere Metalle.

a) Sie ist löslich in Wasser oder verdünnten Säuren und enthält keine nichtflüchtigen organischen Substanzen (keine Verkohlung im Glührohr).

Man versetzt die feste Substanz mit konzentrierter Sodalösung bis zur schwachalkalischen Reaktion,¹⁾ kocht und filtriert. Sind Ammonsalze zugegen, so setzt man das Kochen fort bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und filtriert erst dann.

Die erhaltene Lösung teilt man in zwei Teile und neutralisiert den einen Teil mit Essigsäure, den anderen mit Salpetersäure.

b) Die Substanz ist löslich in Wasser oder verdünnten Säuren und enthält nichtflüchtige organische Substanzen. Sind gleichzeitig Metalle der H_2S - und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe anwesend, so leitet man H_2S in die schwachsaure Lösung bis zur Sättigung ein, filtriert, setzt Ammoniak zum Filtrat bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, filtriert, verdampft nach Zusatz von wenig Essigsäure, auf ein kleines Volumen, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt das Filtrat mit fester Pottasche, filtriert, wenn nötig, säuert das Filtrat sorgfältig mit Eisessig an, rührt um und filtriert vom ausgeschiedenen Weinstein ab, den man, wie unter

¹⁾ Ein großer Überschuss an Soda ist zu vermeiden, weil viele Karbonate in konzentrierter Sodalösung löslich sind.

Tabelle XIII.

Prüfung der Lösung mit Silbernitrat.

Die ursprüngliche, neutrale, wässrige Lösung oder die mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisierte Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Silbernitratlösung.

Es entsteht keine Fällung.

Es entsteht eine Fällung.

Abwesend: alle Säuren v. Gruppe I, III und IV (vgl. S. 289 und 290).

Bei konzentrierter Lösung kann die Fällung von $\text{CH}_3\text{COO}'$, NO_3' oder SO_4'' herrühren. Man behandelt daher mit Wasser und erwärmt:

Der Niederschlag löst sich auf.

Der Niederschlag löst sich nicht auf.

Es können die Säuren von I, III und IV vorhanden sein. Man behandelt mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt:

Der Niederschlag löst sich auf.

Der Niederschlag löst sich nicht auf.

Anwesend: Säuren von Gruppe I.

Anwesend: Säuren von Gruppe I. Man filtriert und überschichtet das Filtrat tropfenweise mit verdünntem Ammoniak.

Es entsteht eine trübe Zone.

Es entsteht keine trübe Zone.

Abwesend: Gruppe¹⁾ III oder IV.

Zone gelb AsO_3Ag_3 , Ag_3PO_4

" rot Ag_2CrO_4

" braun AsO_4Ag_3 ²⁾

" weiß SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$

" $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$, HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Abwesend:

Gruppe III und IV.

¹⁾ Borsäure würde, falls man die freie Säure mit Ammoniak neutralisiert, keine Fällung von Silberborat erzeugen. Man muß daher auf Borsäure speziell prüfen. Vgl. S. 303.

²⁾ Man vergesse nicht, daß NH_3 in Silberlösungen eine bräunliche Fällung von Silberoxyd erzeugt; im Falle also die Zone braun erscheint, schüttelt man leise, wobei die Trübung verschwindet; man fährt mit dem Zusatz des NH_3 fort und wird mit einiger Übung erkennen können, ob die braune Trübung von Silberarseniat oder Silberoxyd herrührt oder nicht.

Tabelle XIV.

Prüfung der Lösung mit Bariumchlorid.

Die ursprüngliche, wässrige, neutrale Lösung oder die mit Essigsäure neutralisierte Probe versetzt man mit überschüssiger Bariumchloridlösung.

Es entsteht keine Fällung.

Es entsteht eine Fällung.

Abwesend: Alle Säuren von Gruppe III, IV u. VI.

Man säuert mit verdünnter HCl an und erwärmt.¹⁾

Der Niederschlag löst sich auf.

Der Niederschlag löst sich nicht auf.

Abwesend: Gruppe VI also H_2SO_4 und HF

Anwesend: Gruppe VI.

Man filtriert und neutralisiert das Filtrat mit reiner verdünnter KOH oder NaOH.

Es entsteht keine Fällung.

Es entsteht eine Fällung.

Abwesend: Säuren von Gruppe III und IV.

Anwesend: Säuren von Gruppe III und IV.²⁾

Noch besser läßt sich die An- oder Abwesenheit von Gruppe III und IV bei Abwesenheit von HF konstatieren durch Versetzen der nicht zu konzentrierten neutralen Lösung mit $CaCl_2$, das Schwefelsäure nicht fällt, wohl aber die Säuren von Gruppe III und IV, ausgenommen Thioschwefelsäure.

¹⁾ Hierbei werden Carbonate, Sulfite und Thiosulfate zerstört; es muß daher besonders auf sie geprüft werden.
²⁾ Auf die Borsäure muß speziell geprüft werden. Vgl. S. 363.

Weinsäure angegeben, weiter untersucht. Das Filtrat vom Weinstein prüft man auf die übrigen Säuren.

c) Die Substanz ist in starken Säuren unlöslich. Außer den unter A c angeführten Salzen können noch zugegen sein: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, PbSO₄, Silikate (Ferro-, Ferricyanide).

Anwesenheit von Ag zeigt Halogene an. Man reduziert mit Zn und H₂SO₄, filtriert und prüft das Filtrat nach Tabelle XV.

Tabelle XV.

Untersuchung von Gruppe I.

Man versetzt die Lösung der Alkalisalze mit ca. 0.5—1 g NaHCO₃ in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben, erhitzt zum Sieden, leitet gleichzeitig einen CO₂-Strom hindurch und prüft das entweichende Gas durch Einleiten in Silbernitratlösung, die schwach mit Salpetersäure angesäuert ist. Eine weiße Trübung zeigt HCN an.

Nachdem der Cyanwasserstoff durch weiteres Kochen und Einleiten von CO₂ völlig vertrieben ist, säuert man die Lösung schwach mit Salpetersäure an und fällt die zurückgebliebenen Halogenionen mit Silbernitrat in geringem Überschuß. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, gießt man die überstehende Lösung ab und wäscht den Niederschlag durch zweimalige Dekantation mit Wasser. Hierauf übergießt man den Niederschlag mit 2n NH₃, schüttelt und filtriert.

Niederschlag:

Lösung:

Ag(NH₃)₂⁺, Cl', Br', CNS' Man versetzt die Lösung mit farblosem Schwefelammonium, schüttelt kräftig durch und filtriert.					
Niederschlag: Lösung:					
AgJ Man wäscht den Niederschlag mit verd. NH₃, reduziert mit Zn und H₂SO₄, filtriert vom abgeschiedenen Ag ab und prüft das Filtrat mit Cl₂ und CS₂ auf HJ	Ag₂S wird vernachlässigt.				
Cl', Br', CNS' und S'' Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Na₂CO₃, verdampft auf ein kleines Volum, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und teilt die Lösung in zwei Teile.					
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">A. Prüfung auf HCl und HBr</th><th style="text-align: center;">B. Prüfung auf HCNS</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">Man säuert mit HNO₃ an, fällt mit überschüssigem AgNO₃, filtriert den aus AgCl, AgBr und AgCNS bestehenden Niederschlag, wäscht mit Wasser aus, saugt möglichst trocken und verfährt dann weiter nach S. 328.</td><td style="padding: 5px;">Man säuert die Lösung mit HCl an und versetzt mit einigen Tropfen FeCl₃-Lösung. Eine blutrote Färbung zeigt HCNS an.</td></tr> </tbody> </table>		A. Prüfung auf HCl und HBr	B. Prüfung auf HCNS	Man säuert mit HNO ₃ an, fällt mit überschüssigem AgNO ₃ , filtriert den aus AgCl, AgBr und AgCNS bestehenden Niederschlag, wäscht mit Wasser aus, saugt möglichst trocken und verfährt dann weiter nach S. 328.	Man säuert die Lösung mit HCl an und versetzt mit einigen Tropfen FeCl ₃ -Lösung. Eine blutrote Färbung zeigt HCNS an.
A. Prüfung auf HCl und HBr	B. Prüfung auf HCNS				
Man säuert mit HNO ₃ an, fällt mit überschüssigem AgNO ₃ , filtriert den aus AgCl, AgBr und AgCNS bestehenden Niederschlag, wäscht mit Wasser aus, saugt möglichst trocken und verfährt dann weiter nach S. 328.	Man säuert die Lösung mit HCl an und versetzt mit einigen Tropfen FeCl ₃ -Lösung. Eine blutrote Färbung zeigt HCNS an.				

Bemerkung. Falls die Substanz kein Jod enthält, was meistens in der Vorprüfung erkannt wird, so teilt man die cyanfreie Lösung in zwei Teile und verfährt zur Prüfung auf HCl, HBr und HCNS wie sub A und B angegeben.

Bei Gegenwart von Fe(CN)₆⁴⁻ oder Fe(CN)₆³⁻ entfernt man wie oben angegeben zunächst die Blausäure mittels CO₂ bei Gegenwart von NaHCO₃, dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und fällt die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure mit Cadmiumsulfat, schüttelt mit feinzerteiltem Asbest (vgl. S. 329), filtriert und verfährt mit dem Filtrat wie oben angegeben, oder bei Abwesenheit von HJ, nach A und B.

Bei Anwesenheit von Pb kocht man mit Na_2CO_3 -Lösung, filtriert und prüft das Filtrat, nach dem Ansäuern mit HCl, mittels BaCl_2 auf Schwefelsäure.

Bei Anwesenheit von Silikaten muß noch auf H_3PO_4 , HF, HBO_2 , HCl, H_2SO_4 geprüft werden.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung prüft man auf ihr Verhalten zu Silbernitrat und Bariumchlorid, um die vorhandenen Gruppen aufzufinden (vgl. Tabelle XIII und XIV).

Erst nachdem man sich über die Gruppen orientiert hat, führt man die speziellen Reaktionen der einzelnen Glieder derselben aus.

Gruppe II.

Die Glieder von Gruppe II werden fast immer in der Vorprüfung nachgewiesen. Für spezielle Reaktionen dieser Säuren vgl. S. 333.

Gruppe III.

SO_2 , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ werden in der Vorprüfung oder im Gange der Analyse erkannt. HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HBO_2 und $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ werden durch spezielle Reaktionen erkannt (vgl. S. 351).

Gruppe IV.

CrO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werden in der Vorprüfung und bei der Aufsuchung der Metalle erkannt.

Gruppe V.

HClO_3 und HNO_3 werden meist in der Vorprüfung erkannt. Man konstatiere aber stets ihre Anwesenheit nach S. 402.

Gruppe VI und VII.

Werden meist in der Vorprüfung erkannt. Man bestätigt durch die unter H_2SO_4 , HF und SiO_2 angeführten Reaktionen.

B. Die Substanz ist ein Metall oder eine Metallegierung.

Die Untersuchung einer Metallegierung ist viel einfacher als die eines Salzgemisches, weil auf Säuren nicht geprüft werden muß. Von elektronegativen Elementen kommen meist nur Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel in Betracht.

Da alle Metalle, ausgenommen Gold, Platin, Zinn und Antimon, in Salpetersäure löslich sind, so werden die Legierungen fast immer durch Salpetersäure in Lösung gebracht und nur in wenigen Fällen ist die Anwendung von Königswasser erforderlich. Manche siliciumreiche Legierungen (z. B. Siliciumkupfer) sind sogar in Königswasser außerordentlich schwer bis unlöslich und werden am besten durch Schmelzen mit Ätzkali im Silbertiegel aufgeschlossen, worauf die Schmelze mit Salpetersäure behandelt wird.

Die Anwendung von Salzsäure zur Lösung von Legierungen ist

nicht ratsam, weil Phosphide, Karbide, Silicide, Sulfide, Arsenide, die oft in kleinen Mengen darin vorkommen, durch die Säure zersetzt werden, wobei die negativen Elemente als flüchtige Wasserstoffverbindungen entweichen können und sich so dem Nachweis entziehen. Bei der Untersuchung der gewöhnlich vorkommenden Metallegierungen verfährt man wie folgt:

1—2 g der Legierung (am besten in Form von Bohrspänen) werden in einer 200 ccm fassenden Porzellanschale, unter gut ziehender Kapelle mit ca. 20 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.25—1.30 (1 Volumen konzentrierte HNO_3 + 1 Volumen H_2O) versetzt und nach der ersten heftigen Einwirkung erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, dann sorgfältig unter beständigem Umrühren und Vermeidung von Überhitzen¹⁾ fast zur Trockene verdampft, mit ca. 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt.

a) Die Masse löst sich vollständig. Die Legierung enthält weder Zinn noch Antimon; man verfährt nach Tabelle XVI.

b) Die Masse löst sich nicht vollständig: es bleibt ein weißer oder grünlicher Rückstand. Die Legierung enthält Zinn oder Antimon oder beide; man verfährt nach Tabelle XVII.

C. Die Substanz ist eine Flüssigkeit.

Schon aus Farbe, Geruch und Reaktion auf Lackmuspapier lassen sich wichtige Schlüsse ziehen.

a) Die Lösung reagiert neutral; sie enthält daher weder freie Säuren, noch Basen, ebensowenig saure Salze, oder solche, die durch Hydrolyse saure oder alkalische Reaktion zeigen, ferner keine wasserunlöslichen Salze.

Vor allen Dingen überzeugt man sich, ob überhaupt feste Bestandteile in der Flüssigkeit vorhanden sind, indem man eine kleine Probe davon, bei möglichst niedriger Temperatur, um eventuell anwesende flüchtige Verbindungen nicht zu übersehen, zur Trockene verdampft. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird er nach A, S. 477, untersucht.

b) Die Lösung reagiert alkalisch. Die alkalische Reaktion kann bedingt sein durch Hydroxyde der Alkalien oder alkalischen Erden, durch Peroxyde, Karbonate, Borate, Cyanide, Silikate, Sulfide (Zinkate, Aluminate, Molybdate, Wolframate) der Alkalien sowie durch Ammoniak, Hypochlorite u. a. m.

Enthält die Lösung z. B. Hydroxyde oder Karbonate der Alkalien, so kann sie alle diejenigen Körper, die durch diese gefällt werden, nicht enthalten, ausgenommen, wenn sie in Form von komplexen Ionen vorhanden sind (Cyanide, Tartrate usw.).

¹⁾ Weil dadurch leicht in Wasser unlösliche basische Salze entstehen. Sollten sich solche bilden, was man oft an der dunkeln Farbe des Rückstandes erkennen kann, so fügt man etwas konzentrierte Salpetersäure hinzu, erwärmt und behandelt erst dann mit Wasser.

Tabelle XVI.

A. Die mit Salpetersäure behandelte Legierung löst sich in Wasser klar auf. Die Legierung enthält weder Zinn noch Antimon.

Man verdampft die Lösung, nach Zusatz von 2 ccm konz. H_2SO_4 , bis reichlich schwere weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, läßt erkalten, verdünnt mit ca. 50 ccm Wasser und filtriert:

Rückstand:

Lösung:

Weißes $PbSO_4$ Man wäscht mit Wasser und bestätigt die Anwesenheit des Bleies durch die Kohlensäureabscheide- reaktion: tallkorn- löslich in HNO_3 zeigt Pb an.	Kann enthalten Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , PO_4^{---} . Man sättigt mit Schwefelwasserstoff und filtriert: Lösung:	Man erhitzt zum Sieden, um den H_2S zu verjagen, oxidiert durch Zusatz von einigen Tropfen konz. HNO_3 , fügt 10 ccm NH_4Cl -Lösung hinzu und fällt tropfenweise bei Siedetemperatur mit NH_3 , bis der Geruch des letzteren eben bleibend auftritt und filtriert rasch. Lösung:	Man leitet H_2S bis zur Sättigung ein, kocht und filtriert. Das Filtrat wird vernachlässigt. ¹⁾ Den Niederschlag, bestehend aus Sulfiden von Mn , Co , Ni und Zn , behandelt man mit verdünnter kalter 10%iger HCl und filtriert: Lösung:	Man kocht, um H_2S zu verjagen, fällt mit überschüssigem KOH und filtriert. Lösung:
Niederschlag: Bi_2S_3 , CdS , CuS Man löst in warmer verdünnter HNO_3 und filtriert von ausgeschiedenem S ab, übersättigt mit NH_3 und filtriert: Niederschlag: $Bi(OH)_3$ weiß. Man löst in wenig HCl und versetzt mit einer alkalischen $NaClO_2$ -Lösung. Ein schwarzer Niederschlag zeigt Bi an.	Niederschlag: Bi_2S_3 , CdS , CuS Man löst in warmer verdünnter HNO_3 und filtriert von ausgeschiedenem S ab, übersättigt mit NH_3 und filtriert: Niederschlag: $Bi(OH)_3$ weiß. Man löst in wenig HCl und versetzt mit einer alkalischen $NaClO_2$ -Lösung. Ein schwarzer Niederschlag zeigt Bi an.	Niederschlag: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(Al, Fe)PO_4$. Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammonolybat auf H_2PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH im Überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft.	Niederschlag: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(Al, Fe)PO_4$. Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammonolybat auf H_2PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH im Überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft.	Niederschlag: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(Al, Fe)PO_4$. Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammonolybat auf H_2PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH im Überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft.
Niederschlag: Bi_2S_3 , CdS , CuS Man löst in warmer verdünnter HNO_3 und filtriert von ausgeschiedenem S ab, übersättigt mit NH_3 und filtriert: Niederschlag: $Bi(OH)_3$ weiß. Man löst in wenig HCl und versetzt mit einer alkalischen $NaClO_2$ -Lösung. Ein schwarzer Niederschlag zeigt Bi an.	Niederschlag: Bi_2S_3 , CdS , CuS Man löst in warmer verdünnter HNO_3 und filtriert von ausgeschiedenem S ab, übersättigt mit NH_3 und filtriert: Niederschlag: $Bi(OH)_3$ weiß. Man löst in wenig HCl und versetzt mit einer alkalischen $NaClO_2$ -Lösung. Ein schwarzer Niederschlag zeigt Bi an.	Niederschlag: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(Al, Fe)PO_4$. Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammonolybat auf H_2PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH im Überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft.	Niederschlag: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(Al, Fe)PO_4$. Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammonolybat auf H_2PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH im Überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft.	Niederschlag: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(Al, Fe)PO_4$. Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammonolybat auf H_2PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH im Überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft.

¹⁾ War in der Legierung weder Eisen noch Aluminium vorhanden, so prüft man dieses Filtrat auf Phosphorsäure. Zu diesem Zweck verdampft man das Filtrat auf ein kleines Volumen, filtriert wenn nötig, von ausgeschiedenem Schwefel ab und prüft mit Ammonolybat auf Phosphorsäure. Im Falle die Legierung Magnesium enthält, ist es in diesem Filtrat nach S. 83 sub 3 nachzuweisen.

Tabelle XVII.

B. Die mit Salpetersäure behandelte Legierung löst sich nicht klar in Wasser auf. Die Legierung enthält Zinn oder Antimon oder beide.¹⁾

Rückstand:		Lösung.*
SnO_2, Sb_2O_3, Sb_2O_5, Bi_2O_3, P_2O_5 nebst Spuren Cu, Pb, Fe etc. Man wäscht mit H_2O, fügt KOH bis zur alkalischen Reaktion hinzu und hierauf 5–10 ccm einer farblosen, konz. K_2S-Lösung, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und filtriert: Rückstand: Bi_2S_3, PbS, CuS usw. Man löst in HNO_3, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fügt das Filtrat zur Lösung.*		Diese Lösung wird nach Tabelle XVI, S. 480, weiter untersucht.
Lösung: SnS_3, Sb_2S_3, PO_4''' Man verdünnt mit Wasser, säuert mit verdünnter HCl schwach an und filtriert: Niederschlag:		Lösung: PO_4''' Man verdampft auf ein kleines Volumen, übersättigt mit Ammoniak und versetzt mit Magnesiumsulfat. Eine weiße kristallinische Fällung zeigt PO_4H_3, also P an. (Kontrolle mit der Ammoniummolybdatreaktion.)
SnS_2, Sb_2S_3 oder Sb_2S_5 Man löst in konz. HCl kocht, verdünnt mit wenig H_2O, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und prüft das Filtrat nach Tabelle IX, Seite 466 auf Sn und Sb.		

¹⁾ Für den Nachweis von Silicium und Kieselsäure siehe bei Silicium, S. 442.

Man prüfe die Lösung gleich von vornherein auf Peroxyde, Hydroxyde, Karbonate und die übrigen schwachen Säuren.

Auf Peroxyde (H_2O_2)¹⁾ prüft man, indem man einen Teil der Lösung mit wenigen Tropfen Kobaltnitratlösung erwärmt: eine schwarze Fällung zeigt H_2O_2 an,²⁾ oder man versetzt die in der Kälte stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Titansulfat; eine gelbe Färbung zeigt H_2O_2 an.³⁾

Noch empfindlicher ist, nach S c h ö n e, B. 7, 1695 (1874), eine sehr verdünnte Lösung von $\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{'''}$. Durch die geringste Spur H_2O_2 wird die rote Lösung grün gefärbt und scheidet nach einiger Zeit Berlinerblau aus.

Um bei Gegenwart von H_2O_2 , Hydroxyde und Karbonate der Alkalien zu erkennen, erhitzt man eine neue Probe der Lösung längere Zeit in einer Porzellanschale zum Sieden, um das H_2O_2 zu zerstören, versetzt die heiße Lösung mit einem großen Überschuß von festem Bariumchlorid und kocht, bis der Niederschlag grob kristallinisch geworden ist. Zeigt nun die überstehende Lösung nach dem Erkalten alkalische Reaktion, so sind Hydroxyde⁴⁾ vorhanden. Löst sich der durch Bariumchlorid erzeugte Niederschlag in Säuren unter Aufbrausen und trübt das entwickelte Gas Barytwasser, so sind Karbonate vorhanden. Riecht die Lösung nach Ammoniak, so verdampft man eine kleine Probe zur Trockene, um zu sehen, ob noch andere Verbindungen zugegen sind, und untersucht den Rückstand nach A, S. 447.

¹⁾ Siehe Fußnote 3, S. 452.

²⁾ Enthält die alkalische Lösung Hypochlorite oder Sulfide, so würden diese mit Kobaltnitrat ebenfalls eine schwarze Fällung geben; obige Reaktion gilt für H_2O_2 nur bei Abwesenheit von Hypochloriten oder Sulfiden. Sind letztere Körper anwesend, so kann H_2O_2 nicht anwesend sein, weil Hypochlorite zu Chlorid reduziert, Sulfide zu Sulfat oxydiert werden würden.

Die Anwesenheit von Hypochloriten erkennt man meist am Geruch; durch Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure tritt deutlicher Chlorgeruch auf. Sulfide entwickeln beim Ansäuern Schwefelwasserstoff. Hypochlorite und Sulfide können nicht gleichzeitig in der Lösung existieren.

³⁾ Auch mit Hilfe der Chromsäure läßt sich das H_2O_2 leicht, aber weniger sicher als mit Titansulfat nachweisen. Man verfährt wie folgt: Zunächst säuert man die Lösung in der Kälte sorgfältig mit verdünnter H_2SO_4 an, fügt dann alkoholfreien Äther hinzu, schüttelt und setzt erst dann einige Tropfen Kaliumdichromatlösung hinzu und schüttelt sofort wieder. Eine Blaufärbung der ätherischen Schicht zeigt H_2O_2 an.

⁴⁾ Die Hydroxyde sind entweder als solche vorhanden gewesen oder durch Hydrolyse der Peroxyde entstanden.

c) Die Lösung reagiert sauer; sie kann sämtliche wasser- und säurelöslichen Substanzen enthalten, ebenso freie Säuren. Man verdampft eine kleine Probe zur Trockene, um zu erkennen, ob überhaupt nichtflüchtige Verbindungen vorhanden sind. Erhält man keinen Rückstand, so neutralisiert man die Lösung mit Soda und prüft auf Säuren. Erhält man einen Rückstand, so wird dieser nach A, S. 447, untersucht.

D. Die zu untersuchende Substanz ist ein Gas.

Diesen Fall werden wir in Band II bei der Gasanalyse besprechen.

