



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Vorprüfung

[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:

$10 \text{ As(OK)}_3 \rightarrow 6 \text{ AsO}_4\text{K}_3 + 6 \text{ K}_2\text{O} + \text{As}_4$

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 Siegellackstange).

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.