



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

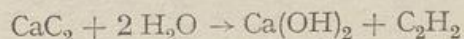
Aufsuchung der Kationen

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

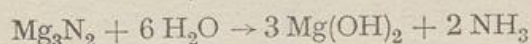
Man prüft das entweichende Gas auf Sauerstoff mit einem glimmenden Span.

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.

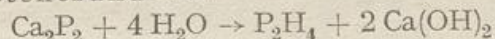
b) **Karbide der alkalischen Erden** (Calciumkarbid) entwickeln Acetylen, ein lauchartig riechendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas:



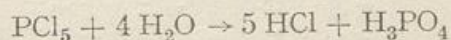
c) **Nitride der alkalischen Erden** (Magnesiumnitrid) entwickeln beim Kochen Ammoniak, am Geruch usw. leicht erkennbar:



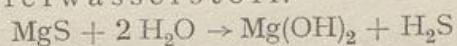
d) **Phosphide der Alkalien und alkalischen Erden** (Calciumphosphid) entwickeln Phosphorwasserstoff, nach Knoblauch riechend, oft selbstentzündlich:



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)
<p> HgS, schwarz As_2S_3, gelb PbS, schwarz As_2S_5, gelb Bi_2S_3, braun Sb_2S_3, orange CuS, schwarz Sb_2S_5, orange CdS, gelb bis SnS, braun orange SnS_2, gelb unlöslich in Au_2S_3, schwarz $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ und PtS_2, schwarz Na_2S_2 MoS_3, braun SeS, orange TeS, schwarz </p>	<p>Das Filtrat wird durch Kochen völlig von H_2S befreit, dann fügt man 2 <i>cm</i> konz. HNO_3 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 H_3PO_4 an³⁾. Hatte die Vorprüfung die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen oder von Oxalsäure⁴⁾ ergeben, so müssen diese vor der Prüfung auf H_3PO_4 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 H_2O hinzu, filtriert von etwaigem Kohlenstoff oder Kieselsäure ab⁵⁾ und prüft einen kleinen Teil des erhaltenen Filtrats mit Ammonmolybdat auf H_3PO_4. Je nachdem nun Phosphorsäure ab- und anwesend ist, verfährt man nach A oder B.</p>
<p> AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2, (TiCl_3) weil Man prüft weiter nach Tabelle VIII, S. 465. </p>	<p> löslich in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und Na_2S Die Trennung der einzelnen Glieder dieser Gruppe erfolgt nach Tabelle IX, S. 466. </p>

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 brenzlichen 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 oxydirt 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 $\text{AsO}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{Mg} + \text{aq}$.

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 oberen 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.

Kohlensoda-Sublimationsreaktion:
 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 viel Platin und viel Zinn sind die Sulfide dieser Metalle dem Quecksilbersulfid beigemengt. ⁵⁾ Hier kann eine weiße oder braune Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entstehen, wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthält und der H_2S -Niederschlag mangelhaft gewesen wurde. ⁶⁾ Vgl. S. 211, sub 8. ⁷⁾ 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 Tschupraeff 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:
 $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2^{++}$

Ein weißer gallertartiger Niederschlag zeigt Al an. Man konstatiert 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 $v.Co(NO_2)_2.K_3$ 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 Bariumkarbonat 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: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]\text{Ba}$

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:

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

Lösung:
 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$

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

Lösung: HOZnO^+

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.

Rückstand

Lösung: CrO_4^{--} , AlO_2^-

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

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^{--}

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

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.