



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Aufsuchung der Anionen

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

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 Alkalosalze.

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 röhrt von der Anwesenheit von Alkalioxyd oder Silikat her.

²⁾ Dabei geben Sulfosalze, Silikate, Zinkate, Staunite, 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 schwach alkalischen 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, röhrt 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, wässerige 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.	Anwesend: Säuren von Gruppe III und IV. Der Niederschlag löst sich auf.	Anwesend: Säuren von Gruppe I, III und IV. Der Niederschlag löst sich auf.	Anwesend: Säuren von Gruppe I. Der Niederschlag löst sich nicht auf.
Abwesend: die Säuren v. Gruppe I, III und IV.	Es können die Säuren von I, III und IV vorhanden sein. Man behandelt mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt: Der Niederschlag löst sich auf.	Anwesend: Säuren von Gruppe I und IV. Es entsteht eine trübe Zone.	Anwesend: Zone gelb AsO_3Ag_3 , Ag_3PO_4 rot Ag_2CrO_4 braun $\text{AsO}_4\text{Ag}_3^2$ weiß SO_2 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Anwesend: Säuren von Gruppe I. Der Niederschlag löst sich nicht auf.
Abwesend: Säuren von Gruppe I.	Anwesend: Säuren von Gruppe I. Der Niederschlag löst sich nicht auf.	Anwesend: Säuren von Gruppe I. Der Niederschlag löst sich nicht auf.	Anwesend: Säuren von Gruppe I. Der Niederschlag löst sich nicht auf.	Anwesend: Säuren von Gruppe I. Der Niederschlag löst sich nicht auf.

¹⁾ Borsäure würde, falls man die freie Säure mit Ammoniak neutralisiert, keine Fällung von Silberborat erzeugen. Man muß daher auf Borsäure sorgfältig prüfen. Vgl. S. 363.

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 fahrt mit dem Zusatz des NH_3 fort und wird mit einiger Übung erkennen können, ob die braune Trübung von Silberarseniat oder Silberarsenat 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.

Der Niederschlag löst sich auf.

Man säuert mit verdünnter HCl an und erwärmt¹⁾

Abwesend: Gruppe VI also H_2SO_4 und HF

Anwesend: Gruppe VI. Man filtriert und neutralisiert das Filtrat mit reiner ver- dünnter KOH oder NaOH.

Es entsteht keine 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 Ver- setzen 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 Karbonate, Sulfite und Thiosulfate zerstört; es muß daher besonders auf sie geprüft werden. Vgl. S. 363.

²⁾ Auf die Boräure muß speziell geprüft werden. Vgl. S. 363.

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

c) Die Substanz ist in starken Säuren unlöslich. Außer den unter *Ac* angeführten Salzen können noch zugegen sein: AgCl , AgBr , AgJ , AgCN , PbSO_4 , Silikate (Ferro-, Ferricyanide).

Anwesenheit von Ag zeigt Halogene an. Man reduziert mit Zn und H_2SO_4 , filtriert und prüft das Filtrat nach Tabelle XV.

Tabelle XV.

Untersuchung von Gruppe I.

Man versetzt die Lösung der Alkalosalze mit ca. 0,5—1 g NaHCO_3 in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben, erhitzt zum Sieden, leitet gleichzeitig einen CO_2 -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 CO_2 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 NH_3 , schüttelt und filtriert.

Niederschlag:

Lösung:

		$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, Cl^- , Br^- , CNS^-
		Man versetzt die Lösung mit farblosem Schwefelammonium, schüttelt kräftig durch und filtriert.
Niederschlag:		Lösung:
AgJ	Ag_2S wird vernachlässigt.	Cl^- , Br^- , CNS^- und S^{2-} Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Na_2O_3 , verdampft auf ein kleines Volum, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und teilt die Lösung in zwei Teile.
		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. 228. 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 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ entfernt man wie oben angegeben zunächst die Blausäure mittels CO_2 bei Gegenwart von NaHCO_3 , dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und fällt die Ferro- und Ferricyanwasserstoffäsuren mit Cadmiumsulfat, schüttelt mit feinzerteiltem Asbest (vgl. S. 320), 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