



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Analyse von Flüssigkeiten

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

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 entzichen. Bei der Untersuchung der gewöhnlich vorkommenden Metallellierungen 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 Umröhren 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 hiebei 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 dunklen 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:

Weißes $PbSO_4$

Man wäscht mit Wasser und bestätigt die Anwesenheit des Bleies durch die Kohlensodastäbchenreaktion:

480 Bi_2S_3, CdS, CuS

Niederschlag:

Man sättigt mit Schwefelwasserstoff und filtriert:

Lösung:

$Fe^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Zn^{++}, Al^{++}, PO_4^{--}$

Man löst in warmer verdünnter HNO_3 und filtriert von ausgeschiedenem SnO_2 , übersättigt mit NH_3 und filtriert:

$Bi(OH)_3$, weiß.

$Cu(NH_3)_4^{++}, Cd(NH_3)_6^{++}$

Niederschlag:

$Fe(OH)_3, Al(OH)_3, (Al, Fe)PO_4$

$Mn^{++}, Co(NH_3)_4^{++}, Ni(NH_3)_6^{++}, Zn(NH_3)_6^{++}$

Lösung:

Man erhitzt zum Sieden, um den H_2S zu vertreiben, oxydiert durch Zusatz von einigen Tropfen konz. HNO_3 , fügt 10 ccm NH_4Cl -Lösung hinzu und läßt tropfenweise bei Siedetemperatur mit NH_3 , bis der Geruch des letzteren eben bleibend auftritt und filtriert rasch:

$Fe(OH)_3, Al(OH)_3, (Al, Fe)PO_4$

Niederschlag:

$Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Zn^{++}, Al^{++}, PO_4^{--}$

$Mn^{++}, Co(NH_3)_4^{++}, Ni(NH_3)_6^{++}, Zn(NH_3)_6^{++}$

Lösung:

Man löst in wenig HNO_3 und prüft mit der Berlinerblaureaktion auf Fe , mit Ammoniomolybdat auf H_3PO_4 . Die Hauptmenge wird mit KOH in überschuß versetzt und das Filtrat auf Al geprüft:

NiS, CoS

Rückstand:

Mn^{++}, Zn^{++}

Mn^{++}, Zn^{++}

Lösung:

Man kocht, um H_2S zu vertreiben, fügt mit überschüssigem KOH und filtriert:

$Mn(OH)_2$

Rückstand:

$OHZnO'$

$Mn(OH)_2$

Lösung:

Man schmilzt eine kleine Probe des Rückstandes mit Soda und Sapeter auf dem Platinblech.

$Grüne Schmelze$

zeigt Mn an.

zeigt Cd an.

zeigt Al an.

zeigt Cd an.

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 Ammoniomolybdat auf Phosphorsäure. Im Falle die Legierung Magnesium enthält, ist es in diesem Filtrat nach S. 83 sub 3 nachzuweisen.

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.		Diese Lösung wird nach Tabelle XVI, S. 480, weiter untersucht.	
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:		
Man löst in HNO_3 , filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fügt das Filtrat zur Lösung.*		SnS_2'' , SbS_3''' , PO_4''' Man verdünnt mit Wasser, säuert mit verdünnter HCl schwach an und filtriert: Niederschlag: 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.	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.)

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 Schöne, B. 7, 1695 (1874), eine sehr verdünnte Lösung von $Fe^{+++} + Fe(CN)_6^{3-}$. 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.