

**Anleitung zum
Praktikum der analytischen Chemie**
Zweiter Teil

**Ausführung
qualitativer Analysen**

von

Prof. Dr. S. Walter Souci

unter Mitwirkung von

Doz. Dr. Heinrich Thies und Prof. Dr. Dr. Franz Fischler

Fünfte Auflage



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1949

ISBN 978-3-642-49463-5 ISBN 978-3-642-49745-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-49745-2

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1941 by Springer-Verlag OHG, in Berlin —

Softcover reprint of the hardcover 4th edition 1941

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende *Anleitung zur Ausführung qualitativer Analysen* stellt den zweiten Teil der *Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie* dar, die sich in folgende drei Teile gliedert:

1. Teil: Praktikum der qualitativen Analyse;
2. Teil: Ausführung qualitativer Analysen;
3. Teil: Praktikum der Gewichtsanalyse.

Der Stoff des vorliegenden Buches umfaßt die gleichen Elemente und Verbindungen, deren Eigenschaften und Reaktionen im ersten Teil der *Anleitung* behandelt sind. Er gliedert sich in 4 Abschnitte, die den Abschnitten des ersten Teils genau entsprechen.

Damit soll besonders dem Bedürfnis des Studierenden Rechnung getragen werden, der zunächst in die Lage versetzt wird, Analysen über eine seinem jeweiligen Ausbildungsstand entsprechende, geringere Stoffauswahl durchzuführen und erst zu Ende seiner qualitativ-analytischen Ausbildung sog. „Gesamtanalysen“, in denen alle in Frage kommenden Stoffe enthalten sein können, ausführen wird.

Für den fertig ausgebildeten Analytiker dagegen, der nach dem Buch arbeiten will, sowie für den fortgeschrittenen Studierenden, der Gesamtanalysen oder Examensanalysen auszuführen hat, ist es angezeigt, sich von der aufbauenden Reihenfolge der 4 Abschnitte frei zu machen und sogleich mit dem 4. Abschnitt „Gesamtanaly-sengang“ auf S. 68 zu beginnen. Er wird dann an geeigneter Stelle durch Seitenhinweise auf den früher im 1. bis 3. Abschnitt behandelten Stoff verwiesen.

Eine Übersicht über den gesamten, in der vorliegenden *Anleitung* behandelten Stoff gibt die Zusammenstellung der Anionen, Kationen und Rückstände (zugleich Sachverzeichnis) am Schluß des Buches (vgl. S. 127).

Eine Vereinfachung der Analysen ist je nach dem vorliegenden Zweck, d. h. je nach dem anzustrebenden Ausbildungsstand der Studierenden möglich, indem einzelne Ionen – insbesondere solche, die viele Störungen bedingen und praktisch geringere Bedeutung besitzen – in den Übungsanalysen fortgelassen werden. Beispielsweise werden am Universitätsinstitut für Pharmazeutische und Lebens-

mittelchemie, München, die Bestandteile Ag' , ClO' , ClO_3' , ClO_4' , CN' , P (elementar) in Übungs- und Examensanalysen für Pharmaziestudierende nicht mit ausgegeben. Für das analytische Praktikum für Chemiker und Lebensmittelchemiker empfiehlt sich dagegen die Berücksichtigung sämtlicher Ionen.

Die Benützung des „Analysenganges“ setzt die genaue Kenntnis der chemischen Eigenschaften und Reaktionen der in Frage kommenden Stoffe voraus, weshalb von einer Formulierung der Reaktionen und von theoretischen Erläuterungen abgesehen wird. Im Hinblick auf das Ziel, eine möglichst rasche und zugleich sichere Durchführung von Analysen zu gewährleisten, beschränkt sich die vorliegende Anleitung ferner auf die Beschreibung der wichtigsten Nachweis- und Trennungsv erfahren. Eine Ausführung mehrerer, demselben Zweck dienender Identifizierungsverfahren ist nur in jenen Fällen erfolgt, in denen eine bestimmte Methode allein nicht zu einem sicheren Schluß führen würde. Dagegen wurde besonderer Wert darauf gelegt, die bei der Analyse auftretenden Störungen ausführlich zu beschreiben und nach Möglichkeit Vorschriften für ihre Beseitigung oder Vermeidung zu geben.

München, September 1941.

Institut für Pharmazeutische und
Lebensmittelchemie der Universität
München.

Professor Dr. B. Bleyer.

Vorwort zur vierten und fünften Auflage.

Die Erfahrungen vergangener Jahre haben gezeigt, daß sich der vorliegende Analysengang im Unterricht wie auch in der Hand des Praktikers bewährt hat. Aus diesem Grunde wurde Anordnung und Inhalt des Buches im wesentlichen beibehalten. Ergänzungen gegenüber früheren Auflagen betreffen neuere Nachweisreaktionen, die sich im Praktikum als brauchbar erwiesen haben. Jedoch wurde besonderer Wert darauf gelegt, eine zu große Vermehrung des Stoffes nach Möglichkeit zu vermeiden, um die rasche Ausführung der Analysen auch unter Praktikums- und Examensverhältnissen zu gewährleisten.

Die Verwendung des Analysenganges für die Zwecke der Studierenden im analytischen Praktikum läßt die Ergänzung durch „*Tabellen zum Analysengang*“ zweckmäßig erscheinen. Diese werden aus praktischen Gründen als gesondertes Büchlein für den Laboratoriums-

gebrauch beim gleichen Verlag in Neuauflage erscheinen¹⁾). Unabhängig davon wird den Studierenden empfohlen, derartige Tabeilen für jeden Abschnitt *selbst anzufertigen* und als Anleitung und Erinnerungshilfe bei der Ausführung der Analysen zu verwenden. Hierdurch ist erfahrungsgemäß auch eine bessere Erfassung des für den Anfänger oft schwierigen und schwer zu überblickenden Stoffes möglich, so daß die Gefahr eines „kochbuchmäßigen“ Arbeitens vermieden wird.

Die Zustimmung, die die Anleitung in ihren früheren Auflagen gefunden hat, gibt zu der Hoffnung Anlaß, daß auch die vorliegende Auflage eine gute Aufnahme finden und dem Studierenden bei den jetzt vielfach sehr erschwerten Arbeitsverhältnissen von Nutzen sein möge.

München, Oktober 1948

S. Walter Souci

¹⁾ Erste Auflage: S. W. Souci, Gang der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in schematischer Darstellung. Berlin, Richard Schoetz (1936.)

Inhalt.

Vorwort	III
Einführung und allgemeine Arbeitsregeln	1
1. Einteilung der Analyse und Arbeitsplan	1
2. Berücksichtigung der bei der Analyse auftretenden Störungen	1
3. Versuchsmengen und Reaktionsgefäße	2
4. Verwendung von Reagenzien	3
5. Kontrollreaktionen	3
6. Neutralisieren von Lösungen	3
7. Ansäuern und alkalisch Machen von Lösungen	4
8. Abscheidung von Niederschlägen	4
9. Filtrieren	5
10. Auswaschen von Niederschlägen	5
11. Auflösen von Niederschlägen	5
12. Trocknen von Niederschlägen	6
13. Eindampfen von Lösungen	6
14. Aufzeichnung der Analysenergebnisse	7

Erster Abschnitt.

Analysengang über die im ersten Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe	8
A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz	8
1. Trockenes Erhitzen	8
2. Flammenfärbung	9
3. Prüfung auf Carbonat	9
4. Prüfung auf Peroxyd	10
5. Prüfung auf Acetat	10
6. Prüfung auf Ammonium	11
B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen)	11
1. Prüfung auf Chlorid	11
2. Prüfung auf Nitrat	12
3. Prüfung auf Sulfat	12
C. Prüfung auf Metalle (Kationen)	12
I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz	12
1. Ammoniumcarbonatgruppe	12
a) Nachweis von Barium	13
b) Nachweis von Strontium	13
c) Nachweis von Calcium	14
2. Nachweis von Magnesium	14
3. Trennung und Nachweis der Alkalien	15
a) Abtrennung des Sulfations	15
b) Entfernung der Ammoniumsalze	15

c) Nachweis von Lithium	16
d) Nachweis von Kalium	16
e) Nachweis von Natrium	16
II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes	17
Zweiter Abschnitt.	
Analysengang über die im ersten und zweiten Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe	18
A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz	18
1. Trockenes Erhitzen	18
2. Flammenfärbung (Verweisung)	19
3. Prüfung mit konz. Schwefelsäure	19
4. Prüfung auf Carbonat	19
5. Prüfung auf Peroxyd	20
6. Prüfung auf Phosphat	20
7. Prüfung auf Acetat (Verweisung)	20
8. Prüfung auf Ammonium (Verweisung)	21
B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen)	21
1. Prüfung auf Tartrat	22
2. Prüfung auf Oxalat	23
3. Prüfung auf Permanganat	24
4. Prüfung auf Chromat	24
5. Prüfung auf Chlorid	25
6. Prüfung auf Ferrocyanid	25
7. Prüfung auf Ferricyanid	25
8. Prüfung auf Nitrat	26
9. Prüfung auf Sulfat (Verweisung)	26
C. Prüfung auf Metalle (Kationen)	26
1. Entfernung störender Säuren	26
2. Auflösung der Substanz in Salzsäure	27
I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz	28
1. Vorbehandlung der Lösung	28
2. Ammoniakgruppe	28
A. Verfahren bei Abwesenheit von Phosphat	28
a) Nachweis von Eisen und Prüfung auf Begleitstoffe in der Ferrihydroxydfällung	29
b) Nachweis von Chrom	31
c) Nachweis von Aluminium	32
B. Verfahren bei Anwesenheit von Phosphat	33
a) Nachweis von Eisen	33
b) Fällung der Ammoniakgruppe, einschließlich des Phosphats	34
c) Abscheidung des Eisens und Prüfung auf Begleitstoffe in der Ferrihydroxydfällung	34
d) Nachweis von Chrom	35
e) Nachweis von Aluminium	35

3. Ammoniumsulfidgruppe	35
Behandlung der Sulfidfällung (NiS, CoS, MnS, ZnS)	36
A. Untersuchung des Rückstandes (NiS, CoS)	36
a) Nachweis von Kobalt	37
b) Nachweis von Nickel	38
B. Untersuchung des Filtrates (Mn, Zn)	38
a) Nachweis von Mangan	38
b) Nachweis von Zink	39
II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes	39
1. Entfernung und Nachweis von Berlinerblau	40
2. Aufschlußverfahren	41
a) Sodaschmelze	41
b) Pyrosulfatschmelze	42

Dritter Abschnitt.

Analysengang über die im ersten bis dritten Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe.	43
A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz	43
1. Trockenes Erhitzen	43
2. Flammenfärbung	44
3. Prüfung mit konz. Schwefelsäure (Verweisung)	44
4. Prüfung auf Carbonat (Verweisung)	45
5. Prüfung auf Peroxyd (Verweisung)	45
6. Prüfung auf Phosphat	45
7. Prüfung auf Acetat (Verweisung)	45
8. Prüfung auf Ammonium (Verweisung)	45
B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen)	45
1. Prüfung auf Tartrat	47
2. Prüfung auf Oxalat (Verweisung)	47
3. Prüfung auf Permanganat (Verweisung)	47
4. Prüfung auf Chromat (Verweisung)	47
5. Prüfung auf Chlorid	48
6. Prüfung auf Ferrocyanid	48
7. Prüfung auf Ferricyanid	48
8. Prüfung auf Nitrat	49
9. Prüfung auf Sulfat (Verweisung)	49
C. Prüfung auf Metalle (Kationen)	49
Auflösung der Substanz	49
I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz	50
1. Schwefelwasserstoffgruppe	50
A. Ausfällung mit Schwefelwasserstoff	50
a) Ausfällung mit Schwefelwasserstoffwasser	50
b) Ausfällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff	52
B. Untersuchung der Schwefelwasserstofffällung	53

a) Untersuchung des Filtrates [As, Sn, Sb, (Cu)]	54
α) Nachweis von Arsen	55
Behandlung des in Ammoniumcarbonat unlöslichen Rückstandes [Sn, Sb (Cu)]	56
β) Nachweis von Zinn	56
γ) Nachweis von Antimon	57
δ) Nachweis von Kupfer	57
b) Untersuchung des Rückstandes (HgS, PbS, CuS, Bi ₂ S ₃ , CdS) .	57
α) Nachweis von Quecksilber	58
β) Nachweis von Blei	58
γ) Nachweis von Kupfer	59
δ) Nachweis von Wismut	59
e) Nachweis von Cadmium	60
2. Vorbehandlung des Filtrates der Schwefelwasserstofffällung für die weitere Untersuchung	61
a) Entfernung störender Säuren	61
b) Prüfung auf Phosphat	62
II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes	62
1. Behandlung mit Lösungsmitteln	63
a) Entfernung und Nachweis von Berlinerblau und Kupferferrocyanid	63
b) Entfernung und Nachweis von Silberchlorid	65
c) Entfernung und Nachweis von Bleisulfat	65
2. Aufschlußverfahren	66
a) Sodaschmelze	66
b) Pyrosulfatschmelze (Verweisung)	66
c) Soda-Schwefelschmelze	66

Vierter Abschnitt.

Analysengang über sämtliche in der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe (sog. „Gesamtanalysengang“)	68
A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz	69
1. Trockenes Erhitzen	69
2. Flammenfärbung	71
3. Prüfung mit konz. Schwefelsäure, zugleich Prüfung auf Fluorid .	71
4. Prüfung auf Carbonat	72
5. Prüfung auf Peroxyd	73
6. Prüfung auf elementaren Phosphor	74
7. Prüfung auf Phosphat	75
8. Prüfung auf Acetat	76
9. Prüfung auf Borat	77
10. Prüfung auf Silicat	77
11. Prüfung auf elementaren Schwefel	79
12. Prüfung auf Sulfid	80
13. Prüfung auf Hypochlorit	81
14. Prüfung auf Ammonium	81

B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen)	81
I. Bereitung des Sodaauszuges	81
II. Gruppenreaktionen	85
1. Gruppenreaktion mit Kaliumpermanganatlösung	85
2. Gruppenreaktion mit Jodlösung	86
3. Gruppenreaktion mit Kaliumjodidlösung	86
4. Gruppenreaktion mit Silbernitratlösung	87
III. Einzelreaktionen	88
1. Prüfung auf Tartrat	88
2. Prüfung auf Oxalat	89
3. Prüfung auf Permanganat	90
4. Prüfung auf Chromat	90
5. Prüfung auf Ferrocyanid	91
6. Prüfung auf Ferricyanid	91
7. Prüfung auf Cyanid	92
8. Prüfung auf Rhodanid	93
9. u. 10. Prüfung auf Jodid und Bromid	95
11. Prüfung auf Chlorid	96
12. Prüfung auf Chlorat	98
13. Prüfung auf Perchlorat	99
14. Prüfung auf Sulfit	99
15. Prüfung auf Thiosulfat	100
16. Prüfung auf Sulfat	101
17. Prüfung auf Nitrit	102
18. Prüfung auf Nitrat	104
C. Prüfung auf Metalle (Kationen)	106
Auflösung der Substanz	106
I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz	108
1. Schwefelwasserstoffgruppe (Verweisung)	108
2. Vorbehandlung des Filtrates der Schwefelwasserstofffällung für die weitere Untersuchung	108
a) Entfernng störender Säuren	108
b) Prüfung auf Phosphat	111
3. Ammoniakgruppe (Verweisung)	111
4. Ammoniumsulfidgruppe (Verweisung)	112
5. Ammoniumcarbonatgruppe und Magnesium (Verweisung)	112
6. Trennung und Nachweis der Alkalien (Verweisung)	112
II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rück- standes	112
1. Behandlung mit Lösungsmitteln	115
a) Entfernung und Nachweis von Berlinerblau und Kupfer- ferrocyanid	115
b) Entfernung und Nachweis von Silberchlorid und Silber- bromid	115
c) Entfernung und Nachweis von Bleisulfat	115
d) Entfernung und Nachweis von Silberjodid	116
2. Entfernung und Nachweis des Kohlenstoffs	117
3. Aufschlußverfahren	117

a) Sodaschmelze	117
b) Pyrosulfatschmelze	119
c) Soda-Schwefelschmelze	119
d) Sodaschmelze mit nachfolgender Salzsäurebehandlung . . .	120
Verzeichnis der für die Ausführung qualitativer Analysen benötigten Reagenzien	122
A. Feste Stoffe	122
B. Flüssigkeiten	123
Sachverzeichnis	127

Einführung und allgemeine Arbeitsregeln.

1. Einteilung der Analyse und Arbeitsplan.

Jede Analyse zerfällt in drei Hauptabschnitte:

- A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz,
- B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen),
- C. Prüfung auf Metalle (Kationen).

Bei der Durchführung der Analysen ist es oft nicht notwendig, die Reaktionen in der Reihenfolge auszuführen, in der sie im Text beschrieben sind. Es ist vielmehr zweckmäßig, die Arbeit so einzuteilen, daß länger dauernde Operationen wie Kochen des Sodaauszuges, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Aufschließen stets neben anderen Arbeiten durchgeführt werden, damit keine unausgenützten Wartezeiten entstehen.

Schon von der ersten Analyse an soll der Anfänger bestrebt sein, bei allen Reaktionen mitzudenken: *Er soll sich Rechenschaft geben über den Sinn der einzelnen Arbeitsvorschriften und sich den Ablauf der Reaktionen vergegenwärtigen.* Um dies zu erleichtern, ist es empfehlenswert, sich von der textlichen Beschreibung des Analysenganges möglichst bald freizumachen und nur nach einer schematischen Übersicht zu arbeiten, die man sich vor Beginn der Analysen über jeden einzelnen Abschnitt selbst anzufertigen hat. Man trägt zu diesem Zweck die Ionen, auf die aus der Substanz bzw. im Sodaauszug geprüft wird, in der Reihenfolge, in der die Reaktionen ausgeführt werden, in eine Liste ein und fertigt sich weiterhin ein Schema an, das den *Trennungsgang für Kationen* darstellt. Diese Aufzeichnungen sollen bei den Analysen nach Möglichkeit als einzige Vorlage dienen, während der vorliegende ausführliche Analysengang nur im Bedarfsfall zur Kontrolle benützt wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Analytiker die Ausführungsweise der einzelnen Reaktionen in groben Zügen beherrscht, was nach den ersten Analysen auch ohne besondere Schwierigkeiten möglich ist.

2. Berücksichtigung der bei der Analyse auftretenden Störungen.

Bei der Durchführung einer Analyse ist häufig mit dem Auftreten von Störungen zu rechnen, die durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Ionen bedingt sein können. Eine Zusammenstellung der wich-

tigsten Störungen ist jeweils in den einzelnen Abschnitten gegeben. Dabei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit solche Störungen, die durch die Zusammenmischung an sich „unverträglicher“ Stoffe entstehen können, größtenteils unberücksichtigt geblieben, da mit ihrem Vorkommen im allgemeinen weder beim Unterricht noch in der Praxis zu rechnen ist. Auch Störungen, die durch fehlerhaftes Arbeiten bedingt werden, sind nicht erwähnt.

Die angegebenen Störungen lassen sich ihrer Bedeutung nach in 2 Gruppen einteilen, von denen die eine Gruppe solche Störungen umfaßt, die immer und unter allen Umständen eintreten *müssen*, wenn das störende Ion vorliegt (z. B. Störung des Nitratnachweises durch Nitrit). Die andere Gruppe dagegen umfaßt solche Störungen, die unter geeigneten Umständen eintreten *können*, aber nicht eintreten müssen (z. B. Störung des Rhodanidnachweises durch Fluorid). Da im Text eine Unterscheidung der verschiedenen Störungen in diesem Sinne nicht erfolgt ist, ist es notwendig, bei der Durchführung der Analyse jeweils zu überlegen, ob mit der Störung zu rechnen ist oder nicht. Um dem Anfänger diese Überlegung zu erleichtern, ist bei allen Störungen zu Beginn die Ursache der Störung in Klammern angegeben. *Das jeweils angegebene Verfahren zur Vermeidung der Störung ist stets nur dann anzuwenden, wenn dies nach den Umständen tatsächlich erforderlich erscheint.*

3. Versuchsmengen und Reaktionsgefäße.

Für die rasche und erfolgreiche Durchführung einer Analyse ist die richtige Wahl der geeigneten Versuchsmengen sehr wichtig. Falls nur eine beschränkte Menge der zu analysierenden Mischung (in der Folge kurz „Substanz“ genannt) vorliegt und eine Nachbeschaffung nicht möglich ist, stellt man von vornherein einen Teil der Substanz (etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$) für etwaige spätere Wiederholungen bzw. Nachprüfungen zurück und teilt den Rest in zweckentsprechender Weise für die Untersuchung nach den drei Hauptabschnitten ein. Liegt genügend Substanz vor, so verwende man zur Herstellung des Sodauszuges etwa 1 g, zur Herstellung der salzsauren Lösung der Substanz etwa 0,5 g, zur Herstellung des unlöslichen Rückstandes je nach den Umständen 2–5 g und zu den einzelnen Reaktionen, die direkt mit der Substanz ausgeführt werden, je etwa 0,2 g Substanz. Bei Anwendung dieser Mengen ist es möglich, fast alle Reaktionen in Reagensgläsern von normaler Größe unter Verwendung nur weniger Kubikzentimeter Untersuchungsflüssigkeit durchzuführen. Nur in Ausnahmefällen ist es notwendig, größere Reagensgläser oder Bechergläser von 50 oder 100 ccm Fassungsvermögen zu verwenden.

4. Verwendung von Reagenzien.

Man gewöhne sich frühzeitig daran, nur soviel Reagens zu verwenden, als für den vorliegenden Zweck notwendig ist, da die Verwendung zu großer Reagentmengen die weitere Verarbeitung der zu untersuchenden Lösung erheblich erschweren kann.

Über die zur Durchführung der Analysen benötigten Reagenzien findet sich eine Zusammenstellung am Schluß des Buches (vgl. S. 122). Sie bezieht sich auf die Analysen über sämtliche Abschnitte der Anleitung. Sind Versuche mit Reagenzien auszuführen, die nicht in Lösung vorrätig gehalten werden können, sondern erst jeweils aufgelöst werden müssen, so ist – falls nichts anderes angegeben ist – die Einhaltung bestimmter Konzentrationen nicht erforderlich.

5. Kontrollreaktionen.

Gelegentlich weisen die verwendeten Reagenzien geringfügige Verunreinigungen auf, die bei einzelnen Reaktionen zu Täuschungen Anlaß geben können. Man prüfe daher in zweifelhaften Fällen bei *positivem Ausfall einer Reaktion* durch einen „*Blindversuch*“, ob bei gleicher Versuchsanordnung ohne die Untersuchungssubstanz ein negatives Ergebnis erhalten wird. Ist beispielsweise bei der Prüfung des Sodaauszuges auf *Chlorion* mit Silbernitrat eine Trübung eingetreten, so überzeuge man sich davon, daß die zur Herstellung des Sodaauszuges verwendete Sodalösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Trübung mit Silbernitrat gibt. – Bei *negativ ausgefallenen Reaktionen* stelle man durch Zugabe des gesuchten Stoffes fest, ob nunmehr eine Fällung eintritt. Auf die Notwendigkeit der Ausführung derartiger Kontrollreaktionen ist im Text nicht mehr besonders hingewiesen.

6. Neutralisieren von Lösungen.

Zu der zu neutralisierenden Lösung fügt man das vorgeschriebene saure oder alkalische Reagens hinzu, bis mit blauem und rotem Lackmuspapier die gleiche *blaurote Mischfarbe* auftritt. Um den Neutralpunkt rasch und genau zu erreichen, dürfen gegen Ende des Neutralisierens nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen (Tropfen) der stark verdünnten Neutralisierungsflüssigkeit zugegeben werden. Nach jeder Zugabe wird die Flüssigkeit gründlich durchgemischt (im Reagensglas oder Erlenmeyerkolben durch wiederholtes Umschwenken, im Becherglas und anderen Gefäßen durch Rühren mit einem Glasstab)

und sodann mit Lackmuspapier geprüft, indem man mit einem Glasstab je 1 Tropfen der Flüssigkeit auf rotes und blaues Lackmuspapier bringt. Hat man die Neutralisierungsflüssigkeit zuvor längs des Glasstabes zufließen lassen, so ist dieser vor Herausnahme der Flüssigkeitstropfen abzuspülen. Wird im Reagensglas neutralisiert, so verschließt man dieses beim Umschwenken mit dem Daumen und wischt diesen dann an dem roten und blauen Lackmuspapier ab.

Ist versehentlich zuviel Neutralisierungsflüssigkeit zugegeben worden („Überneutralisieren“), so versucht man den Neutralpunkt „von der anderen Seite her“ zu erreichen, indem man eine Säure bzw. Lauge hinzufügt, die die später mit der neutralisierten Flüssigkeit anzustellende Reaktion nicht störend beeinflusst, oder man verwendet, falls die Neutralisierung nur mit einem Teil der Ausgangslösung ausgeführt wurde, die letztere direkt zur „Rückneutralisation“.

7. Ansäuern und alkalisch Machen von Lösungen.

Man neutralisiert zunächst grob gegen Lackmuspapier, indem man so lange Neutralisierungsflüssigkeit in größeren Anteilen zugibt, bis die Farbe des Lackmuspapiers umschlägt und fügt dann noch einen dem jeweiligen Zweck entsprechenden Überschuß hinzu.

8. Abscheidung von Niederschlägen.

Ist im Gang der Analyse ein Stoff vollständig auszufällen, so versetzt man die im Reagensglas oder Becherglas befindliche Flüssigkeit in kleinen Anteilen unter gelegentlichem Umschwenken mit der Fällungsflüssigkeit, bis bei weiterem Zusatz keine Fällung mehr eintritt. Um erkennen zu können, wann dies der Fall ist, läßt man die gut umgeschwenkte Flüssigkeit kurze Zeit stehen, bis sich die obersten Schichten durch Sedimentieren des Niederschlages geklärt haben und läßt dann an der Wandung des Fällungsgefäßes eine kleine Menge der Fällungsflüssigkeit herabfließen. Ist die Fällung beendet, so bleibt die Flüssigkeit an der Einflußstelle klar. Sodann füge man noch einen entsprechenden – nicht zu großen – Überschuß (meist genügen 1–2 ccm) an Fällungsflüssigkeit hinzu. In Zweifelsfällen ist eine Probe des Filtrates durch eine geeignete Reaktion zu prüfen, ob das Fällungsreagens tatsächlich im Überschuß vorliegt.

Dient die Abscheidung des Niederschlages nur der Identifizierung eines bestimmten Ions und ist eine weitere Verarbeitung der Lösung nicht beabsichtigt, so ist eine genaue Dosierung des Überschusses und Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung im allgemeinen entbehrlich.

9. Filterieren.

Es ist zu beachten, daß *Niederschlagsmenge* und *Filtergröße* im richtigen Verhältnis zueinander stehen sollen, und zwar wähle man das Filter so groß, daß es nach beendigter Filtration etwa zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ mit dem Niederschlag angefüllt wird. Zu kleine Filter erschweren das Auswaschen, zu große Filter bedingen, daß der Niederschlag sich „verliert“ und daher schwer zu verarbeiten ist. Das Volumen der zu filtrierenden Flüssigkeit ist für die Wahl der Filtergröße belanglos; nur wenn der abzufiltrierende Niederschlag vernachlässigt werden kann, ist die Filtergröße dem Flüssigkeitsvolumen anzupassen.

10. Auswaschen von Niederschlägen.

Abfiltrierte Niederschläge sind stets gründlich auszuwaschen. Ungenügendes Auswaschen kann zur Verschleppung bestimmter Bestandteile in andere Gruppen führen und so bemerkenswerte Fehler oder Störungen bedingen.

Nach dem vollkommenen Ablaufen der Lösung spritze man mittels einer kleinen Spritzflasche die Waschflüssigkeit – meist heißes Wasser – so auf das Filter, daß der Niederschlag in die Spitze gespült wird und wiederhole diese Operation mehrmals, wobei man jedesmal vollkommen abtropfen lasse. Auch der obere Rand des Filters ist gründlich auszuwaschen.

Die abfließenden Waschwässer werden gesondert aufgefangen und verworfen. Nur wenn die Filtratmenge im Verhältnis zum Niederschlag sehr gering ist, empfiehlt es sich, die ersten Anteile der Waschflüssigkeit mit dem Filtrat zu vereinigen und dann erst die Vorlage zu wechseln.

11. Auflösen von Niederschlägen.

Ist ein auf dem Filter befindlicher Niederschlag in Lösung zu bringen, so verwendet man eines der nachfolgend beschriebenen Arbeitsverfahren.

a) *Lösen des Niederschlages direkt vom Filter.* Man gießt das Lösungsmittel auf das Filter und fängt die durchlaufende Lösung in einem geeigneten Gefäß auf. In gewissen Fällen empfiehlt es sich, zur Vermeidung einer zu großen Verdünnung mehrmals „hin- und herzufiltrieren“. Zu diesem Zweck gibt man die ablaufende Lösung erneut auf das Filter und fängt das Filtrat in einem zweiten Reagensglas auf. Dann setzt man den Trichter wieder auf das erste Reagensglas und gießt das – evtl. nochmals erwärmte – Filtrat von neuem auf das Filter. In dieser Weise fährt man fort, bis schließlich der ganze Niederschlag vom Filter gelöst ist.

b) *Lösen nach Herunterspülen des Niederschlages vom Filter.* Ist der Niederschlag voraussichtlich nur zum Teil in dem Lösungsmittel löslich und muß dieses für die Reaktion ohnehin verdünnt werden, so ist es vielfach zweckmäßig, die Spitze des Filters, in dem sich der Niederschlag befindet, mit einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasstab zu durchstoßen und den Niederschlag mit Hilfe der Spritzflasche mit Wasser in ein untergestelltes Reagensglas zu spülen. Hier wird dann der Niederschlag durch Zugabe des Lösungsmittels in Lösung gebracht.

c) *Lösen nach Abheben des Niederschlages vom Filter.* Liegt eine größere Menge Niederschlag vor, der voraussichtlich nur langsam oder nur zum Teil löslich ist oder zu dessen Lösung konzentrierte Säuren oder Laugen erforderlich sind, so trennt man den Niederschlag vom Filter, indem man das zu einem Quadranten gefaltete Filter auf eine mehrfache Lage Filtrierpapier legt und sodann mit Filtrierpapier vorsichtig abpreßt, bis die Hauptmenge der Flüssigkeit entfernt ist. Hierauf öffnet man das Filter und hebt den zusammengepreßten Niederschlag mit einem Hornspatel ab. Man bringt ihn dann in ein geeignetes Gefäß und zerdrückt ihn unter Zugabe des Lösungsmittels mit einem Glasstab.

12. Trocknen von Niederschlägen.

Man preßt zur Vortrocknung die Hauptmenge der Flüssigkeit, wie oben angegeben, mit Filtrierpapier ab, hebt den Niederschlag vom Filter ab und bringt ihn dann auf einem Uhrglas in den Trockenschrank. Eine Trocknung des Niederschlages auf dem Filter ist zu vermeiden, da getrocknete Niederschläge sich oftmals schwer vom Filter ablösen lassen.

13. Eindampfen von Lösungen.

Das Eindampfen größerer Flüssigkeitsmengen erfolgt am einfachsten in einem Becherglas oder – noch rascher – in einer Abdampfschale über der Flamme des Bunsenbrenners, wobei zur Vermeidung von Siedeverzügen die Flamme nicht zu groß gestellt werden darf.

Kleine Flüssigkeitsmengen werden am zweckmäßigsten in einem Reagensglas eingedampft, welches hierbei nicht mehr als 7 cm Flüssigkeit enthalten darf. Während des Eindampfens, das bei richtiger Arbeitsweise nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, wird das Reagensglas bei möglichst schräger Haltung in der vollen Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und dabei ununterbrochen heftig geschüttelt.

Ist eine Flüssigkeit zur Trockene einzudampfen, so verwendet man eine Abdampfschale und verdampft zunächst wie üblich bis zur beginnenden Krystallisation. Sodann stellt man, um ein Verspritzen zu vermeiden, die Flamme klein und setzt das Eindampfen unter ständigem Rühren mit einem Glasstab fort, bis die Gesamtmenge der Flüssigkeit vertrieben ist, wobei die Schale mit einer Tiegelfange oder, falls beim Eindampfen Säuredämpfe entweichen, mit Gummischutzstücken¹⁾ festgehalten wird.

14. Aufzeichnung der Analysenergebnisse.

Über die Ergebnisse der Analyse führe man kurz aber genau Protokoll: Es ist eine Liste anzulegen, welche sämtliche Bestandteile enthält, auf die geprüft werden muß²⁾. Hierin trage man bei positivem Ausfall, je nach der Stärke der Reaktion ein, zwei oder drei +-Zeichen ein, während bei negativem Ausfall einer Reaktion ein —Zeichen eingefügt wird. Außerdem sind besondere Beobachtungen wie Farbe, Geruch, Veränderungen beim Erhitzen, Flammenfärbung u. dgl. zu vermerken. Ist die Analyse richtig ausgeführt, so muß es möglich sein, die betreffenden Erscheinungen am Schluß der Analyse an Hand der gefundenen Bestandteile zu erklären.

Für die Erfordernisse des Praktikums ist es genügend, die gefundenen *Anionen* und *Kationen* sowie gegebenenfalls *Stoffe im elementaren Zustand* ihrer Art nach anzugeben. Für praktische Zwecke oder falls nachfolgend eine quantitative Analyse durchgeführt werden soll, kann es dagegen notwendig sein, auch Angaben über die ungefähren Mengenverhältnisse (Haupt- und Nebenbestandteile), über die Bindungsweise und die Wertigkeit der gefundenen Bestandteile zu machen. Bei Übungsanalysen ist es unzulässig, sehr geringfügige Mengen von Stoffen, die als Verunreinigungen weit verbreitet sind, wie *Eisen*, *Natrium*, *Calcium*, *Chlor* als „Spuren“ anzugeben.

¹⁾ Selbst herzustellen, indem 3 cm lange Gummischlauchstücke der Länge nach aufgeschnitten werden.

²⁾ Hierzu läßt sich auch die Liste der Ionen, auf die aus der Substanz bzw. im Sodaauszug geprüft wird und deren Anfertigung in Abschnitt I (S. 1) empfohlen wurde, verwenden; sie ist entsprechend durch Anführung der Ionen, auf die in der salzsauren Lösung der Substanz bzw. im unlöslichen Rückstand geprüft wird, zu ergänzen.

Erster Abschnitt.

Analysengang über die im ersten Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe.

Der Analysengang über den ersten Abschnitt erstreckt sich auf den Nachweis folgender Ionen:

Kationen		Anionen	
Barium	Ba ⁺	Carbonat	CO ₃ ^{''}
Strontium	Sr ⁺⁺	Peroxyd	O ₂ ^{''}
Calcium	Ca ⁺⁺	Acetat	CH ₃ COO [']
Magnesium	Mg ⁺⁺	Chlorid	Cl [']
Lithium	Li ⁺	Nitrat	NO ₃ [']
Kalium	K ⁺	Sulfat	SO ₄ ^{''}
Natrium	Na ⁺		
Ammonium	NH ₄ ⁺		

A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz.

Die *Vorprüfung* hat den Zweck, allgemeine Hinweise auf die An- oder Abwesenheit mancher Stoffe zu geben. Die Ergebnisse der Vorprüfung bedürfen daher der weiteren Bestätigung im Gang der Analyse.

Neben der Vorprüfung werden in diesem Abschnitt ferner auch solche *Reaktionen* beschrieben, die in *Einzelproben der Substanz ausgeführt werden müssen* und dem Nachweis solcher Anionen und Kationen dienen, auf die im eigentlichen Analysengang nicht geprüft werden kann.

1. Trockenes Erhitzen.

Etwas Substanz wird im Reagensglas bei waagerechter Haltung vorsichtig erhitzt. Es können folgende Erscheinungen¹⁾ eintreten.

Weißes Sublimat bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen,

Geruch nach Ammoniak bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen [z. B. (NH₄)₂CO₃],

¹⁾ Neben den angeführten Erscheinungen, die für die genannten Stoffe kennzeichnend sind, können auch andere Vorgänge stattfinden wie z. B. Entwicklung von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserdampf, die analytisch jedoch nicht ohne weiteres ausgewertet werden können. Eine Beschreibung derartiger Erscheinungen ist daher grundsätzlich unterblieben.

Schwarzfärbung der Substanz und Geruch nach brenzligen Dämpfen bei Anwesenheit von Acetat,

Geruch nach Essigsäure oder Aceton bei Anwesenheit von Acetat,

Geruch nach Schwefeltrioxyd bei Anwesenheit von sauren Sulfaten (z. B. KHSO_4),

Geruch nach Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von Sulfat [z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$],

Geruch nach nitrosen Gasen bei Anwesenheit von Nitrat [z. B. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{KHSO}_4 + \text{KNO}_3$],

Geruch nach Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von Chlorid (z. B. $\text{KCl} + \text{KHSO}_4$).

Bezüglich der **Auswertung der Reaktionen** ist zu beachten, daß das Auftreten der benannten Erscheinungen für die Anwesenheit der angegebenen Stoffe beweisend ist. Jedoch ist eine weitere Bestätigung des Befundes durch eine an späterer Stelle angegebene spezifische Reaktion notwendig. – Tritt dagegen eine Erscheinung nicht auf, so darf nicht auf die Abwesenheit des betreffenden Stoffes, der die Erscheinung an sich zu verursachen vermag, geschlossen werden, da manche der genannten Erscheinungen nur unter geeigneten Umständen eintreten können, aber nicht eintreten müssen.

2. Flammenfärbung.

An einem Magnesiastäbchen wird etwas Substanz seitlich in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners gebracht. Man beobachtet die Flammenfärbung vor einem dunklen Hintergrund und benetzt nach Verringerung der Farbintensität mit verdünnter Salzsäure (Uhrglas). Es können folgende Flammenfärbungen auftreten:

Gelb, lange anhaltend bei Anwesenheit von Natrium,

Blauviolett (neben der Natriumflamme durch ein Kobaltglas erkennbar) bei Anwesenheit von Kalium,

Ziegelrot bei Anwesenheit von Calcium,

Karminrot bei Anwesenheit von Strontium und Lithium,

Hellgrün bei Anwesenheit von Barium.

In Mischungen mit Natriumsalzen überwiegt meist die *Natriumflamme*, so daß andere Flammenfärbungen verdeckt werden können. Die Flammenfärbung dient an dieser Stelle nur als Vorprobe. Man hüte sich, Bestandteile lediglich auf Grund der Flammenfärbung anzugeben.

3. Prüfung auf Carbonat.

Etwas Substanz wird im Reagensglas mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und dieses sofort mit einem 2fach gebogenen Gasüberleitungsrohr verbunden, dessen Ende in ein zu $\frac{1}{3}$ mit Bariumhydroxydlösung angefülltes zweites Reagensglas taucht. Nach Beendigung der Gasentwicklung – oder falls keine Gasentwicklung erfolgt, unmittelbar anschließend – erhitzt man die Mischung zum beginnenden Sieden. Bei Anwesenheit von *Carbonat* entweicht

Kohlendioxyd, das mit dem Bariumhydroxyd eine weiße Fällung von *Bariumcarbonat* bildet.

4. Prüfung auf Peroxyd.

a) *Titanylsulfatreaktion*. Die frisch hergestellte Lösung oder Aufschwemmung der Substanz in kalter verdünnter Salzsäure wird mit Titanylsulfatlösung versetzt. Gelbfärbung zeigt *Peroxyd* an.

Störung.

Barium, Strontium (Bildung von *Bariumsulfat*, *Strontiumsulfat*; hierdurch bisweilen schlechtere Erkennbarkeit der durch *Peroxyd* hervorgerufenen Gelbfärbung). – In Zweifelsfällen wird die Lösung filtriert. Die Gelbfärbung ist sodann im Filtrat deutlich erkennbar.

b) *Perchromsäurereaktion*. Die frisch hergestellte Lösung oder Aufschwemmung der Substanz in kalter verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird mit etwa 1 ccm Äther und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt. Bei Anwesenheit von *Peroxyd* färbt sich beim Schütteln der Äther durch Bildung von *Perchromsäure* blau.

Bisweilen empfiehlt es sich, die Säure zuletzt hinzuzugeben und die Mengenverhältnisse der Zusätze bei der Reaktion etwas zu ändern.

5. Prüfung auf Acetat.

a) *Bisulfatprobe*. Etwas Substanz wird in einer Reibschale mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat verrieben. Essigsäuregeruch zeigt *Acetat* an. Tritt kein Geruch auf, so fügt man 1–2 Tropfen Wasser hinzu und verreibt nochmals.

Störung.

Chlorid (Bildung von freiem *Chlorwasserstoff*, der die Erkennung des Essigsäuregeruches erschwert). – Zur Beseitigung der Störung wiederhole man den gleichen Versuch unter vorheriger Zugabe von etwas festem *Silbersulfat*. Es entsteht *Silberchlorid*, das durch *Kaliumbisulfat* nicht zersetzt wird.

b) *Esterprobe*¹⁾. Etwas Substanz wird im Reagensglas mit 1 ccm Alkohol (wasserfrei, unvergällt) und $\frac{1}{2}$ ccm konz. Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt. Obstartiger Geruch, hervorgerufen durch *Essigsäureäthylester*, zeigt *Acetat* an.

Störungen.

1. Täuschung durch Verwechslung mit dem Geruch von *Alkoholdämpfen*.

2. **Chlorid** (Bildung von freiem *Chlorwasserstoff*, der die Erkennung des Estergeruches erschwert).

¹⁾ Probe b und c sind nur auszuführen, wenn bei Probe a kein eindeutig positives oder eindeutig negatives Ergebnis erhalten wurde.

c) *Kakodyloxydprobe*¹⁾. Gleiche Mengen Substanz, wasserfreies Natriumcarbonat und Arsenrioxyd werden gründlich verrieben (Reibschale) und sodann im Reagensglas trocken erhitzt (*Abzug!*). Widerlicher Geruch, hervorgerufen durch *Kakodyloxyd*, zeigt *Acetat* an. Zur Identifizierung des Geruches ist eine Vergleichsprobe unter Verwendung von wasserfreiem *Natriumacetat* an Stelle der Substanz erforderlich.

6. Prüfung auf Ammonium.

Etwas Substanz wird in einer Reibschale mit der doppelten Menge festem Calciumhydroxyd und wenigen Tropfen Wasser zu einem dicken Brei verrieben. Bei Anwesenheit von *Ammoniumverbindungen* tritt Geruch nach *Ammoniak* auf.

B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen).

Zur Prüfung auf die restlichen Anionen ist ein Sodaauszug herzustellen:

Man kocht etwa 1 g Substanz in einer Abdampfschale 10 Minuten lang mit 20–30 ccm Sodalösung, wobei die verdampfende Flüssigkeit durch Wasser ersetzt werden muß, und filtriert sodann vom Ungelösten ab. Das Filtrat, welches in einem kleinen Erlcmeyerkolben aufgefangen wird, ist mit Wasser auf das doppelte Volumen zu verdünnen²⁾. Die erhaltene Lösung („*Sodauszug*“) enthält die meisten *Säuren als Natriumsalze* und wird zur Prüfung auf die noch nicht nachgewiesenen Anionen verwendet.

Für die einzelnen Reaktionen verwendet man jeweils 1 bis 2 ccm des Sodaauszuges, der mit der vorgeschriebenen Säure angesäuert wird (im folgenden kurz als „*salzsaurer, schwefelsaurer usw. Sodauszug*“ bezeichnet).

1. Prüfung auf Chlorid.

Der salpetersaure Sodaauszug wird mit Silbernitratlösung versetzt. Bei Anwesenheit von *Chlorid* entsteht ein weißer käsiger Niederschlag von *Silberchlorid*³⁾, der sich beim Kochen oder Schütteln zusammenballt.

¹⁾ Siehe Anmerkung 1, Seite 10.

²⁾ Beim *Arbeiten mit dem unverdünnten Sodauszug* tritt beim Ansäuern durch die entweichende *Kohlensäure* leicht ein Übersprudeln der Flüssigkeit und dadurch eine Beschmutzung der äußeren Wandung des Reagensglases ein.

³⁾ Chlorid kommt in vielen Stoffen (vielfach auch in *Soda*) in geringen Mengen als Verunreinigung vor. Eine Opalescenz oder schwache Trübung ist daher nicht als positive Reaktion zu werten.

2. Prüfung auf Nitrat.

Der schwefelsaure Sodaauszug wird mit so viel festem Ferrosulfat versetzt, daß eine etwa halbgesättigte Lösung entsteht, und nach dem Umschwenken mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure unterschichtet, indem man die Säure langsam längs der Wandung des schräg gehaltenen Reagensglases herabfließen läßt. Ein brauner (bei Anwesenheit geringer Mengen amethystfarbener) Ring an der Berührungsstelle der beiden Schichten zeigt *Nitrat* an. Der Ring wird häufig erst gut erkennbar, wenn man weißes Papier hinter das Reagensglas hält und vorsichtig schüttelt.

Störung.

Bisweilen scheidet sich krystallines Ferrosulfat an der Schichtgrenze ab, wodurch die Erkennbarkeit des braunen Ringes erschwert werden kann. Gegebenenfalls ist der Versuch nochmals mit weniger Ferrosulfat zu wiederholen.

3. Prüfung auf Sulfat.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit Bariumchloridlösung versetzt. Eine weiße krystalline Fällung von *Bariumsulfat* zeigt *Sulfat* an. Erwärmen begünstigt die Reaktion.

C. Prüfung auf Metalle (Kationen).

Auflösung der Substanz in Salzsäure.

Zur Prüfung auf Kationen ist die Substanz in Salzsäure zu lösen: Man versetzt etwa 0,5 g Substanz in einem Reagensglas mit einer ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure (in den meisten Fällen genügen 5–10 ccm) und erwärmt einige Minuten bis fast zum Sieden. Ist hierbei ein unlöslicher Rückstand verblieben, so wird dieser abfiltriert, gründlich ausgewaschen (Waschwässer verwerfen) und nach Abschnitt II (S. 17) behandelt. Das *Filtrat* oder – falls alles in Lösung ging – die *salzsaure Lösung der Substanz* wird in folgender Weise verarbeitet.

I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz.

1. Ammoniumcarbonatgruppe.

Die Lösung wird – nötigenfalls nach Zugabe von festem Ammoniumchlorid¹⁾ – ammoniakalisch gemacht, mit Ammo-

¹⁾ Ein zu großer *Überschuß an Ammoniumchlorid* kann auf Erdalkalicarbonat lösend wirken und ist daher zu vermeiden. In vielen Fällen genügt die beim Neutralisieren der Salzsäure mit Ammoniak entstehende Menge Am-

niumcarbonat im Überschuß versetzt und kurze Zeit zum gelinden Sieden erwärmt. Die ausgefällten *Erdalkalicarbonate* werden heiß filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und mit wenig verdünnter Essigsäure vom Filter gelöst¹⁾.

Bei Gesamtanalysen zu beachten: Wurden zur Vermeidung der durch *Borat* bedingten Störung größere Mengen von Ammoniumchlorid hinzugegeben, so dampft man die Lösung zunächst zur Trockene ein, vertreibt die Hauptmenge der Ammoniumsalze durch gelindes Glühen, nimmt den Glührückstand nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure auf und führt dann die Fällung der Ammoniumcarbonatgruppe, wie angegeben, durch.

Das *Filtrat von den Erdalkalicarbonaten* (ohne die Waschwässer) wird auf Vollständigkeit der Fällung geprüft, indem man einen kleinen Teil desselben essigsauer macht und in Einzelproben einmal mit Ammoniumsulfatlösung, das andere Mal mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, wobei keine Fällungen eintreten dürfen. Die Hauptmenge des Filtrates wird sodann nach Abschnitt 2 und 3 (S. 14 und 15) auf *Magnesium* und *Alkalien* untersucht.

Störung²⁾.

Peroxyd (Bildung von schwer löslichem *Magnesiumperoxyd* bei Zugabe von Ammoniak). – Wurde nach Abschnitt 4 (S. 10) Peroxyd nachgewiesen und gibt eine kleine Probe der salzsauren Lösung schon mit Ammoniak allein eine Fällung, so erhitzt man die Hauptmenge der salzsauren Lösung einige Minuten annähernd auf Siedetemperatur und prüft dann eine kleine Probe der Lösung durch Zugabe von 1 ccm Äther und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung auf Abwesenheit von Peroxyd. Hierauf fällt man die Ammoniumcarbonatgruppe, wie angegeben, aus.

a) Nachweis von Barium.

Die essigsäure Lösung der Erdalkalicarbonate wird im Reagensglas mit Kaliumchromatlösung im Überschuß – erkennbar an der gelben Färbung der Lösung – versetzt. Ein gelber Niederschlag von *Bariumchromat* zeigt *Barium* an.

An Stelle des Kaliumchromats kann auch eine Lösung von *Kaliumdichromat* und *Natriumacetat* verwendet werden.

b) Nachweis von Strontium.

Das Filtrat von der Bariumfällung oder – bei Abwesenheit von Barium – die chromathaltige Lösung direkt wird mit Ammoniumsulfatlösung im Überschuß versetzt, schwach erhitzt und etwa

moniumchlorid schon an sich, um Magnesium in Lösung zu halten. Eine gesonderte Zugabe von Ammoniumchlorid ist dann nicht erforderlich.

¹⁾ Die Erdalkalifällung setzt sich bei Anwesenheit geringer Mengen manchmal an der Glaswandung fest, so daß sie nicht auf das Filter gelangt. In diesem Fall ist auch das ausgewaschene Fällungsgefäß mit Essigsäure zu behandeln.

²⁾ Bei *Gesamtanalysen* kann die genannte Störung nicht eintreten, da das Peroxyd bei der vorhergehenden Behandlung der Lösung zerstört wurde.

10 Minuten bei erhöhter Temperatur gehalten, indem man die Lösung im Reagensglas von Zeit zu Zeit zum Sieden bringt und dann wieder abstellt. Ein weißer Niederschlag von *Strontiumsulfat* zeigt *Strontium* an.

Störung.

Calcium (Abscheidung von weißem Calciumsulfat). – Der Niederschlag von Calciumsulfat unterscheidet sich im Mikroskop durch seine Krystallform (nadelförmige Krystalle, häufig in Büscheln angeordnet) von dem kleinkörnigen Strontiumsulfat. Calciumsulfat löst sich ferner in verdünnter Salzsäure in der Kälte leicht auf, während Strontiumsulfat zum größten Teil ungelöst zurückbleibt.

c) Nachweis von Calcium.

Das Filtrat von der Strontiumfällung wird mit Ammoniumoxalat im Überschuß versetzt. Eine weiße feinkrystalline Fällung von *Calciumoxalat* zeigt *Calcium* an.

2. Nachweis von Magnesium.

Das nach Abschnitt. 1 (S. 12) erhaltene ammoniakalische Filtrat von der Ammoniumcarbonatfällung wird auf etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens eingedampft. Sodann versetzt man eine Probe der Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion, fügt Dinatriumphosphatlösung hinzu, erhitzt zum Sieden und versetzt schließlich tropfenweise mit verdünntem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Bei Anwesenheit von *Magnesium* entsteht eine weiße krystalline Fällung von *Magnesiumammoniumphosphat*. Sind nur geringe Mengen zugegen, so tritt die Fällung erst nach einiger Zeit ein.

Identifizierung. 1. Unter dem Mikroskop sind sargdeckelförmige oder sternförmige Krystalle erkennbar. In Zweifelsfällen ist umzukrystallisieren, indem man den abfiltrierten Niederschlag mit wenig verdünnter Salzsäure vom Filter löst, mit 1 Tropfen Dinatriumphosphatlösung versetzt und wiederum, wie angegeben, mit Ammoniak fällt.

Störung.

Es treten an dieser Stelle auch bei Abwesenheit von Magnesium bisweilen weiße Fällungen auf, die jedoch unter dem Mikroskop nicht die kennzeichnende Krystallform zeigen. Die Angabe von Magnesium darf daher nur auf Grund der Krystallform des Niederschlages erfolgen.

2. Man filtriert die Fällung auf einem kleinen Filter ab, wäscht aus und übergießt den Niederschlag mit etwas verdünnter Natronlauge und einigen Tropfen einer alkoholischen *Diphenylcarbazydlösung*. Dann wäscht man mit heißem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Rotviolett färbung des Niederschlages zeigt *Magnesium* an.

3. Trennung und Nachweis der Alkalien.

a) Abtrennung des Sulfations.

Enthält die Substanz Sulfat, so muß dieses zuerst entfernt werden, da es den Lithiumnachweis stören würde. Zu diesem Zweck wird die Hauptmenge des eingeeengten Filtrates von der Ammoniumcarbonatfällung mit Barytwasser versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht und die Lösung alkalisch reagiert. Man erhitzt zum Sieden und filtriert von dem das *Sulfat* und *einen Teil des Magnesiums*¹⁾ enthaltenden Niederschlag, der zu vernachlässigen ist, ab.

Das Filtrat wird zur Entfernung des überschüssigen Bariums mit Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Hierauf wird erhitzt und von dem ausgefallenen *Bariumcarbonat* abfiltriert.

b) Entfernung der Ammoniumsalze.

Das vorstehend erhaltene bariumfreie Filtrat oder – bei Abwesenheit von Sulfat – die Hauptmenge des eingeeengten Filtrates von der Ammoniumcarbonatfällung wird in einer Abdampfschale zur Trockene eingedampft und sodann mit etwas verdünnter Salzsäure durchfeuchtet. Schließlich wird über freier Flamme erhitzt, bis kein weißer Rauch mehr entweicht²⁾. Hierbei kommt die Masse zum Schmelzen und färbt sich durch Zersetzungsprodukte organischer Verunreinigungen schwarz. Man läßt erkalten, löst die Schmelze in heißem Wasser auf, filtriert vom ungelösten Rückstand (*Kohlenstoff*) ab und prüft Proben der Lösung mit Bariumchlorid und Salzsäure auf Abwesenheit von *Sulfation*, ferner mit verdünnter Schwefelsäure auf Abwesenheit von *Bariumion* und mit NESSLERS Reagens auf Abwesenheit von *Ammoniumion*. Da die Hauptmenge der Lösung dem Nachweis der Alkalien dienen soll, sind diese Reaktionen nur mit einigen Tropfen der Lösung – notfalls nur mit je 1 Tropfen auf dem Uhrglas – auszuführen. Ist noch Sulfation oder Ammoniumion nachweisbar oder sind größere Mengen Bariumion anwesend, so ist die Behandlung nach Abschnitt a und b zu wiederholen.

¹⁾ Die *Fällung des Magnesiums* ist nicht vollständig, da es durch das anwesende Ammoniumchlorid teilweise in Lösung gehalten wird. Der Nachweis der Alkalien wird hierdurch jedoch nicht gestört.

²⁾ Um die Ammoniumsalze völlig zu vertreiben, empfiehlt es sich, zum Schluß den Inhalt der Abdampfschale in einen Schmelztiigel überzuführen und darin nochmals zu glühen. Hierbei ist darauf zu achten, daß am oberen Rand des Schmelztiigels keine sublimierten Ammoniumsalze zurückbleiben.

c) Nachweis von Lithium.

Die Hauptmenge der vom Kohlenstoff abfiltrierten Lösung wird in einer kleinen Abdampfschale eingedampft und über kleiner Flamme vorsichtig getrocknet, ohne daß die Masse zum Schmelzen kommt: Nach dem Erkalten verreibt man den Rückstand gründlich mit einigen Kubikzentimetern absolutem (unvergälltem) Alkohol (Pistill), filtriert durch ein trockenes Filter vom Ungelösten ab und bringt das Filtrat in einer kleinen Abdampfschale zur Entzündung. Eine rot-gesäumte Flamme, die besonders beim Umrühren mit dem Glasstab in Erscheinung tritt, ist für *Lithium* beweisend.

d) Nachweis von Kalium.

Der nach Abschnitt c (oben) verbliebene alkoholunlösliche Rückstand, welcher aus Kalium- und Natriumchlorid besteht, wird gründlich mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Verdunsten der Hauptmenge des anhaftenden Alkohols in möglichst wenig Wasser gelöst. Eine Teilprobe der erhaltenen Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkobaltinitrit (BIILMANN'S Reagens) versetzt. Eine gelbe kristalline Fällung von *Kaliumnatriumkobaltinitrit* zeigt *Kalium* an.

Im Bedarfsfall kann eine für den Kaliumnachweis geeignete *Natriumkobaltinitritlösung* auch hergestellt werden, indem man etwa 1 g Natriumnitrit mit 1 ccm Kobaltonitratlösung und 1 ccm verdünnter Essigsäure versetzt.

In Zweifelsfällen kann der Nachweis des Kaliums in gleicher Weise auch im essigsäuren Sodaauszug erfolgen. Im Falle der Anwesenheit von Ammoniumion hat man sich durch Prüfung mit *NESSLER'S Reagens* zunächst davon zu überzeugen, daß dasselbe beim Kochen des Sodaauszuges vollständig vertrieben wurde.

e) Nachweis von Natrium.

Der Rest der nach Abschnitt d (oben) erhaltenen Lösung des alkoholunlöslichen Rückstandes wird in 2 Proben auf Natrium geprüft.

α) *Prüfung mit Kaliumpyroantimonat*. Man versetze die Lösung auf einem Uhrglas mit der gleichen Menge einer gesättigten Lösung von saurem Kaliumpyroantimonat¹⁾ und überlasse die Mischung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde sich selbst. Hierauf gieße man die Lösung ab und überzeuge sich von der Haftfestigkeit der Krystalle unter einem kräftigen Wasserstrahl der Wasserleitung. Eine festhaftende,

¹⁾ Zur Herstellung der *Kaliumpyroantimonatlösung* erhitzt man das Salz im Reagensglas mit Wasser einige Sekunden zum Sieden, kühlt unter der Wasserleitung ab und filtriert. Das Filtrat ist meist durch ausgeschiedene Antimonsäure etwas getrübt, wodurch die Reaktion aber nicht gestört wird.

weiße, krystalline Fällung von saurem Natriumpyroantimonat, die sich sandig anfühlt, zeigt Natrium an.

Störungen.

1. *Magnesium* (Bildung von saurem Magnesiumpyroantimonat). – Bei Anwesenheit von Magnesium beschränkt sich der Natriumnachweis auf die unter Absatz β angegebene Reaktion.

2. Auch bei Abwesenheit von Natrium entstehen gelegentlich weiße Fällungen oder Trübungen, die aber im Gegensatz zu Natriumpyroantimonat stets amorph sind und nicht an dem Uhrglas festhaften.

β) Prüfung mit Magnesium-Uranylacetat¹⁾. Man versetze die möglichst konzentrierte wäßrige Lösung mit einer essigsäuren Lösung von Magnesium-Uranylacetat. Bei Anwesenheit von Natrium entsteht eine gelbe krystalline Fällung (Natrium-Magnesium-Uranylacetat) von charakteristischer Krystallform. In Zweifelsfällen identifiziere man die Fällung unter dem Mikroskop.

II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

Der nach Abschnitt C (S. 12) erhaltene unlösliche Rückstand kann Bariumsulfat und Strontiumsulfat enthalten. Man trocknet ihn in der in Abschnitt 12 (S. 6) angegebenen Weise und schließt ihn dann durch die Sodaschmelze, wie folgt, auf.

Ist die Menge des Rückstandes zu gering, so bereitet man sich eine größere Menge davon, indem man 2–3 g Substanz einige Minuten mit verdünnter Salzsäure erhitzt, filtriert, auswäscht und trocknet.

Der getrocknete Rückstand wird in einem Schmelztiegel mit der 4–5fachen Menge eines Gemisches molekularer Mengen von wasserfreiem Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat (sog. Kaliumnatriumcarbonat) innig verrieben (Reibschale) und dann 15 Minuten lang erhitzt, wobei die Masse zum Schmelzen kommt. Das Erhitzen erfolgt unter Bedeckung mit einem Porzellandeckel entweder über dem Gebläse oder über dem Bunsenbrenner, wobei im letzteren Fall die Temperatur durch eine WINKLERSche Tonesse gesteigert wird.

Die Schmelze, die vollständig homogen sein muß, läßt man erkalten und laugt sie sodann mit heißem Wasser aus, indem man den Tiegel samt Inhalt schrägliegend in einem kleinen Becherglas mit einer nicht zu großen Menge Wasser erwärmt.

Der Rückstand, der Bariumcarbonat und Strontiumcarbonat enthält, wird abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen (Filtrat und Waschwasser verwerfen) und mit Essigsäure vom Filter gelöst. In der erhaltenen Lösung prüft man nach Abschnitt a und b (S. 13) auf Barium und Strontium.

¹⁾ Nur auszuführen, wenn bei Probe α kein eindeutig positives Ergebnis erhalten wurde.

Zweiter Abschnitt.

Analysengang über die im ersten und zweiten Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe.

Der Analysengang über den zweiten Abschnitt erstreckt sich auf den Nachweis folgender Ionen:

Kationen		Anionen	
Eisen	Fe ⁺⁺⁺ (Fe ⁺⁺)	Carbonat	CO ₃ ^{''}
Chrom	Cr ⁺⁺⁺	Peroxyd	O ₂ ^{''}
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	Phosphat	PO ₄ ^{'''}
Kobalt	Co ⁺⁺ (Co ⁺⁺⁺)	Acetat	CH ₃ COO [']
Nickel	Ni ⁺⁺ (Ni ⁺⁺⁺)	Tartrat	C ₄ H ₄ O ₆ ^{''}
Mangan	Mn ⁺⁺ (Mn ⁺⁺⁺)	Oxalat	(COO) ₂ ^{''}
Zink	Zn ⁺⁺	Permanganat	MnO ₄ [']
Barium	Ba ⁺⁺	Chromat	CrO ₄ ^{''} (Cr ₂ O ₇ ^{''})
Strontium	Sr ⁺⁺	Chlorid	Cl [']
Calcium	Ca ⁺⁺	Ferrocyanid	[Fe(CN) ₆] ^{''''}
Magnesium	Mg ⁺⁺	Ferricyanid	[Fe(CN) ₆] ^{''''}
Lithium	Li ⁺	Nitrat	NO ₃ [']
Kalium	K ⁺	Sulfat	SO ₄ ^{''}
Natrium	Na ⁺		
Ammonium	NH ₄ ⁺		

A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz.

1. Trockenes Erhitzen.

Ausführung nach Abschnitt 1 (S. 8). Es können außer den dort benannten Erscheinungen folgende Veränderungen eintreten.

Gelbfärbung in der Hitze (beim Erkalten *weiß*) bei Anwesenheit von Zinkverbindungen (z. B. ZnO),

Rotbraunfärbung in der Hitze (beim Erkalten *gelb*) bei Anwesenheit von Chromaten (z. B. K₂CrO₄),

Schwarzfärbung bei Anwesenheit von Schwermetallsalzen [z. B. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$],
 Ferrocyanid, Ferricyanid, Permanganat,
Schwarzfärbung und Geruch nach brenzlichen Dämpfen bei Anwesenheit
 von Tartrat,
Schwarzfärbung in der Hitze (beim Erkalten *rotbraun*) bei Anwesenheit
 von Eisenverbindungen (z. B. Fe_2O_3),
Geruch nach Ammoniak bei Anwesenheit von Ferrocyanid, Ferricyanid.

2. Flammenfärbung.

Ausführung nach Abschnitt 2 (S. 9).

3. Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Etwas Substanz wird im Reagensglas mit konz. Schwefelsäure übergossen und nach Beendigung der Gasentwicklung oder bei deren Ausbleiben sofort gelinde erwärmt. Es können folgende Erscheinungen¹⁾ auftreten.

Geruch nach nitrosen Gasen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrat und reduzierenden Stoffen (z. B. FeSO_4),
Geruch nach Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von reduzierenden Stoffen (durch Wirkung auf die Schwefelsäure),
Geruch nach Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von Chlorid,
Geruch nach Chlor bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid und oxydierenden Stoffen (z. B. Peroxyden),
Schwarzfärbung und Geruch nach Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von Tartrat,
Geruch nach Essigsäure bei Anwesenheit von Acetat,
rotbraune Dämpfe (Chromylchlorid) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chromat oder Dichromat und Chlorid,
violette Dämpfe, die sich unter Verpuffung rasch zersetzen (Manganheptoxyd) bei Anwesenheit von Permanganat.

Bezüglich der **Auswertung der Reaktionen** vgl. S. 9.

4. Prüfung auf Carbonat.

Ausführung nach Abschnitt 3 (S. 9).

Störung.

Oxalat oder Tartrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von oxydierenden Stoffen, z. B. MnO_2 (Bildung von Kohlendioxyd durch Oxydation). – Die Beseitigung der Störung ist nur durch besondere Maßnahmen (z. B. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit) möglich, die für Übungsanalysen nicht in Frage kommen.

¹⁾ Vgl. S. 8, Anm. 1.

5. Prüfung auf Peroxyd.

Ausführung nach Abschnitt 4 (S. 10).

Störungen.

1. Barium, Strontium. Vgl. Abschnitt 4 (S. 10).

2. Dunkel gefärbte Stoffe (Erschwerung der Erkennbarkeit der bei der Titanylsulfatreaktion auftretenden Färbung). – Zur Vermeidung der Störung ist die mit Salzsäure hergestellte Lösung vor Ausführung der Reaktion zu filtrieren. Ist auch die saure Lösung stark gefärbt, so ist die Titanylsulfatreaktion nicht ausführbar. Bei geringfügiger Färbung der sauren Lösung läßt sich die Titanylsulfatreaktion in der Weise ausführen, daß man die Hälfte der Lösung in einem zweiten Reagensglas zum Farbvergleich verwendet und hierzu an Stelle der Reagenslösung die gleiche Menge Wasser gibt.

3. Katalytisch wirkende und andere Peroxyd zersetzende Stoffe, z. B. MnO_2 , $FeSO_4$ (rasche Zersetzung des Peroxyds). – Der Nachweis des Peroxyds läßt sich bei Anwesenheit der genannten Stoffe nicht mit Sicherheit durchführen.

6. Prüfung auf Phosphat.

Etwas Substanz wird unter Erwärmen in verdünnter Salpetersäure gelöst und die erhaltene Lösung gegebenenfalls von dem verbliebenen Rückstand abfiltriert. Das Filtrat versetzt man mit dem gleichen Volumen Ammoniummolybdatlösung und erwärme gelinde, ohne die Mischung zum Sieden zu bringen. Eine – bei Anwesenheit geringer Mengen nur langsam auftretende – gelbe krystalline Fällung von Ammoniummolybdänphosphat zeigt Phosphat an. Ist keine Fällung eingetreten, so überschichte man mit 1–2 Tropfen Ammoniak und schüttele dann so vorsichtig, daß die oberste ammoniakalische Schicht erst allmählich mit der darunter befindlichen salpetersauren Lösung vermischt wird. Tritt auch dann keine Fällung ein, so ist die Abwesenheit von Phosphat erwiesen.

Eine Gelbfärbung der Lösung ohne Fällung sowie eine weißliche Fällung sind nicht beweisend. Durch Anwesenheit von viel Chlorid, Tartrat und Oxalat wird die Reaktion beeinträchtigt.

Störung.

Ferrocyanid (Ausfällung von rotbraunem Molybdänferrocyanid). – Beim Erwärmen findet durch die anwesende Salpetersäure Oxydation zu löslichem Molybdänferricyanid statt.

7. Prüfung auf Acetat.

Ausführung nach Abschnitt 5 (S. 10).

8. Prüfung auf Ammonium.

Ausführung nach Abschnitt 6 (S. 11).

Eine weitere Reaktion aus der Substanz (Prüfung auf Tartrat mit Kupfersulfat) ist im Zusammenhang mit den im Sodaauszug auszuführenden Prüfungen beschrieben (vgl. Abschnitt 1c, S. 23).

B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen).

Die Bereitung des Sodaauszuges erfolgt nach Abschnitt B (S. 11). Der Sodaauszug kann gefärbt sein:

- violett** bei Anwesenheit von Permanganat,
- grün oder violett** bei Anwesenheit von komplexen Verbindungen des Chroms,
- gelbgrün** bei Anwesenheit von Ferrocyanid oder Ferricyanid,
- gelb** bei Anwesenheit von Chromat.

Störungen.

1. Oxalat, Tartrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwermetallverbindungen (z. B. Eisen-, Chromsalze) [Bildung löslicher komplexer Metallverbindungen, die beim Nachweis verschiedener Anionen stören können (selten)]. – Zur Beseitigung der Störung lassen sich keine allgemeingültigen Regeln aufstellen. In vielen Fällen wird es tunlich sein, die Metalle durch Zugabe von farblosem Ammoniumsulfid oder Einleiten von Schwefelwasserstoff auszufällen und im Filtrat den Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern durch Kochen zu vertreiben.

Wird das Ansäuern des Sodaauszuges durch Essigsäure vorgenommen, so kann sich bei Anwesenheit von Ferrion im Sodaauszug basisches Ferriacetat abscheiden, das in überschüssiger Essigsäure nicht oder erst nach mehrstündigem Stehen löslich ist. Der Niederschlag wird vor der weiteren Untersuchung abfiltriert.

2. Ferrocyanid oder Ferricyanid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zink oder Eisen (Abscheidung eines Niederschlages beim Ansäuern, der mit einem Überschuss von Säure nicht wieder in Lösung geht). – Man filtriert den Niederschlag ab und weist darin nötigenfalls nach Abschnitt 6 und 7 (S. 25 und 26) Ferrocyanid und Ferricyanid nach.

3. Permanganat (Verdeckung von Reaktionen durch starke Violett-färbung der Lösung; Veränderung oxydierbarer Stoffe beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Man entfärbt den Sodaauszug, indem man einige Tropfen Alkohol (Überschuss ist nach Möglichkeit zu vermeiden) hinzugibt, zum Sieden erhitzt und von dem ausgefallenen Braunstein abfiltriert. Ein etwa vorliegender Überschuss an Alkohol ist vor der weiteren Untersuchung durch Kochen der Lösung zu vertreiben.

4. Chromat [Verdeckung von Reaktionen durch starke Gelbfärbung bzw. (nach Reduktion) Grünfärbung der Lösung; Veränderung oxydierbarer Stoffe beim Ansäuern des Sodaauszuges; weitere Störungen vgl. nachfolgend

in den einzelnen Abschnitten]. – Besondere Verfahren zur Vermeidung der Störung durch Chromat sind später (vgl. S. 25 und 26) beschrieben. Eine vorhergehende Entfärbung des gesamten Sodauszuges wird, nur in Ausnahmefällen erforderlich sein. Sie kann erfolgen, indem man den Sodauszug je nach dem Zweck der nachfolgenden Prüfung mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure ansäuert und mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd oder Alkohol kocht, bis die Lösung grün gefärbt und der vorhandene Überschuß an Wasserstoffperoxyd bzw. Alkohol sicher entfernt ist. Sodann macht man mit Sodalösung wieder alkalisch, erhitzt zum Sieden und filtriert von dem ausgeschiedenen Chromhydroxyd ab.

Bemerkung.

Es ist zu berücksichtigen, daß durch die genannten Maßnahmen zur Entfärbung des permanganat- oder chromathaltigen Sodauszuges unter Umständen eine Veränderung oxydierbarer oder reduzierbarer Bestandteile eintreten kann.

1. Prüfung auf Tartrat.

a) *Reduktionsprobe*¹⁾. Der schwefelsaure Sodauszug wird in kleinen Anteilen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt. Eine Entfärbung zeigt *Tartrat* an. Erwärmen begünstigt die Reaktion.

Tritt nur eine Entfärbung geringer Mengen der Permanganatlösung (einige Tropfen bis $\frac{1}{4}$ ccm) ein, so ist dies nicht als positive Reaktion zu bewerten, sondern kann durch geringfügige organische *Verunreinigungen* oder durch sogenannte „*Eigenreduktion*“ des Permanganats bedingt sein.

Störungen²⁾.

1. Oxalat (*Entfärbung von Permanganat*). – Zur Vermeidung der Störung fällt man zunächst Oxalat nach Abschnitt 2 (S. 23) im essigsäuren Sodauszug mit Calciumchloridlösung aus und prüft im Filtrat mit Permanganat auf Tartrat.

2. Ferrocyanid (*Entfärbung von Permanganat*). – Zur Vermeidung der Störung wird zunächst Ferrocyanid nach Abschnitt 5, Störung 1 (S. 25) mit Kupfersulfat abgeschieden und dann das Filtrat mit Permanganat geprüft.

b) *Silberspiegelprobe*³⁾. Etwas Silbernitratlösung wird tropfenweise mit so viel Ammoniak versetzt; bis der zunächst entstehende

¹⁾ Die *Reduktionsprobe* ist eine unspezifische Reaktion auf reduzierende Stoffe im allgemeinen. Da in diesem Abschnitt als solche nur die unter „*Störungen*“ benannten Stoffe *Oxalat* und *Ferrocyanid* in Frage kommen, kann die Reduktionsprobe hier und im dritten Abschnitt unter Berücksichtigung der angeführten Störungen als Prüfung auf *Tartrat* Verwendung finden. Im vierten Abschnitt dagegen liegen noch so viele andere Verbindungen vor, die ebenfalls Permanganat reduzieren, daß die Reduktionsprobe hier nur mehr als *Gruppenreaktion* verwendbar ist.

²⁾ Die Beseitigung der angegebenen Störungen ist nicht unbedingt erforderlich. Liegt eine der angegebenen Störungen vor, so wird es in vielen Fällen angezeigt sein, auf die Reduktionsprobe zu verzichten und sich auf die übrigen Reaktionen zum Nachweis von *Tartrat* zu beschränken.

³⁾ Probe b ist nur auszuführen, wenn bei Probe a kein eindeutig negatives Ergebnis erhalten wurde.

braune Niederschlag von *Silberoxyd* eben wieder in Lösung geht. Die erhaltene Lösung versetzt man mit der gleichen Menge Sodaauszug und erwärmt die Mischung sodann etwa 10 Minuten in einem siedenden Wasserbad¹⁾. Ein langsam auftretender Silberspiegel zeigt *Tartrat* an. Ein schwarzer Spiegel ist nicht beweisend.

Störung.

Chlorid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Chromat, Phosphat, Oxalat (Abscheidung von Niederschlägen mit Silbernitrat, hierdurch gelegentlich Verhinderung des Silberspiegels; in seltenen Fällen auch Vortäuschung von *Tartrat* durch Bildung eines Silberspiegels). – Der Ausfall der Reaktion ist bei Anwesenheit der genannten störenden Ionen nicht als Beweis für die An- oder Abwesenheit von *Tartrat* anzusehen.

Bemerkungen.

1. Die Abscheidung des Silberspiegels erfolgt bisweilen nur an einer kleinen Stelle der Reagensglaswandung, und zwar häufig am oberen Rand der Flüssigkeit. Auch ein kleiner Silberspiegel hat als beweisend zu gelten.

2. Bei negativem Ausfall wiederhole man die Reaktion nochmals mit etwas geänderten Mengen, wobei darauf zu achten ist, daß die ammoniakalische Silbernitratlösung im Überschuß ist.

c) *Kupfersulfatprobe*²⁾ (in der Substanz auszuführen). Etwas Substanz wird mit gleichen Mengen Kupfersulfatlösung und Natronlauge versetzt, $\frac{1}{2}$ Minute kräftig geschüttelt und filtriert. Eine Blaufärbung des Filtrats zeigt *Tartrat* an. Bei negativem Ausfall der Reaktion empfiehlt es sich, diese nochmals unter Anwendung etwas geänderter Mengenverhältnisse zu wiederholen.

Störungen.

1. **Ammoniumverbindungen** (Bildung von blauem Kupfertetramminhydroxyd, das unter den angewandten Bedingungen ebenfalls löslich ist). – Zur Beseitigung der Störung kocht man so lange mit Natronlauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht, läßt erkalten und führt dann die Reaktion in der angegebenen Weise durch.

2. **Färbende Bestandteile**, insbesondere *Chromat* (Verdeckung der durch *Tartrat* hervorgerufenen Blaufärbung bzw. Bildung von Mischfarben). – Unter den genannten Bedingungen ist *Tartrat* durch die *Kupfersulfatprobe* nicht nachweisbar.

2. Prüfung auf Oxalat.

Nur auszuführen, wenn der schwefelsaure Sodaauszug nach Abschnitt 1a (S. 22) auf Kaliumpermanganat entfärbend wirkt. Anderenfalls ist Oxalat abwesend.

Der essigsäure Sodaauszug wird mit Calciumchloridlösung versetzt. Eine weiße krystalline Fällung von *Calciumoxalat* zeigt *Oxalat* an.

¹⁾ Man verwende ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas.

²⁾ Probe c ist nur auszuführen, wenn bei Probe a kein eindeutig negatives Ergebnis erhalten wurde.

Identifizierung. Man filtriert, wäscht zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gründlich aus, löst den Rückstand in wenig heißer verdünnter Schwefelsäure und versetzt in kleinen Anteilen mit Kaliumpermanganatlösung. Eine starke Entfärbung zeigt *Oxalat* an. Erwärmen begünstigt die Reaktion.

Störungen.

1. Sulfat, Phosphat (bei Anwesenheit von viel Sulfat oder Phosphat kann Calciumsulfat oder Calciumphosphat ausfallen). – Unterscheidung: Bei der Identifizierung tritt keine oder eine nur äußerst geringfügige Entfärbung des Permanganats (Verunreinigungen) ein.

2. Oxydierende Stoffe (Oxydation des Oxalats bei der Herstellung oder beim Ansäuern des Sodauszuges). – Liegen oxydierende Stoffe vor, und ist die Prüfung auf Oxalat negativ ausgefallen, so digeriert man 1–2 g Substanz einige Minuten in der Kälte unter wiederholtem Umrühren mit Calciumchloridlösung und etwas Natronlauge. Hierauf wird filtriert und der Rückstand, der das Oxalat als Calciumoxalat enthält, mit Wasser und darauffolgend mit Essigsäure ausgewaschen. Den erhaltenen Rückstand verwendet man sodann zur Herstellung eines gesonderten Sodauszuges und prüft diesen, wie angegeben, auf Oxalat. – Die Berücksichtigung dieser Störung ist bei Übungsanalysen im allgemeinen nicht erforderlich.

3. Prüfung auf Permanganat.

Eine violette Färbung des Sodauszuges zeigt *Permanganat* an. Ist der Sodaauszug ungefärbt, so kann umgekehrt Permanganat im Sodauszug nicht enthalten sein.

Identifizierung (im allgemeinen nicht erforderlich). Mit Wasserstoffperoxyd oder Ammoniumoxalat tritt Entfärbung des schwefelsauren Sodauszuges ein.

Störung.

Reduzierende Stoffe oder Peroxyde (Zerstörung des Permanganats bei der Herstellung des Sodauszugs). – Man prüft in diesem Fall, indem man etwas Substanz auf feuchtes Filtrierpapier ausstreut. Violette, im Papier allmählich auseinanderfließende Punkte zeigen *Permanganat* an.

4. Prüfung auf Chromat.

Nur auszuführen, wenn der Sodaauszug gelb gefärbt ist. Anderenfalls ist Chromat abwesend.

Der schwefelsaure Sodaauszug wird mit 1 ccm Äther und etwas Wasserstoffperoxyd versetzt. Eine vorübergehende Blaufärbung, hervorgerufen durch *Perchromsäure*, die beim Schütteln in den Äther übergeht, zeigt *Chromat* an.

Bemerkung.

Ist im Sodauszug der Nachweis von *Chromat* erbracht, so kann dieses auch von einem Gehalt der Substanz an *Dichromat* herrühren, das bei der Herstellung des Sodauszuges in *Chromat* umgewandelt wurde.

5. Prüfung auf Chlorid.

Ausführung nach Abschnitt 1 (S. 11).

Störungen.

1. Ferrocyanid, Ferricyanid (Abscheidung von weißem Silberferrocyanid und braunem Silberferricyanid, die in Salpetersäure unlöslich sind). – Zur Vermeidung der Störung wird der schwefelsaure Sodaauszug mit Kupfersulfatlösung im Überschuß versetzt, erwärmt und heiß filtriert. Das schwach blau gefärbte Filtrat wird mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Ein weißer Niederschlag zeigt Chlorid an.

2. Chromat (Abscheidung von rotem Silberchromat). – Beim Erwärmen mit einer ausreichenden Menge verdünnter Salpetersäure tritt Auflösung des Silberchromats ein.

3. Oxalat (Abscheidung von weißem Silberoxalat). – Bei Zugabe von viel verdünnter Salpetersäure tritt – besonders beim Erwärmen – Auflösung ein.

6. Prüfung auf Ferrocyanid.

Nur auszuführen, wenn der salpetersaure Sodaauszug nach Abschnitt 5 (oben) eine Fällung mit Silbernitrat gibt. Anderenfalls sind *Ferrocyanid* und *Ferricyanid* abwesend.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit stark verdünnter Ferrichloridlösung versetzt. Eine blaue Fällung von *Berlinerblau* zeigt *Ferrocyanid* an. Sind nur geringe Mengen zugegen, so entsteht eine tief grünblau gefärbte Lösung, aus der man den blauen Niederschlag vielfach durch Erwärmen mit Ammoniumchloridlösung ausfällen kann.

Störungen.

1. Permanganat, Chromat (Oxydation des Ferrocyanids zu Ferricyanid). – Bei Anwesenheit dieser Ionen ist Ferrocyanid nicht nachweisbar.

2. Eisen, Zink (Bildung von unlöslichem Eisen- oder Zinkferrocyanid beim Ansäuern des Sodaauszuges; bei Anwesenheit nur geringer Mengen Ferrocyanid kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch dem Nachweis entgehen). – Bestehen Anzeichen für die genannte Störung (Ausfällung eines im Überschuß unlöslichen Niederschlages beim Ansäuern des Sodaauszuges und gleichzeitig negativer Ausfall der Reaktion auf Ferrocyanid), so prüft man die mit Säure entstehende Fällung gesondert auf Ferrocyanid. Zu diesem Zweck stellt man sich eine größere Menge davon her, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, spült den Niederschlag nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas, läßt absitzen, gießt das überstehende Wasser ab und kocht kurze Zeit mit Sodalösung. Hierauf wird von dem Niederschlag, der das Kation als Hydroxyd oder basisches Carbonat enthält, abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und sodann mit Ferrichloridlösung auf Ferrocyanid geprüft.

7. Prüfung auf Ferricyanid.

Über die Notwendigkeit der Prüfung vergleiche Abschnitt 6 (oben).

Der salzsaure Sodaauszug wird mit einer kalt hergestellten Fer-

rosulfatlösung versetzt. Eine blaue Fällung von *Berlinerblau* (auch *Turnbullsblau* genannt) oder – bei Anwesenheit geringer Mengen – eine grünblaue Färbung zeigt *Ferricyanid* an.

Störungen.

1. Ferrocyanid (Bildung von *Berlinerblau* mit dem oft in *Ferrosulfat* als Verunreinigung enthaltenen *Ferrisulfat*). – Man überzeuge sich durch die Reaktion mit *Ammoniumrhodanidlösung* davon, ob das verwendete *Ferrosulfat* frei von *Ferrisulfat* ist und wiederhole gegebenenfalls die Reaktion nochmals mit reinem *Ferrosulfat*.

2. Eisen, Zink (Bildung von *Eisen-* oder *Zinkferricyanid* beim Ansäuern des *Sodauszuges*; bei Anwesenheit nur geringer Mengen *Ferricyanid* kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch dem Nachweis entgehen). – Besteht die mit *Salzsäure* entstehende Fällung aus gelbbraunem *Zinkferricyanid*, so erwärmt man die salzsaure Mischung, wodurch der Niederschlag sich auflöst, und prüft dann in der Hitze mit *Ferrosulfat* auf *Ferricyanid*. – Bildet sich beim Ansäuern *Berlinerblau*, so verfährt man, wie in Abschnitt 6, Störung 2 (oben) angegeben und prüft nach der Behandlung mit *Sodalösung* das Filtrat mit *Ferrosulfatlösung* auf *Ferricyanid* und mit *Ferrichloridlösung* auf *Ferrocyanid*.

8. Prüfung auf Nitrat.

Ausführung nach Abschnitt 2 (S. 12).

Störungen.

1. Ferrocyanid, Ferricyanid (Bildung von *Berlinerblau*). – Zur Vermeidung der Störung neutralisiert man eine Probe des *Sodauszugs* im Reagensglas mit *Essigsäure* gegen *Lackmuspapier*, fügt festes *Silbersulfat* hinzu und schüttelt unter Verschluss mit dem Daumen $\frac{1}{2}$ Minute lang sehr heftig. Man filtriert von dem Niederschlag (*Silbercarbonat*, *Silberferrocyanid*, *Silberferricyanid*, *Silberchromat* und evtl. noch andere *Silbersalze*) ab und versetzt das Filtrat zur Ausfällung des überschüssigen *Silberions* mit einem Überschuß an *Kaliumchloridlösung*. Hierauf wird erneut filtriert und das Filtrat wie üblich auf *Nitrat* geprüft.

2. Chromat (*Oxydation* des zugesetzten *Ferrosulfats* zu *Ferrisulfat* unter gleichzeitiger *Reduktion* des *Chromats* zu grünem *Chromisalz*; hierdurch Verdeckung des braunen Ringes). – Zur Vermeidung der Störung verfährt man wie bei Anwesenheit von *Ferro-* und *Ferricyanid* (vgl. Störung 1).

9. Prüfung auf Sulfat.

Ausführung nach Abschnitt 3 (S. 12).

C. Prüfung auf Metalle (Kationen).

1. Entfernung störender Säuren.

Die Ionen *Oxalat*, *Tartrat*, *Ferrocyanid*, *Ferricyanid*, die im Gang der Analyse störend wirken würden, müssen, falls sie zugegen sind vor der Prüfung auf Metalle, wie folgt, entfernt werden.

Etwa 0,5 g Substanz werden in einem Schmelztiiegel ohne Bedeckung über der Flamme des Bunsenbrenners etwa 5–10 Minuten gelinde geglüht (*Abzug!*).

2. Auflösung der Substanz in Salzsäure¹⁾.

Der nach Abschnitt I (oben) erhaltene Glührückstand oder, falls die dort genannten störenden Säuren nicht zugegen sind, etwa 0,5 g Substanz werden in einem Reagensglas mit einer ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure (in den meisten Fällen genügen 5–10 ccm) versetzt und einige Minuten bis fast zum Sieden erwärmt. Ist hierbei ein unlöslicher Rückstand verblieben, so läßt man ihn absitzen und dekantiert dann die überstehende Flüssigkeit, ohne den Rückstand aufzuwirbeln, durch ein Filter²⁾. Das Filtrat wird in einem Reagensglas aufgefangen und einstweilen beiseite gestellt. – Der Rückstand wird sodann nochmals mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure 1–2 Minuten zum Sieden erhitzt (*Abzug!*). Hierauf wird mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und von dem verbliebenen Rückstand, der die in Salzsäure unlöslichen *Oxyde des Chroms, Aluminiums und Eisens*, ferner unlösliche *Erdalkalisulfate* sowie – falls geglüht wurde – etwas *Kohlenstoff* enthalten kann, unter Verwendung des bei der ersten Filtration benutzten Filters abfiltriert. Das Filtrat wird nunmehr bis fast zur Trockene eingedampft und dann mit der mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Lösung vereinigt und gemeinsam untersucht.

Die *Untersuchung des unlöslichen Rückstandes* erfolgt nach Abschnitt II (S. 39). Hierfür empfiehlt es sich meist, eine größere Menge gesondert herzustellen, wobei es nicht nötig ist, die Substanz bei Anwesenheit störender Säuren vorher zu glühen. Der im vorliegenden Abschnitt bei der Auflösung der Substanz anfallende unlösliche Rückstand kann dann vernachlässigt werden. Vgl. jedoch die nachfolgend erwähnte Störung.

Störung.

Durch zu starkes Glühen kann säureunlösliches Chrom-, Aluminium- und Eisenoxyd entstehen und dadurch der Untersuchung entgegen. Bei richtiger Arbeit ist dies jedoch nicht oder nur in so geringem Ausmaß der Fall, daß die Hauptmenge Chrom, Aluminium und Eisen mit Sicherheit in der salzsauren Lösung nachgewiesen werden kann. Im Zweifelsfall überzeuge man

¹⁾ Die Anwesenheit von *Legierungen* und *Gesteinen* findet in dem vorliegenden Analysengang über den zweiten Abschnitt noch keine Berücksichtigung. Diesem Umstand entspricht das angegebene Verfahren zur Auflösung der Substanz.

²⁾ Wurde zur Entfernung störender Säuren geglüht und liegen nur geringe Mengen eines schwarz gefärbten unlöslichen Rückstandes, der vorwiegend aus *Kohlenstoff* besteht, vor, so empfiehlt es sich im Hinblick auf die nachfolgend erwähnte Störung, zur Filtration ein möglichst kleines aschefreies Filter zu verwenden.

sich, falls geglüht wurde und nur eine geringfügige Menge eines schwarz gefärbten Rückstandes unlöslich verblieben ist, davon, daß der Rückstand nur aus Kohlenstoff besteht, indem man das gründlich ausgewaschene Filter in einem Schmelztiegel trocknet, sodann verascht und stark glüht. Ist ausschließlich Kohlenstoff zugegen, so bleiben nur Spuren von weißer Filterasche zurück, während anderenfalls grünes Chromioxyd, rotbraunes Ferrioxyd oder weißes Aluminiumoxyd als Glührückstand verbleiben.

I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz.

1. Vorbehandlung der Lösung.

a) *Reduktion des Chromats.* Enthält die Substanz Chromat (nachgewiesen im Sodaauszug), so ist dieses zunächst durch hinreichendes Kochen (etwa 10 Minuten) der salzsauren Lösung mit überschüssigem Alkohol (etwa 2–3 ccm genügen) zu Chromisalz zu reduzieren und der nicht verbrauchte Alkohol durch weiteres Kochen zu vertreiben.

b) *Oxydation des Ferroions.* Die erhaltene Lösung oder, falls Chromat abwesend ist, die nach Abschnitt 2 (S. 27) erhaltene salzsaure Lösung der Substanz wird zur Oxydation von etwa vorliegendem Ferrosalz mit etwa 0,5 ccm konz. Salpetersäure erhitzt. Hierbei färbt sich die Lösung, wenn Ferroion zugegen ist, häufig vorübergehend gelbbraun. Eine Aufhellung des Farbtones zeigt dann die *Beendigung der Oxydation* an.

2. Ammoniakgruppe.

Die Weiterbehandlung der Lösung richtet sich danach, ob *Phosphat* zugegen oder abwesend ist. Man verfährt im ersteren Fall nach Abschnitt B (S. 33), im letzteren Fall nach Abschnitt A (unten).

A. Verfahren bei Abwesenheit von Phosphat.

Die Lösung wird – nötigenfalls nach Zugabe von festem Ammoniumchlorid¹⁾ – mit einem geringen Überschuß an Ammoniak²⁾ versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Eine hierbei ent-

¹⁾ Ein zu großer *Überschuß an Ammoniumchlorid* kann bei der späteren Untersuchung auf Erdalkalicarbonat lösend wirken und ist daher zu vermeiden. In vielen Fällen genügt die beim ammoniakalisch Machen der sauren Lösung entstehende Menge Ammoniumchlorid schon an sich, um Magnesium in Lösung zu halten. Eine gesonderte Zugabe von Ammoniumchlorid ist dann überhaupt nicht erforderlich.

²⁾ Das zu verwendende Ammoniak soll tunlichst *frei von Ammoniumcarbonat* sein. Man prüfe es auf *Carbonat*, indem man eine Probe mit Calciumchloridlösung erwärmt. Hierbei darf nur eine geringfügige Trübung, aber keine Fällung eintreten.

stehende Fällung kann die Hydroxyde von *Eisen* (braun), *Chrom* (graugrün) und *Aluminium* (weiß) enthalten. Sie kann in vielen Fällen noch durch *Mangan*, *Zink*, *Kobalt*, *Nickel* und *Erdalkalien* verunreinigt sein. – Bei Gesamtanalysen kann die Fällung weiterhin auch *Kieselsäure* (weiß) enthalten.

Man filtriert ab und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus. Sodann wird der Niederschlag mit wenig verdünnter Salzsäure vom Filter gelöst und, wie folgt, verarbeitet.

Das Filtrat (ohne die Waschwässer) wird zur Untersuchung auf die Bestandteile der Ammoniumsulfidgruppe nach Abschnitt 3 (S. 35) weiterbehandelt.

Störungen.

1. Chrom [Bildung von löslichen komplexen Verbindungen, die in das Filtrat gelangen (selten)]. – Bezüglich der Erkennung und Beseitigung der Störung wird auf Störung 2 (S. 36) verwiesen.

2. Nur bei Gesamtanalysen: Borat, Fluorid, Silicofluorid, Silicat [Mitausfällung von Erdalkalien in der Ammoniakgruppe (insbesondere bei ungenügender Zugabe von Ammoniumchlorid oder ungenügendem Abrauchen mit Salzsäure); dadurch evtl. negativer Ausfall der Prüfung auf Erdalkalien in der Ammoniumcarbonatgruppe]. – Bei Anwesenheit der genannten Ionen empfiehlt es sich, zur Sicherheit auch in der Ammoniakfällung auf Erdalkalien zu prüfen. Zu diesem Zweck löst man eine kleine Menge derselben in Essigsäure und untersucht, wie in Abschnitt a–c (S. 13 und 14) angegeben, auf Barium, Strontium und Calcium. – Löst sich die Ammoniakfällung nicht in Essigsäure, so kann dies durch die Anwesenheit von Erdalkalifluoriden oder -silicofluoriden bedingt sein. Man löst dann in Salzsäure, raucht mehrmals mit Salzsäure ab, um die Flußsäure zu vertreiben, fällt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und prüft jetzt, wie angegeben, auf Erdalkalien.

a) Nachweis von Eisen und Prüfung auf Begleitstoffe in der Ferrihydroxydfällung.

Die salzsaure Lösung wird mit *reiner* Natronlauge¹⁾ und Wasserstoffperoxyd, beides im Überschuß, versetzt und einige Minuten zum Sieden erwärmt. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Ein brauner Niederschlag kann *Eisen*, bisweilen auch *Mangan*, *Kobalt*, *Nickel* und geringe Mengen *Erdalkalien* enthalten.

Identifizierung. Eisen. Man löst einen Teil des Niederschlags in verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit Ammoniumrhodanidlösung. Eine rote Färbung, hervorgerufen durch *Ferrirhodanid*, zeigt *Eisen* an.

¹⁾ Um Verunreinigungen auszuschließen, stelle man die zu verwendende *Natronlauge* durch Auflösen von etwa 5 g festem Natriumhydroxyd (*Plätzchenform*, zur Analyse) in 50 ccm Wasser frisch her.

Bemerkung.

Wurde zur Zerstörung von **Ferrocyanid** oder **Ferricyanid** nach Abschnitt 1 (S. 27) gegläht, so wird an dieser Stelle stets Eisen gefunden, ohne daß daraus geschlossen werden darf, daß die Substanz auch Eisen als Kation enthält.

Zur Entscheidung hierüber löst man etwas ursprüngliche Substanz in kalter verdünnter Salzsäure, filtriert und versetzt das Filtrat in zwei Proben mit Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid. Eine blaue Fällung von Berlinerblau zeigt Ferrion bzw. Ferroion (als Kation) an.

Entsteht keine Fällung, so kann Eisen (als Kation) auch als Berlinerblau vorliegen. Um es auch in diesem Fall nachzuweisen, erwärmt man die Substanz mit Natronlauge und filtriert. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salzsäure gelöst und nötigenfalls filtriert. Die erhaltene Lösung prüft man, wie oben angegeben, mit Kaliumferrocyanid auf Ferrion.

Enthält die Substanz Eisen (als Kation) in Form von säureunlöslichem Ferrioxyd, so wird dieses nach Abschnitt b (S. 42) in der Pyrosulfat-schmelze nachgewiesen.

Bei Übungsanalysen ist Eisen (als Kation) neben Ferro- oder Ferricyanid nur dann anzugeben, wenn einer der angegebenen Nachweise positiv ausgefallen ist.

Prüfung auf Begleitstoffe in der Ferrihydroxydfällung.

An dieser Stelle können – wie oben bemerkt – neben Eisen auch geringe Mengen von Mangan, Kobalt, Nickel und Erdalkalien ausfallen, trotzdem diese eigentlich an anderer Stelle gefällt und nachgewiesen werden sollen. Im allgemeinen ist damit zu rechnen, daß sich die Hauptmenge der genannten Begleitstoffe in dem Filtrat von der Ammoniakfällung befindet und jeweils an der richtigen Stelle nachgewiesen werden kann. Enthält die Substanz aber nur geringe Mengen der genannten Stoffe, so ist es möglich, daß sie vollständig hier ausfallen und daher bei der späteren Prüfung dem Nachweis entgehen. Besonders trifft dies zu für Mangan, Kobalt und Nickel, auf die daher auch in der vorliegenden Fällung geprüft werden muß.

α) Nachweis von Mangan.

Größere Mengen Mangan neben wenig Eisen treten meist schon durch eine dunkelbraune Färbung des Niederschlages in Erscheinung. Man prüft nach Abschnitt a (S. 38) auf Mangan, wobei zu beachten ist, daß die grüne Oxydationsschmelze durch Flocken von Ferrioxyd mißfarbig erscheinen kann und daß bei der Prüfung mit Bleidioxyd und Salpetersäure eine Gelbfärbung der Lösung durch Ferrion bewirkt werden kann.

β) Nachweis von Kobalt.

Man prüft nach Abschnitt a (S. 37) mit der Phosphorsalzperle auf Kobalt. Eine Blaufärbung der Perle zeigt Kobalt an. Eine Gelbfärbung bis Braunfärbung, die auf Eisen (oder Nickel), und eine Hellviolett-färbung, die auf Mangan zurückzuführen ist, darf hiermit nicht verwechselt werden. Erhitzt man die Perle in der Reduktionsflamme, so geht die durch Eisen (bzw. Nickel) hervorgerufene Braunfärbung in graugrün über, während die durch Kobalt hervorgerufene Blaufärbung bestehen bleibt.

γ) Nachweis von Nickel.

Man löst den Rest des Niederschlages in verdünnter Salzsäure und fügt Kaliumnatriumtartrat und dann Ammoniak hinzu, wobei keine Fällung eintreten darf¹⁾. Hierauf versetzt man die bei Anwesenheit von viel Eisen dunkelbraun gefärbte Lösung nach Abschnitt b (S. 38) mit Dimethylglyoxim. Bei Anwesenheit von *Nickel* entsteht ein roter Niederschlag von *Nickeldimethylglyoxim*, der vielfach erst nach dem Filtrieren und Auswaschen durch Rotfärbung des Filters erkennbar wird.

Umfällung.

In besonderen Fällen, wenn der Nachweis kleiner Mengen von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel oder Erdalkalien neben verhältnismäßig großen Mengen Ferrhydroxyd auszuführen ist, empfiehlt es sich, eine Umfällung des Eisenniederschlages vorzunehmen, um ihn von den anhaftenden Begleitstoffen zu befreien und diese gesondert nachzuweisen.

Zu diesem Zweck löst man den mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd erhaltenen, abfiltrierten und gründlich ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure vom Filter und versetzt die Lösung mit festem Ammoniumchlorid. Hierauf gibt man in einem Guß die 2–3fache Menge 25%iges Ammoniak hinzu, erwärmt zum beginnenden Sieden (Abzug!), filtriert und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus. Der Niederschlag enthält jetzt nur noch Eisen, das wie oben identifiziert wird, während die Begleitstoffe Mangan, Zink, Kobalt, Nickel und die Erdalkalien im Filtrat enthalten sind und hierin gesondert nach Abschnitt 3 (S. 35) und 1 (S. 12) nachgewiesen werden²⁾.

b) Nachweis von Chrom.

Das nach Abschnitt a (oben) erhaltene Filtrat von der Eisenhydroxydfällung, welches *Chromat* und *Aluminat* enthalten kann, wird nötigenfalls stark eingedampft. Eine Gelbfärbung der Lösung zeigt *Chromat* an.

Identifizierung. Eine Probe der erkalteten Lösung wird mit 1 cem Äther und etwas Wasserstoffperoxyd versetzt und dann unter Kühlung vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert. Bei Anwesenheit von *Chromat* färbt sich der Äther durch Bildung von *Perchromsäure* vorübergehend blau.

Bemerkung.

Eine positive Reaktion an dieser Stelle kann sowohl auf einen Gehalt an Chromat als auch an Chromisalz in der ursprünglichen Substanz zurück-

¹⁾ Tritt hier eine Fällung ein, so säuert man nochmals mit Salzsäure an, fügt mehr Kaliumnatriumtartrat hinzu und macht erneut ammoniakalisch.

²⁾ Eine Vereinigung des Filtrates mit dem bei der ersten Ammoniakfällung erhaltenen Filtrat zwecks gemeinsamer Verarbeitung kommt nicht in Frage, da das zweite Filtrat von der Eisenfällung her stets Natriumion enthält, das bei der späteren Prüfung einen Natriumgehalt der Substanz vortäuschen würde.

zuführen sein. Wurde im Sodaauszug kein Chromat gefunden, so liegt nur Chromisalz vor, während anderenfalls Chromisalz neben Chromat enthalten sein kann.

c) Nachweis von Aluminium.

Den Rest des nach Abschnitt b (oben) erhaltenen eingedampften Filtrates säuert man mit verdünnter Salzsäure an, macht schwach ammoniakalisch und erhitzt zum Sieden. Bei Anwesenheit von *Aluminium* entsteht eine weiße flockige Fällung von *Aluminiumhydroxyd*.

Identifizierung. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Ein Teil wird in verdünnter Salzsäure gelöst und zu folgenden Reaktionen verwendet.

α) *Morinprobe*. Eine Probe der salzsauren Lösung wird mit methylalkoholischer Morinlösung versetzt. Eine gelbgrüne Fluorescenz zeigt *Aluminium* an. Ist die Fluorescenz nicht eindeutig erkennbar, so versetzt man die Lösung in kleinen Anteilen mit Natriumacetatlösung, wobei ein Überschuß – erkennbar am Auftreten einer Gelbfärbung oder einer Trübung – zu vermeiden ist.

Die Erkennbarkeit der Fluorescenz wird häufig auch durch eine geringfügige, mit bloßem Auge kaum sichtbare Trübung erschwert. Die Lösung ist in diesem Fall durch wiederholtes „Hin- und Herfiltrieren“ durch das gleiche Filter zu klären.

β) *Alizarinprobe*¹⁾. Eine zweite Probe der salzsauren Lösung des Aluminiumhydroxyds wird mit einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium versetzt. Hierauf macht man ammoniakalisch, wobei eine violette Färbung auftritt und säuert mit Essigsäure wieder an, bis die violette Farbe in rot oder gelbrot umschlägt. Es entsteht bei Anwesenheit von *Aluminium* eine schwer sichtbare rote Fällung, die sich beim kräftigen Durchschütteln mit Chloroform in Form eines roten feinflockigen Niederschlages an der Grenzschicht zwischen Chloroform und Wasser abscheidet; gut erkennbar nach 10 bis 15 Minuten.

Störung (nur bei Gesamtanalysen).

Silicat, Silicofluorid (Ausscheidung von weißer flockiger Kieselsäure; dadurch Vortäuschung von *Aluminium*). – Bei den angegebenen Identifizierungsreaktionen tritt die Kieselsäure nicht in Erscheinung.

γ) *Thénardsblau-Probe*. Eine kleine Probe des Niederschlages wird auf ein Stückchen Filtrierpapier gestrichen und in einen Porzellan-

¹⁾ Die Reaktion ist sehr empfindlich. Ein positiver Ausfall der Reaktion ist daher nur beweisend, wenn auch die *Morinprobe* deutlich positiv ausfiel.

tiegel gebracht. Es wird dann nacheinander mit verdünnter Salpetersäure und wenig stark verdünnter Kobaltnitratlösung (etwa 0,1%ig) befeuchtet, vorsichtig über der Sparflamme des Bunsenbrenners getrocknet und schließlich stark geblüht. Eine blaue Färbung der Asche zeigt *Aluminium* an.

Störungen.

1. Überschuß von Kobaltnitrat (Bildung von schwarzem Kobaltoxyd; dadurch Verdeckung der blauen Färbung). – Wiederholung der Reaktion mit weniger oder verdünnterer Kobaltnitratlösung.

2. Nur bei Gesamtanalysen: Silicat, Silicofluorid (Abscheidung von Kieselsäure an Stelle von Aluminium; Kieselsäure gibt beim Glühen mit Kobaltnitrat gleichfalls eine blaue Asche). – Bei Vorliegen dieser Störung beschränkt sich der Nachweis des Aluminiums auf die Reaktionen mit *Morin* und *Alizarin*. – Kieselsäure kann auch durch kieselsäurehaltige Reagenzien in die Analyse gelangen. (Man beachte diesbezüglich Seite 29, Fußnote 1!)

B. Verfahren bei Anwesenheit von Phosphat.

Ist Phosphat zugegen, so muß dieses entfernt werden, da es sonst bei der weiteren Untersuchung der Lösung zu verschiedenen Störungen Anlaß geben würde. Die Entfernung erfolgt in der Weise, daß man das Phosphat gemeinsam mit den übrigen Bestandteilen der Ammoniakgruppe durch einen Überschuß an Ferrion bei sehr schwach alkalischer Reaktion als *Ferriphosphat* ausfällt. Da ein Nachweis von Eisen in der so hergestellten Ammoniakfällung naturgemäß nicht mehr möglich ist, prüft man, wie nachfolgend beschrieben, bereits vor Ausfällung der Ammoniakgruppe in der salzsauren Lösung der Substanz auf *Eisen*. Der Nachweis von *Chrom* und *Aluminium*, die gemeinsam mit dem Ferriphosphat ausgefällt werden, wird durch die Anwesenheit des Phosphats nicht gestört.

a) Nachweis von Eisen.

α) Prüfung mit Kaliumferrocyanid. Eine Probe der nach Abschnitt 1 b (S. 28) mit Salpetersäure oxydierten Lösung der Substanz wird mit Kaliumferrocyanidlösung versetzt. Eine blaue Fällung von *Berlinerblau* zeigt *Eisen* an.

β) Prüfung mit Ammoniumrhodanid. Eine zweite Probe versetzt man mit Ammoniumrhodanidlösung. Eine Rotfärbung, hervorgerufen durch *Ferrirhodanid*, zeigt *Eisen* an.

Bemerkung.

Bezüglich der Bewertung einer positiven Reaktion auf Eisen im Falle der Anwesenheit von Ferrocyanid oder Ferricyanid in der Substanz vgl. Abschnitt a, Bemerkung (S. 30).

b) Fällung der Ammoniakgruppe, einschließlich des Phosphats.

Die verbliebene Hauptmenge der Lösung wird – falls erforderlich – mit festem Ammoniumchlorid¹⁾ und dann mit einer nicht zu großen Menge (5–10 Tropfen) Ferrichloridlösung versetzt. Darauf gibt man vorsichtig Ammoniak hinzu, bis Lackmuspapier eben gebläut wird. Sollte der hierbei ausfallende Niederschlag nicht bräunlich, sondern hell gefärbt sein, so säuert man mit wenig Salzsäure wieder an²⁾ (Lackmuspapier), fügt nochmals Ferrichloridlösung hinzu und macht wieder mit Ammoniak schwach alkalisch. Dies ist so oft zu wiederholen, bis der ausfallende Niederschlag deutlich braun gefärbt ist. Man erhitzt dann zum Sieden, filtriert und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus. Die Fällung enthält die Gesamtmenge an *Eisen, Chrom, Aluminium* und *Phosphat* sowie die in Abschnitt a (S. 29) benannten Begleitstoffe.

Das Filtrat (ohne die Waschwässer) wird zur Untersuchung auf die Bestandteile der Ammoniumsulfidgruppe nach Abschnitt 3 (S. 35) weiterbehandelt.

Störungen.

1. **Chrom** [Bildung von löslichen komplexen Verbindungen, die in das Filtrat gelangen (selten)]. – Bezüglich der Erkennung und Beseitigung der Störung wird auf Störung 2 (S. 36) verwiesen.

2. Nur bei Gesamtanalysen: **Borat, Fluorid, Silicofluorid, Silicat**. Vgl. Abschnitt A, Störung 2 (S. 29).

c) Abscheidung des Eisens und Prüfung auf Begleitstoffe in der Ferrihydroxydfällung.

Der nach Abschnitt b (oben) erhaltene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und nach Abschnitt a (S. 29) mit *reiner* Natronlauge und Wasserstoffperoxyd behandelt. Der Niederschlag, welcher das gesamte zugefügte und in der Substanz vorliegende *Eisen* enthält und als Begleitstoffe auch *Mangan, Kobalt, Nickel* (in geringer Menge auch *Erdalkalien*) aufweisen kann, wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und auf *Mangan, Kobalt* und *Nickel* geprüft.

¹⁾ Ein zu großer *Überschuß an Ammoniumchlorid* kann bei der späteren Untersuchung auf Erdalkalicarbonat lösend wirken und ist daher zu vermeiden. In vielen Fällen genügt die beim ammoniakalisch Machen der sauren Lösung entstehende Menge Ammoniumchlorid schon an sich, um Magnesium in Lösung zu halten. Eine gesonderte Zugabe von Ammoniumchlorid ist dann nicht erforderlich.

²⁾ Hierbei ist es nicht erforderlich, daß der ausgefallene Niederschlag wieder vollkommen in Lösung geht.

- α) **Nachweis von Mangan.** Ausführung nach Abschnitt α (S. 30).
- β) **Nachweis von Kobalt.** Ausführung nach Abschnitt β (S. 30).
- γ) **Nachweis von Nickel.** Ausführung nach Abschnitt γ (S. 31).

Umfällung.

Ist eine genauere Berücksichtigung der Nebenbestandteile beabsichtigt, so wird der Niederschlag in der auf S. 31 beschriebenen Weise umgefällt. Die zweite Fällung, die dann nur noch aus Ferrihydroxyd besteht, wird vernachlässigt, während das Filtrat für sich gesondert nach Abschnitt 3 (unten) und I (S. 12) auf die Begleitstoffe Mangan, Zink, Kobalt, Nickel und Erdalkalien geprüft wird.

d) Nachweis von Chrom.

Das nach Abschnitt c (oben) erhaltene Filtrat von der Eisenhydroxydfällung enthält *Chromat* und *Aluminat* sowie die Gesamtmenge des *Phosphats*. Eine Gelbfärbung der Lösung zeigt *Chromat* an.

Identifizierung. Ausführung nach Abschnitt b (S. 31).

e) Nachweis von Aluminium.

Ausführung nach Abschnitt c (S. 32). Das anwesende Phosphat verursacht bei richtiger Ausführung keine Störung des Aluminiumnachweises.

3. Ammoniumsulfidgruppe.

Eine kleine Probe des nach Abschnitt A (S. 28) oder b (S. 34) erhaltenen Filtrats versetzt man mit farblosem oder *hellgelbem* Ammoniumsulfid und erwärmt gelinde. Tritt keine Fällung ein, so sind Metalle der Ammoniumsulfidgruppe nicht zugegen. In diesem Falle wird die Hauptmenge des Filtrates nach Abschnitt I (S. 12) weiterbehandelt, wobei eine erneute Zugabe von Ammoniumchlorid nicht nötig ist.

Ist dagegen eine Fällung eingetreten, so erwärmt man die Hauptmenge des Filtrates auf 70–90° C und versetzt sie sodann mit einem geringen Überschuß an farblosem oder *hellgelbem* Ammoniumsulfid. Hierauf filtriert man den Niederschlag, der schwarzes *Nickelsulfid*, schwarzes *Kobaltsulfid*, fleischfarbenes (manchmal auch grünlich-graues) *Mangansulfid* und weißes *Zinksulfid* enthalten kann, ab und wäscht ihn mit heißem Wasser gründlich aus.

Das Filtrat von der Ammoniumsulfidfällung wird mit Salzsäure angesäuert, wobei eine weißliche Trübung durch ausgeschiedenen *Schwefel* auftreten kann (*Abzug!*). Zur Klärung der Lösung versetzt man nötigenfalls mit Zellstoffbrei¹⁾ oder Filtrierpapierschnitzeln, kocht 5–10 Minuten und

¹⁾ Herzustellen, indem man ein Viertel einer *Filtrierstofftablette* in einem Reagenzglas mit Wasser kräftig durchschüttelt, bis die Tablette zu einer breiartigen Masse zerfallen ist.

filtriert. Das Filtrat, welches klar sein muß und keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr aufweisen darf, wird zur Untersuchung auf die Bestandteile der Alkali- und Erdalkaligruppe nach Abschnitt 1 (S. 12) weiterbehandelt, wobei eine erneute Zugabe von Ammoniumchlorid nicht nötig ist.

Störungen.

1. Nickel (Bildung von kolloidem Nickelsulfid, welches durch das Filter läuft und durch eine Braunfärbung des Filtrats in Erscheinung tritt). – Man säuert das braune Filtrat mit Essigsäure an und erhitzt zum Sieden. Der hierbei entstehende Niederschlag von Nickelsulfid wird gemeinsam mit der ursprünglichen Ammoniumsulfidfällung verarbeitet. Das Filtrat braucht, sofern es klar ist, nicht mehr mit Salzsäure und Zellstoffbrei bzw. Filtrierpapierschmitzeln behandelt zu werden. Es wird bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht und sodann nach Abschnitt 1 (S. 12) weiterbehandelt, wobei eine erneute Zugabe von Ammoniumchlorid nicht nötig ist.

2. Chrom [Bildung von löslichen komplexen Verbindungen, die mit Ammoniak und Ammoniumsulfid keine Fällung geben und in das Filtrat von der Ammoniumsulfidgruppe gelangen (selten); erkennbar an der violetten oder dunkelgrünen Färbung des Filtrates]. – Man dampft das gefärbte Filtrat zur Trockene ein, glüht gelinde, löst wieder in verdünnter Salzsäure und behandelt die erhaltene Lösung neuerdings nach Abschnitt A (S. 28) mit Ammoniumchlorid und Ammoniak. Der entstandene Niederschlag von Chromhydroxyd wird, falls nach Abschnitt b (S. 31) oder d (S. 35) kein Chrom nachgewiesen werden konnte, in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und das entstandene Chromit mit Wasserstoffperoxyd zu Chromat oxydiert. Letzteres wird nach Abschnitt b (S. 31) identifiziert.

Das Filtrat von der Chromhydroxydfällung wird mit Salzsäure angesäuert und zur Untersuchung auf die Bestandteile der Alkali- und Erdalkaligruppe nach Abschnitt 1 (S. 12) weiterbehandelt.

Behandlung der Sulfidfällung (NiS, CoS, MnS, ZnS).

Sofort zu untersuchen, da sonst die *Sulfide* durch den Luftsauerstoff zu *Sulfaten* oxydiert werden und dann teilweise wieder in Lösung gehen.

Der nach S: 35 erhaltene ausgewaschene Niederschlag wird nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagenzglas gespült und dann mit der Hälfte des Volumens verdünnter Salzsäure versetzt, so daß eine etwa 4% Salzsäure enthaltende Lösung entsteht. Man läßt 5 Minuten in der Kälte unter gelegentlichem Schütteln stehen, filtriert den nicht gelösten Anteil ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Der Rückstand enthält schwarzes *Nickelsulfid* und *Kobaltsulfid* sowie *elementaren Schwefel* und wird, wie folgt, verarbeitet.

Das Filtrat, welches *Mangan* und *Zink* enthält, wird nach Abschnitt B (S. 38) untersucht.

A. Untersuchung des Rückstandes (NiS, CoS).

Nur auszuführen, wenn der Rückstand schwarz oder dunkelgrau gefärbt ist. Anderenfalls ist *Kobalt* und *Nickel* nicht anwesend.

a) Nachweis von Kobalt.

α) *Phosphorsalzperle*. Etwas Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird an einem Magnesiastäbchen über der Sparflamme des Bunsenbrenners angeschmolzen und sodann bei voller Flamme so lange erhitzt, bis eine blasenlose Schmelze entsteht. Hierauf bringt man eine sehr geringe Menge des Rückstandes an das Magnesiastäbchen und erhitzt kräftig in der Oxydationsflamme des nicht leuchtenden Bunsenbrenners, bis die Schmelze völlig homogen geworden ist. Zeigt die Perle nach dem Erkalten eine blaue Färbung, so ist *Kobalt* anwesend. Ist nur Nickel zugegen, so ist die Oxydationsperle braun.

β) *Auflösung des Rückstandes*. Zur Ausführung der folgenden Reaktionen auf *Kobalt* und *Nickel* ist es notwendig, den Rückstand in Lösung zu bringen. Zu diesem Zweck übergießt man ihn am Filter mit einer Lösung von Kaliumchlorat in heißer verdünnter Salzsäure, die durch gelöstes *Chlor* gelbgrün gefärbt ist, und setzt die Behandlung unter „Hin- und Herfiltrieren“ so lange fort, bis alles Kobalt- und Nickelsulfid gelöst ist. Man dampft dann die Lösung zur Vertreibung des überschüssigen Chlors bis fast zur Trockene ein, verdünnt mit etwas Wasser, filtriert nötigenfalls von ausgeschiedenem Schwefel ab und verwendet das Filtrat zu folgenden Reaktionen.

γ) *Reaktion mit Ammoniumrhodanid*¹⁾. Ein Teil der nach Abschnitt β (oben) erhaltenen Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und mit so viel festem Ammoniumrhodanid versetzt, daß ein Teil ungelöst verbleibt. Hierauf wird die Lösung mit einem Gemisch von Äther und Amylalkohol geschüttelt. Eine Blaufärbung der ätherischen Schicht, hervorgerufen durch *Ammoniumkobaltorhodanid*, zeigt *Kobalt* an.

Störung.

Eisen (Spuren von *Ferriion* bedingen eine Rotfärbung, hervorgerufen durch *Ferrirhodanid*, welches ebenfalls in Amylalkohol-Äther löslich ist). – Ist die ätherische Schicht rot oder blaurot gefärbt, so versetzt man die Mischung nachträglich mit so viel festem, feingepulvertem *Seignettesalz*, daß die Rotfärbung verschwindet, wobei bisweilen gleichzeitig in der wäßrigen Schicht eine gelbliche Fällung eintritt. Nach kräftigem Schütteln tritt die Blaufärbung des *Ammoniumkobaltorhodanids* in Erscheinung.

δ) *Reaktion mit Kaliumchlorid und Natriumnitrit*¹⁾. Ein Teil der nach Abschnitt β erhaltenen Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumchlorid und

¹⁾ Probe γ und δ sind nur auszuführen, wenn bei Probe α kein eindeutig positives Ergebnis erhalten wurde.

Natriumnitrit in verdünnter Essigsäure versetzt. Eine gelbe kristalline Fällung von *Kaliumnatriumkobaltnitrit* zeigt *Kobalt* an.

b) Nachweis von Nickel.

Eine Probe der nach Abschnitt β (S. 37) erhaltenen Lösung wird mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim versetzt und sodann mit Ammoniak alkalisch gemacht. Ein voluminöser roter Niederschlag von *Nickeldimethylglyoxim* zeigt *Nickel* an. Mit Eisen- und Kobaltsalzen entsteht nur eine rote bzw. rötlich-braune Färbung, aber kein Niederschlag.

B. Untersuchung des Filtrates (*Mn, Zn*).

a) Nachweis von Mangan.

Die nach S. 36 erhaltene Lösung in etwa 4%iger Salzsäure wird durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit. Sodann versetzt man mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd, beides im Überschuß, und erwärmt einige Minuten zum Sieden. Eine dunkelbraune Fällung von *Mangandioxydhydrat* zeigt *Mangan* an. Der Niederschlag, der gelegentlich auch etwas *Nickel* und *Kobalt* enthalten kann, wird abfiltriert, gründlich ausgewaschen und, wie folgt, auf Mangan geprüft.

Das Filtrat wird nach Abschnitt b (unten) weiterbehandelt.

Identifizierung.

α) *Oxydationsschmelze*. An ein Magnesiastäbchen wird zunächst ein Gemisch von Kaliumnatriumcarbonat und Kaliumnitrat über der Sparflamme des Bunsenbrenners vorsichtig angeschmolzen. Hierauf bringt man eine sehr geringe Menge des Niederschlages an das Magnesiastäbchen und erhitzt kräftig in der Oxydationsflamme des nicht leuchtenden Bunsenbrenners, bis die Schmelze homogen geworden ist. Zeigt die Perle nach dem Erkalten eine grüne Färbung, hervorgerufen durch *Alkalimanganat*, so ist *Mangan* anwesend.

β) *Reaktion mit Bleidioxyd und Salpetersäure*. Eine Probe des Niederschlages wird mit 1–2 g Bleidioxyd und konz. Salpetersäure versetzt und 2 Minuten zum Sieden erhitzt (*Abzug!*). Hierauf verdünnt man mit Wasser und läßt absitzen. Eine violette Färbung der überstehenden Flüssigkeit, hervorgerufen durch *Permangansäure*, zeigt *Mangan* an.

Störung.

Gelegentlich enthält Bleidioxyd Spuren von Mangan, die einen Mangan-gehalt vortäuschen können. Man überzeuge sich durch einen Blindversuch davon, daß das verwendete Bleidioxyd manganfrei ist.

b) Nachweis von Zink.

Das nach Abschnitt a (oben) erhaltene Filtrat von der Manganfällung wird zur Entfernung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds stark eingedampft und, wie folgt, auf Zink geprüft.

α) *Fällung mit Schwefelwasserstoff.* Eine Probe der Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser¹⁾ versetzt. Ein weißer Niederschlag von *Zinksulfid* zeigt *Zink* an.

Identifizierung. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Filter zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Man verbringt einen Teil des Niederschlages (bei geringen Mengen den ganzen Niederschlag samt Filter) in einen Porzellantiegel und befeuchtet nacheinander mit wenig verdünnter Salpetersäure und stark verdünnter Kobaltnitratlösung (etwa 0,1%ig). Sodann wird stark geglüht. Eine grüne Färbung der Asche zeigt *Zink* an.

Störungen.

1. **Wasserstoffperoxyd** (bei ungenügendem Eindampfen des Filtrates können geringe Mengen Wasserstoffperoxyd zurückbleiben, welche eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu weißlich erscheinendem Schwefel bedingen; dadurch Vortäuschung von Zinksulfid). – Eine Schwefelabscheidung ist erkennbar an der feinen Verteilung und dem bläulichen Durchscheinen des Tageslichtes. Man setze gegebenenfalls das Eindampfen zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds längere Zeit fort.

2. **Überschuß von Kobaltnitrat** (Bildung von schwarzem Kobaltoxyd; dadurch Verdeckung der grünen Färbung). – Wiederholung der Reaktion mit weniger oder verdünnterer Kobaltnitratlösung.

β) *Reaktion mit Kaliumferrocyanid.* Eine Probe der Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Kaliumferrocyanidlösung versetzt. Ein weißer (häufig durch Verunreinigungen blaugrün erscheinender) Niederschlag von *Zinkferrocyanid* zeigt *Zink* an.

II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

Zur Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes stellt man sich eine größere Menge²⁾ desselben her, indem man 2–5 g Substanz zuerst einige Minuten mit verdünnter Salzsäure und dann ebenso lange mit konz. Salzsäure kocht (*Abzug!*). Man verdünnt

¹⁾ An Stelle der Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser kann auch gasförmiger Schwefelwasserstoff eingeleitet werden.

²⁾ Die nach Abschnitt 2 (S. 29) erhaltene Menge an unlöslichem Rückstand reicht meistens für seine Untersuchung nicht aus.

mit Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus¹⁾ (Filtrat und Waschwässer sind zu vernachlässigen).

Der unlösliche Rückstand kann folgende Stoffe enthalten:

<i>Berlinerblau</i> ²⁾	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	blau
<i>Bariumsulfat</i>	BaSO_4	weiß
<i>Strontiumsulfat</i>	SrSO_4	weiß
<i>Chromioxyd</i>	Cr_2O_3	grün
<i>Ferrioxyd</i>	Fe_2O_3	rotbraun
<i>Aluminiumoxyd</i>	Al_2O_3	weiß.

Man entfernt zunächst ohne vorhergehende Trocknung, wie nachfolgend angegeben, das *Berlinerblau* aus dem unlöslichen Rückstand, trocknet ihn dann und führt in 2 Teilproben des verbliebenen Restes die angegebenen Aufschlüsse durch.

Störung.

Ferrocyanid, Ferricyanid (*Aufspaltung des Komplexions beim Kochen mit Salzsäure; dadurch Ausfällung von Berlinerblau. Dies würde dazu führen, daß einerseits die Entfernung aus dem unlöslichen Rückstand, wie nachfolgend angegeben, durchgeführt werden muß sowie andererseits dazu, daß fälschlich Eisen als Kation gefunden wird.*) – Bei Anwesenheit von *Ferrocyanid* oder *Ferricyanid* (nachgewiesen im Sodaauszug) ist die Substanz vor der Behandlung mit heißer verdünnter und konz. Salzsäure zunächst mit kalter verdünnter Salzsäure auszulaugen und die entstehende Lösung durch Filtration oder Dekantieren abzutrennen, um das Ferro- bzw. Ferricyanid zu beseitigen, ohne daß eine Spaltung eintritt. Erst dann wird die Substanz, wie angegeben, mit heißer Salzsäure weiterbehandelt.

1. Entfernung und Nachweis von Berlinerblau.

Nur auszuführen, wenn der unlösliche Rückstand gefärbt ist und im Sodaauszug *Ferricyanid* oder *Ferrocyanid* nachgewiesen wurde.

Der nach S. 39 erhaltene unlösliche Rückstand wird kurze Zeit mit Sodalösung gekocht, abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat prüft man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zugabe von Ferrichloridlösung bzw. Ferrosulfatlösung auf *Ferrocyanid* und *Ferricyanid*, um sich zu überzeugen, ob tatsächlich ein komplexes Cyanid im unlöslichen Rückstand vorliegt.

Fällt eine dieser Reaktionen positiv aus, so kocht man den Filterrückstand nochmals mit neuer Sodalösung und prüft das zweite Filtrat wieder in gleicher Weise auf *Ferrocyanid* und *Ferricyanid*. Diese Behandlung ist so oft zu wiederholen, bis im Filtrat beide

¹⁾ Es empfiehlt sich zur Zeitersparnis, die Herstellung des unlöslichen Rückstandes, die im feuchten Zustand durchzuführende Entfernung des *Berlinerblaus* und die Trocknung des unlöslichen Rückstandes schon während der Untersuchung der salzsauren Lösung auf Kationen vorzunehmen.

²⁾ Es ist nur *Berlinerblau* (*Ferriferrocyanid*) angeführt, da nach neueren Untersuchungen *Turnbullsblau* hiermit wahrscheinlich identisch ist oder allmählich in *Berlinerblau* übergeht.

Reaktionen negativ ausfallen (in den meisten Fällen genügt eine zweimalige Behandlung).

Der gründlich ausgewaschene Filtrerrückstand, der neben sonstigen unlöslichen Stoffen durch die Behandlung mit Sodalösung gebildetes *Ferrihydroxyd* enthält, wird nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült, mit verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und prüft im Filtrat nach Abschnitt a (S. 29) mit Ammoniumrhodanid auf *Eisen*.

Bemerkung.

Enthält der unlösliche Rückstand Bariumsulfat oder Strontiumsulfat, so kann dieses beim Kochen mit Sodalösung teilweise in Barium- oder Strontiumcarbonat übergeführt werden, welches dann bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure in Lösung geht. Sind nur geringe Mengen unlöslicher Erdalkalisulfate zugegen, so kann die Überführung in Carbonat – besonders bei mehrmaliger Behandlung mit Sodalösung – quantitativ verlaufen und hierdurch Bariumsulfat und Strontiumsulfat dem Nachweis entgehen.

*Wurde bei der Untersuchung des Sodaauszuges Sulfat nachgewiesen und ist daher mit dieser Störung zu rechnen, so prüft man eine Probe des nach dem Kochen mit Sodalösung erhaltenen Filtrates durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Bariumchloridlösung auf Sulfat, um festzustellen, ob im Rückstand unlösliche Erdalkalisulfate vorliegen¹⁾. Ist dies der Fall, so ist die salzsaure Lösung des Filtrerrückstandes auch auf Barium und Strontium zu untersuchen: Man prüft zunächst einen Teil der Lösung mit Ammoniumrhodanid auf Eisen. Ist dieses nachgewiesen, so erwärmt man die Hauptmenge der Lösung mit überschüssigem Ammoniak, filtriert von dem ausgefallenen *Ferrihydroxyd* ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und weist darin nach Abschnitt a und b (S. 13) Barium und Strontium nach.*

2. Aufschlußverfahren.

Der nötigenfalls nach Abschnitt 1 (oben) vorbehandelte unlösliche Rückstand wird nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser nunmehr vom Filter abgehoben und getrocknet. Den getrockneten Rückstand teilt man in 2 Teile und führt folgende Aufschlüsse durch.

a) Sodaschmelze.

(Aufschluß von Bariumsulfat und Strontiumsulfat.)

Ausführung nach Abschnitt II (S. 17).

¹⁾ Bei Anwesenheit von unlöslichen Erdalkalisulfaten ist immer damit zu rechnen, daß in der durch Kochen mit Sodalösung hergestellten Lösung Sulfat nachweisbar ist. Ein negativer Ausfall der Reaktion auf Sulfat im Sodaauszug wie auch in der durch Kochen des unlöslichen Rückstandes an dieser Stelle erhaltenen Lösung ist daher für die *Abwesenheit von Bariumsulfat und Strontiumsulfat* beweisend.

Störung.

Berlinerblau (bei der Entfernung des Berlinerblaus aus dem unlöslichen Rückstand durch Kochen mit Sodalösung wird auch Bariumsulfat und Strontiumsulfat teilweise oder – bei Anwesenheit geringer Mengen – vollständig mit aufgeschlossen; es ist dann in der Sodaschmelze unter Umständen nicht mehr nachweisbar). – Vgl. Abschnitt I, Bemerkung (S. 41).

Bemerkung.

Steht nur wenig Rückstand zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die Sodaschmelze mit dem bei der Pyrosulfatschmelze ungelöst verbliebenen Rückstand, der noch die Gesamtmenge der unlöslichen Erdalkalisulfate enthält, auszuführen.

b) Pyrosulfatschmelze.

(Aufschluß von Chromoxyd, Ferrioxyd,
Aluminiumoxyd.)

Der unlösliche Rückstand wird mit der 5–10fachen Menge Kaliumpyrosulfat gründlich verrieben (Reibschale) und sodann in einem bedeckten Schmelztiegel (*ohne Tonesse*) unter allmählicher Steigerung der Temperatur mit der Flamme des Bunsenbrenners (*nicht Gebläse*) erhitzt, bis die Schmelze durchsichtig ist (etwa 10–15 Minuten) (*Abzug!*).

Man löst die Schmelze, die die *Sulfate des Chroms, Aluminiums und Eisens* enthält, nach dem Erkalten in heißem Wasser und filtriert nötigenfalls von dem ungelöst verbliebenen Rückstand, der aus *Erdalkalisulfaten* und etwa *nicht vollständig aufgeschlossenen Oxyden* bestehen kann, ab.

Das Filtrat wird in der Siedehitze mit Ammoniumchlorid und Ammoniak bis zur eben alkalischen Reaktion versetzt. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Die Fällung kann *Chrom, Eisen* und *Aluminium* als Hydroxyde enthalten und wird nach Abschnitt A (S. 28) weiterbehandelt.

Dritter Abschnitt.

Analysengang über die im ersten bis dritten Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe.

Der Analysengang über den dritten Abschnitt erstreckt sich auf den Nachweis folgender Ionen:

Kationen		Anionen	
Silber	Ag ⁺	Carbonat	CO ₃ ^{''}
Arsen	As ^{'''} (AsO ₃ ^{'''} , AsO ₄ ^{'''})	Peroxyd	O ₂ ^{''}
Antimon	Sb ^{'''} (SbO ₃ ^{''} , SbO ₄ ^{'''})	Phosphat	PO ₄ ^{'''}
Zinn	Sn ^{'''} (Sn ^{'''} , SnO ₂ ^{''} , SnO ₃ ^{''})	Acetat	CH ₃ COO [']
Quecksilber	Hg ^{''} (Hg ['])	Tartrat	C ₄ H ₄ O ₆ ^{''}
Blei	Pb ^{''} (Pb ^{'''})	Oxalat	(CCO) ₂ ^{''}
Wismut	Bi ^{'''}	Permanganat	MnO ₄ ^{''}
Kupfer	Cu ^{''} (Cu ['])	Chromat	CrO ₄ ^{''} , Cr ₂ O ₇ ^{''})
Cadmium	Cd ^{''}	Chlorid	Cl [']
Eisen	Fe ^{'''} (Fe ^{''})	Ferrocyanid	[Fe(CN) ₆] ^{'''}
Chrom	Cr ^{'''}	Ferricyanid	[Fe(CN) ₆] ^{'''}
Aluminium	Al ^{'''}	Nitrat	NO ₃ ^{''}
Kobalt	Co ^{''} (Co ^{'''})	Sulfat	SO ₄ ^{''}
Nickel	Ni ^{''} (Ni ^{'''})		
Mangan	Mn ^{''} (Mn ^{'''})		
Zink	Zn ^{''}		
Barium	Ba ^{''}		
Strontium	Sr ^{''}		
Calcium	Ca ^{''}		
Magnesium	Mg ^{''}		
Lithium	Li [']		
Kalium	K [']		
Natrium	Na [']		
Ammonium	NH ₄ ⁺		

A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz.

1. Trockenes Erhitzen.

Ausführung nach Abschnitt 1 (S. 8). Es können folgende Erscheinungen¹⁾ eintreten.

¹⁾ Vgl. S. 8, Anm. 1.

1. Bildung von Sublimaten.

Weißes Sublimat bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen, Quecksilberverbindungen (z. B. HgCl_2), Arsenverbindungen (z. B. As_2O_3), Antimonverbindungen (z. B. Sb_2O_3),
graues oder schwarzes Sublimat bei Anwesenheit von Arsen-, Antimon- und Quecksilberverbindungen.

2. Verfärbung der Substanz.

Gelbfärbung bei Anwesenheit von Bleiverbindungen (z. B. PbCO_3), Wismutverbindungen (z. B. BiONO_3),
Gelbfärbung in der Hitze (beim Erkalten *weiß*) bei Anwesenheit von Zinkverbindungen (z. B. ZnO), Antimonverbindungen (z. B. Sb_2O_4), Zinnverbindungen (z. B. SnO_2),
Rotbraunfärbung in der Hitze (beim Erkalten *gelblich* oder *gelb*) bei Anwesenheit von Bleioxyd, Wismutoxyd und Chromaten (z. B. K_2CrO_4),
Grünfärbung bei Anwesenheit von Chromverbindungen [z. B. CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$],
Schwarzfärbung bei Anwesenheit von Schwermetallsalzen [z. B. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4], Ferrocyanid, Ferricyanid, Permanganat,
Schwarzfärbung und Geruch nach brenzligen Dämpfen bei Anwesenheit von Acetat, Tartrat,
Schwarzfärbung in der Hitze (beim Erkalten *rotbraun*) bei Anwesenheit von Eisenverbindungen (z. B. Fe_2O_3).

3. Entwicklung von Gasen.

Geruch nach Ammoniak bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen [z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$], Ferrocyanid, Ferricyanid,
Geruch nach Essigsäure oder Aceton bei Anwesenheit von Acetat,
Geruch nach Schwefeltrioxyd bei Anwesenheit von sauren Sulfaten (z. B. KHSO_4),
Geruch nach Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von Sulfat [z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$],
Geruch nach Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von Chlorid (z. B. $\text{KCl} + \text{KHSO}_4$),
Geruch nach nitrosen Gasen bei Anwesenheit von Nitrat [z. B. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$],
Geruch nach Kakodyloxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenverbindungen (z. B. As_2O_3) und Acetat.

Bezüglich der **Auswertung der Reaktionen** vgl. Abschnitt I (S. 9).

2. Flammenfärbung.

Ausführung nach Abschnitt 2 (S. 9). Außer den auf S. 9 benannten Flammenfärbungen können noch folgende eintreten.

Grün bei Anwesenheit von Kupfer [z. B. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$],
Blau, später blaugrün bei Anwesenheit von Kupfer (z. B. CuCl_2),
Fahlblau (uncharakteristisch) bei Anwesenheit von Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber.

3. Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Ausführung nach Abschnitt 3 (S. 19).

4. Prüfung auf Carbonat.

Ausführung nach Abschnitt 3 (S. 9).

Störung.

Oxalat oder Tartrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von oxydierenden Stoffen. Vgl. Abschnitt 4 (S. 19).

5. Prüfung auf Peroxyd.

Ausführung nach Abschnitt 4 (S. 10).

Störungen.

1. Barium, Strontium. Vgl. Abschnitt 4 (S. 10).

2. Dunkel gefärbte Stoffe; katalytisch wirkende und andere Peroxyd zersetzende Stoffe. Vgl. Abschnitt 5 (S. 20).

6. Prüfung auf Phosphat.

Ausführung nach Abschnitt 6 (S. 20).

Störungen.

1. Ferrocyamid. Vgl. Abschnitt 6 (S. 20).

2. Arsenat (Ausfällung von gelbem Ammoniummolybdänarsenat). Ergibt sich bei der späteren Untersuchung der Schwefelwasserstoffgruppe, daß Arsen zugegen ist, so ist im Filtrat von der Schwefelwasserstoffgruppe nach Abschnitt b (S. 62) nochmals auf Phosphat zu prüfen.

3. Zinndioxyd, Metazinsäure (Stanniphosphat) [bei Anwesenheit der genannten Verbindungen kann Phosphat bei der Behandlung mit Salpetersäure unlöslich verbleiben und dadurch – wenn nur geringe Mengen Phosphat vorliegen – dem Nachweis entgehen (selten)]. – Ist mit dieser Störung zu rechnen, so prüft man nach Abschnitt c, Bemerkung (S. 67) im unlöslichen Rückstand auf Phosphat (bei Übungsanalysen im allgemeinen nicht erforderlich).

7. Prüfung auf Acetat.

Ausführung nach Abschnitt 5 (S. 10).

8. Prüfung auf Ammonium.

Ausführung nach Abschnitt 6 (S. 11).

Eine weitere Reaktion aus der Substanz (Prüfung auf Tartrat mit Kupfersulfat) ist im Zusammenhang mit den im Sodaauszug auszuführenden Prüfungen beschrieben (vgl. Abschnitt 1c, S. 47).

B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren.

Die Bereitung des Sodaauszuges erfolgt nach Abschnitt B (S. 11). Bezüglich der Färbungen des Sodaauszuges wird auf Abschnitt B (S. 21) verwiesen. Außer den angegebenen Färbungen kann eine

Blaufärbung des Sodaauszuges durch *komplexe Kupferverbindungen* hervorgerufen werden. Eine Störung tritt dadurch nicht ein.

Störungen.

Oxalat, Tartrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwermetallverbindungen (z. B. Eisen-, Chromsalze), **Permanganat, Chromat.** Vgl. Abschnitt B, Störungen (S. 21).

Bei der Untersuchung des Sodaauszuges können folgende Erscheinungen eintreten.

1. Abscheidung eines Niederschlages beim Erkalten und Stehenlassen des Sodaauszuges. Der Niederschlag kann hervorgerufen sein:

- a) durch *Hydroxyde* oder *basische Carbonate amphoterer Metalle* [z. B. $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$] (weiß). Man filtriert derartige Ausscheidungen vor der weiteren Untersuchung des Sodaauszuges ab;
- b) durch *Kupferferrocyanid* (braun) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Ferrocyanid. Man filtriert den Niederschlag ab und weist darin nötigenfalls nach Abschnitt 6, Störung 2 (S. 48) Ferrocyanid nach.

2. Abscheidung eines Niederschlages beim Ansäuern, der mit einem Überschuss von Säure wieder in Lösung geht. Der Niederschlag kann hervorgerufen sein:

- a) durch *Hydroxyde* oder *basische Carbonate amphoterer Metalle*, insbesondere *Zink, Aluminium, Zinn, Antimon, Blei* (letzteres nicht löslich in Schwefelsäure; vgl. Absatz 3a); sämtliche Niederschläge sind weiß. Da eine Störung dadurch nicht eintritt, brauchen die Niederschläge nicht abfiltriert zu werden;
- b) durch *Silbercarbonat* (weiß) oder (bei Verwendung von Salzsäure zum Ansäuern) *Silberchlorid*¹⁾ (weiß).

3. Abscheidung eines Niederschlages beim Ansäuern, der mit einem Überschuss von Säure nicht wieder in Lösung geht. Der Niederschlag kann hervorgerufen sein:

- a) durch *Bleisulfat* (weiß), wenn das Ansäuern durch Schwefelsäure erfolgt ist. Der Niederschlag wird vor der weiteren Untersuchung abfiltriert;
- b) durch *basisches Ferriacetat* (rotbraun), wenn das Ansäuern durch Essigsäure erfolgt ist. Der Niederschlag wird vor der weiteren Untersuchung abfiltriert;
- c) durch *Ferrocyanide* oder *Ferricyanide* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer, Silber, Zink oder Eisen einerseits und Ferrocyanid oder Ferricyanid andererseits. Man filtriert den Niederschlag ab und weist darin nötigenfalls nach Abschnitt 6 und 7, Störung 2 (S. 48) Ferrocyanid und Ferricyanid nach.

¹⁾ Unter den angewandten Bedingungen ist *Silberchlorid* in überschüssiger Salzsäure löslich.

1. Prüfung auf Tartrat.

a) *Reduktionsprobe.* Ausführung nach Abschnitt 1a (S. 22).

Störungen.

1. **Oxalat, Ferrocyanid.** Vgl. Abschnitt 1a (S. 22).

2. **Arsenit, Antimonit** (Entfärbung von Permanganat). – Da auf die genannten Ionen erst bei der Untersuchung der Kationen geprüft wird, ist mit der Störung immer zu rechnen. Ein positiver Ausfall der Reaktion ist daher nicht für Tartrat beweisend. Wird dagegen Permanganat nicht entfärbt, so ist Tartrat abwesend.

b) *Silberspiegelprobe*¹⁾. Ausführung nach Abschnitt 1b (S. 22).

Störungen.

1. **Chlorid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Chromat, Phosphat, Oxalat.** Vgl. Abschnitt 1b (S. 22).

2. **Arsen, Antimon, Zinn, Blei** (Ausscheidung von Niederschlägen mit Silbernitrat; hierdurch gelegentlich Verhinderung des Silberspiegels; in seltenen Fällen auch Vortäuschung von Tartrat durch Bildung eines Silberspiegels). – Der Ausfall der Reaktion ist bei Anwesenheit der genannten störenden Ionen nicht als strenger Beweis für die An- oder Abwesenheit von Tartrat anzusehen.

c) *Kupfersulfatprobe*¹⁾ (in der Substanz auszuführen). Ausführung nach Abschnitt 1c (S. 23).

Störungen.

1. **Ammoniumverbindungen.** Vgl. Abschnitt 1c (S. 23).

2. **Färbende Bestandteile,** insbesondere Chromat. Vgl. Abschnitt 1c (S. 23).

3. **Arsenit** (Bildung von Kupferarsenit, das in Natronlauge mit grünblauer Farbe löslich ist). – Zur Beseitigung der Störung stellt man eine Lösung der Substanz in starker Salzsäure her, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Mit dem getrockneten Rückstand führt man dann die Reaktion, wie angegeben, aus.

2. Prüfung auf Oxalat.

Ausführung nach Abschnitt 2 (S. 23).

3. Prüfung auf Permanganat.

Ausführung nach Abschnitt 3 (S. 24).

4. Prüfung auf Chromat.

Ausführung nach Abschnitt 4 (S. 24).

¹⁾ Probe b und c sind nur auszuführen, wenn bei Probe a kein eindeutig negatives Ergebnis erhalten wurde.

5. Prüfung auf Chlorid.

Ausführung nach Abschnitt 1 (S. 11).

Störungen.

1. Ferrocyanid, Ferricyanid, Chromat, Oxalat. Vgl. Abschnitt 5 (S. 25).

2. Silber (Bildung von Silberchlorid, welches bei der Herstellung des Sodauszuges nicht oder nur in Spuren unter Bildung von Natriumchlorid zersetzt wird. Chlorid ist daher bei Anwesenheit von überschüssigem Silber im Sodauszug nicht nachweisbar). – Hat die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes nach Abschnitt b (S. 65) die Anwesenheit von Silber ergeben und ist gleichzeitig die Prüfung auf Chlorid im Sodauszug negativ ausgefallen, so besteht die Möglichkeit, daß trotzdem Chlorid zugegen ist.

Man löst in diesem Fall etwas Substanz in heißer verdünnter Salpetersäure. Verbleibt hierbei kein unlöslicher Rückstand, so ist Chlorid abwesend. Anderenfalls wird filtriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und der Rückstand nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült. Sodann versetzt man mit der gleichen Menge Zinkstaub¹⁾ und verdünnter Schwefelsäure, erhitzt einige Minuten zum Sieden und filtriert von dem unlöslich verbliebenen Rückstand, der metallisches Silber enthält, ab. Das Filtrat, welches das ursprünglich an Silber gebundene Chlorid als Salzsäure enthält, prüft man nach Zugabe von verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat auf Chlorid.

6. Prüfung auf Ferrocyanid.

Ausführung nach Abschnitt 6 (S. 25).

Störungen.

1. Permanganat, Chromat. Vgl. Abschnitt 6 (S. 25).

2. Eisen, Zink, Silber, Kupfer (Bildung von unlöslichen Ferrocyaniden beim Ansäuern des Sodauszuges; bei Anwesenheit nur geringer Mengen Ferrocyanid kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch dem Nachweis entgehen). – Bestehen Anzeichen für die genannte Störung (Ausfällung eines im Überschuß unlöslichen Niederschlages beim Ansäuern des Sodauszuges und gleichzeitig negativer Ausfall der Reaktion auf Ferricyanid), so prüft man die mit Säure entstehende Fällung nach Abschnitt 6, Störung 2 (S. 25) gesondert auf Ferrocyanid.

7. Prüfung auf Ferricyanid.

Ausführung nach Abschnitt 7 (S. 25).

Störungen.

1. Ferrocyanid. Vgl. Abschnitt 7 (S. 25).

2. Eisen, Zink, Silber, Kupfer (Bildung von unlöslichen Ferricyaniden beim Ansäuern des Sodauszuges; bei Anwesenheit nur geringer Mengen Ferricyanid kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch

¹⁾ Der zu verwendende Zinkstaub muß frei von Chlorid sein. Man prüfe die salpetersaure Lösung des Zinkstaubes mit Silbernitrat auf Chlorid.

dem Nachweis entgehen). – Bestehen Anzeichen für die genannte Störung, so prüft man die mit Säure entstehende Fällung gesondert auf Ferricyanid. Man verfährt zu diesem Zweck, wie in Abschnitt 6, Störung 2 (S. 25) für Ferrocyanid angegeben, prüft aber nach der Behandlung mit Soda-lösung das Filtrat mit Ferrosulfat-lösung auf Ferricyanid.

8. Prüfung auf Nitrat.

Ausführung nach Abschnitt 2 (S. 12).

Störungen.

1. Ferrocyanid, Ferricyanid, Chromat. Vgl. Abschnitt 8 (S. 26).

2. Silber (Reduktion zu graubraunem elementarem Silber durch das bei der Reaktion verwendete Ferrosulfat, dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit des durch Nitrat hervorgerufenen braunen Ringes). – Zur Vermeidung der Störung fällt man das Silber im schwefelsauren Sodaauszug mit verdünnter Salzsäure aus und prüft im Filtrat auf Nitrat.

9. Prüfung auf Sulfat.

Ausführung nach Abschnitt 3 (S. 12).

C. Prüfung auf Metalle (Kationen).

Auflösung der Substanz¹⁾.

Etwa 0,5 g Substanz werden in einem Reagensglas mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und einige Minuten bis fast zum Sieden erwärmt. Ist hierbei ein unlöslicher Rückstand verblieben, so läßt man ihn absitzen und dekantiert dann die überstehende Flüssigkeit, ohne den Rückstand aufzuwirbeln, durch ein Filter. Das Filtrat wird in einem Reagensglas aufgefangen und einstweilen beiseite gestellt. – Der Rückstand wird sodann nochmals mit einigen Kubikzentimetern Königswasser (3 Teile konz. Salzsäure + 1 Teil konz. Salpetersäure) versetzt und unter wiederholtem Erwärmen und Umschütteln etwa 10 Minuten stehen gelassen. Hierauf wird die Mischung nochmals kurze Zeit zum Sieden erhitzt, verdünnt und von dem verbliebenen Rückstand unter Verwendung des bei der ersten Filtration benützten Filters abfiltriert. Das Filtrat wird nunmehr bis fast zur Trockene eingedampft und sodann nochmals mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure abgeraucht, wobei zu vermeiden ist, daß die Lösung völlig eintrocknet. Der Abdampfdruck-

¹⁾ Die Anwesenheit von *Legierungen* und *Gesteinen* findet in dem vorliegenden Analysengang über den dritten Abschnitt noch keine Berücksichtigung. Diesem Umstand entspricht das angegebene Verfahren zur Auflösung der Substanz.

stand wird schließlich mit der mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Lösung vereinigt und gemeinsam untersucht.

Die *Untersuchung des unlöslichen Rückstandes* erfolgt nach Abschnitt II (S. 62). Hierfür empfiehlt es sich meist, eine größere Menge gesondert herzustellen. Der im vorliegenden Abschnitt bei der Auflösung der Substanz anfallende unlösliche Rückstand kann dann vernachlässigt werden.

Störung.

Ferrocyanid, Ferricyanid (*Aufspaltung des Komplexions beim Kochen mit Salzsäure; hierdurch Bildung von Berlinerblau, welches teilweise kolloid in Lösung verbleiben kann und durch seine Färbung bei der weiteren Untersuchung störend wirken würde*). – *Bei Anwesenheit von Ferrocyanid oder Ferricyanid (nachgewiesen im Sodaauszug) empfiehlt es sich, die Behandlung mit verdünnter Salzsäure nicht in der Hitze, sondern in der Kälte vorzunehmen, indem man die angegebene Substanzmenge einige Minuten mit 10 ccm kalter verdünnter Salzsäure digeriert, sodann dekantiert und den verbliebenen Rückstand, wie angegeben, mit Königswasser weiterbehandelt. Bei dieser Arbeitsweise wird eine Spaltung des Ferrocyanid- und Ferricyanid-Komplexes vermieden.*

I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz.

1. Schwefelwasserstoffgruppe.

A. Ausfällung mit Schwefelwasserstoff.

Die Ausfällung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe kann durch Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser oder durch Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff erfolgen. Das erstgenannte Verfahren ist – sofern Arsen und Cadmium abwesend sind – einfacher zu handhaben und führt rascher zum Ziel; es ist aber etwas weniger zuverlässig als die Fällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, die dafür den Nachteil einer größeren Umständlichkeit besitzt und meist mehr Zeit in Anspruch nimmt. In der Folge sind beide Verfahren nebeneinander beschrieben, so daß eine dem Zweck entsprechende Wahl getroffen werden kann.

Es wird sich im allgemeinen empfehlen, bei Übungsanalysen mit *Schwefelwasserstoffwasser* zu arbeiten, während in anderen Fällen unter Umständen die Fällung durch *Einleiten von Schwefelwasserstoff* vorzuziehen sein wird.

a) Ausfällung mit Schwefelwasserstoffwasser.

Die nach S. 49 (bei Gesamtanalysen nach S. 106) erhaltene salzsaure Lösung der Substanz, deren Volumen 10 ccm und deren Salzsäuregehalt etwa 12,5% beträgt, wird in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Fassungsvermögen¹⁾ zum Sieden erhitzt und in

¹⁾ An Stelle des Erlenmeyerkolbens kann die Ausfällung auch in einem großen Reagenzglas durchgeführt werden. Ist die Flüssigkeitsmenge im Laufe der Ausfällung zu groß geworden, so verteilt man die Lösung auf 2 Reagenzgläser.

Anteilen von etwa 10–15 ccm mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser¹⁾ (aus einem Meßzylinder zuzugeben) versetzt, wobei jedesmal kräftig geschüttelt und mitunter von neuem erwärmt wird²⁾. Sind etwa 50 ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, so läßt man absitzen oder filtriert eine kleine Probe der Mischung³⁾ und prüft durch weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser auf Vollständigkeit der Fällung. Das Ende der Fällung erkennt man an dem Ausbleiben einer Trübung bei weiterer Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser und an dem bestehenbleibenden starken Geruch nach Schwefelwasserstoff. Der Gesamtverbrauch an Schwefelwasserstoffwasser soll nicht über 120–140 ccm⁴⁾ betragen, da sonst die Gefahr besteht, daß der Gehalt an Salzsäure in der Lösung zu gering wird und dann Sulfide der Ammoniumsulfidgruppe mitausfallen⁵⁾. Ist nach Zugabe von 140 ccm Schwefelwasserstoffwasser die Abscheidung der Schwefelwasserstoffgruppe noch nicht vollständig, so beendet man die Ausfällung nach nochmaliger Erwärmung der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Der nach Beendigung der Fällung erhaltene *Niederschlag* wird sofort abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und nach Abschnitt B (S. 53) weiterbehandelt.

1) *Schwefelwasserstoffwasser* wird hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser. Es ist nur in luftfrei gefüllten Gefäßen längere Zeit haltbar. In offenen Gefäßen oder bei Anwesenheit eines Luftraumes in den mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllten Flaschen nimmt der Gehalt infolge Oxydation des Schwefelwasserstoffs rasch ab.

2) Es genügt, auf etwa 60–80° C zu erwärmen. Nach Zugabe der letzten Anteile von Schwefelwasserstoffwasser darf nicht mehr erwärmt werden, da sonst die Gefahr besteht, daß Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird und dann ein Teil der Fällung wieder in Lösung geht.

3) Die Probe wird nach Ausführung der Reaktion wieder mit der Hauptmenge vereinigt.

4) Bei Anwendung von 10 ccm *Ausgangslösung mit einem Salzsäuregehalt von 12,5%* beträgt der Gehalt der Lösung an Salzsäure nach Zugabe von 140 ccm Schwefelwasserstoffwasser 0,83%. Dieser Gehalt stellt die unterste Grenze dar, bis zu der gegangen werden darf.

5) Beim Vermischen der *Ausgangslösung*, deren Salzsäuregehalt 12,5% beträgt, mit steigenden Mengen Schwefelwasserstoffwasser nimmt der *Salzsäuregehalt* in der zu Ende erhaltenen Lösung in folgender Weise ab:

10 ccm Ausgangslösung +	50 ccm Schwefelwasserstoffwasser =	etwa 2,1% HCl
10 ccm Ausgangslösung +	75 ccm Schwefelwasserstoffwasser =	etwa 1,5% HCl
10 ccm Ausgangslösung +	100 ccm Schwefelwasserstoffwasser =	etwa 1,1% HCl
10 ccm Ausgangslösung +	115 ccm Schwefelwasserstoffwasser =	etwa 1,0% HCl
10 ccm Ausgangslösung +	120 ccm Schwefelwasserstoffwasser =	etwa 0,96% HCl
10 ccm Ausgangslösung +	140 ccm Schwefelwasserstoffwasser =	etwa 0,83% HCl

Das Filtrat enthält alle Kationen mit Ausnahme der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe und wird nach Abschnitt 2 (S. 61) [bei Gesamtanalysen nach Abschnitt 2 (S. 108)] weiterbehandelt.

Störung.

Arsen, Cadmium (Verzögerung der Ausfällung). – Die Störung wird daran erkannt, daß beim Eindampfen des Filtrats von der Schwefelwasserstoffgruppe eine nachträgliche Ausfällung von gelbem Arsensulfid bzw. Cadmiumsulfid eintritt. In diesem Fall dampft man die Lösung – unbeschadet der eintretenden Fällung – auf ein kleines Volumen (etwa 5 ccm) ein, versetzt nochmals mit etwa 60 ccm Schwefelwasserstoffwasser, erwärmt die Lösung und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Das Filtrat wird abermals eingedampft und so oft in der gleichen Weise behandelt, bis beim Eindampfen keine Trübung mehr entsteht (meist genügt 2–3malige Wiederholung).

Die Nachfällung des Arsensulfids bzw. Cadmiumsulfids kann vernachlässigt werden, da die Hauptmenge der beiden Elemente, die für den analytischen Nachweis völlig ausreicht, sich stets bei dem unmittelbar mit Schwefelwasserstoffwasser erhaltenen Hauptniederschlag befindet. Die vollständige Ausfällung des Arsens und Cadmiums ist aber notwendig, um Störungen bei der weiteren Untersuchung des Filtrats zu vermeiden.

Bemerkungen.

1. Bei Anwesenheit oxydierender Stoffe findet oft eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs unter Abscheidung von elementarem Schwefel statt. Hierdurch wird jedoch keine Störung bei der weiteren Untersuchung der Schwefelwasserstofffällung hervorgerufen. Besteht die Schwefelwasserstofffällung nur aus feinverteiltem gelblich-weißem Schwefel, so unterbleibt ihre weitere Untersuchung.

Bei Gesamtanalysen kann auch Sulfit eine ähnliche Abscheidung von elementarem Schwefel bedingen.

2. Tritt mit Schwefelwasserstoffwasser überhaupt keine Fällung ein, oder ist sie schon nach Zugabe der ersten Anteile beendet, so versetzt man gesondert eine kleine – nötigenfalls filtrierte – Probe der Lösung mit einem größeren Überschuß an Schwefelwasserstoffwasser, so daß die erhaltene Probe etwa 0,8–1% Salzsäure enthält, und beobachtet, ob jetzt eine Fällung stattfindet¹⁾. Ist dies der Fall, so wird die Gesamtmenge der Lösung in gleicher Weise behandelt. Tritt dagegen keine Fällung ein, so behandelt man die Lösung bzw. das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung nach Abschnitt 2 (S. 61) [bei Gesamtanalysen nach Abschnitt 2 (S. 108)] weiter.

b) Ausfällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Die nach S. 49 (bei Gesamtanalysen nach S. 106) erhaltene salzsäure Lösung der Substanz, deren Volumen 10 ccm und deren Salzsäuregehalt etwa 12,5% beträgt, wird mit 30 ccm Wasser versetzt, so daß eine etwa 3% Salzsäure enthaltende Lösung entsteht. Hierauf erwärmt man die erhaltene Lösung unbeschadet eines etwa entstandenen Niederschlages, der aus *basischen Salzen* bestehen kann, in einem Becherglas von 100 ccm Fassungsvermögen auf etwa

¹⁾ Manche Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe sind so säureempfindlich, daß sie erst bei starker Verdünnung ausfallen.

70–90° C. In die heiße Lösung wird sodann in mäßigem Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die zwischen dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit völlig klar geworden ist und der Niederschlag nach Unterbrechung des Einleitens sich rasch in groben Flocken zu Boden setzt. Hierauf verdünnt man, ohne zu filtrieren, mit heißem Wasser auf das doppelte Volumen und leitet dann nochmals in gleicher Weise Schwefelwasserstoff ein. Die Dauer des Einleitens beträgt insgesamt etwa 20–30 Minuten.

Der erhaltene *Niederschlag* wird abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und nach Abschnitt B weiterbehandelt.

Das Filtrat (ohne die Waschwässer) wird auf Vollständigkeit der Fällung geprüft, indem man eine Probe von etwa 10 ccm in einem Reagensglas¹⁾ nochmals mit 5–8 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und wiederum Schwefelwasserstoff einleitet. Hierbei darf keine Fällung oder Trübung mehr eintreten. Die Probe wird sodann wieder mit der Hauptmenge des Filtrates vereinigt.

Das Filtrat enthält alle Kationen mit Ausnahme der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe und wird nach Abschnitt 2 (S. 61) [bei Gesamtanalysen nach Abschnitt 2 (S. 108)] weiterbehandelt.

Störungen.

1. **Arsen, Cadmium** (*Verzögerung der Ausfällung*). – Liegen Anzeichen für das Auftreten dieser Störung vor (gelbe feinverteilte Fällung, die sich schwer zu Boden setzt), so ist das Einleiten zur völligen Abscheidung des Arsens und Cadmiums längere Zeit (bis 1 Stunde) fortzusetzen.

2. **Oxalsäure** (*Erschwerung der Ausfällung von Stannisulfid infolge Komplexbildung*).

Bemerkung.

Bei Anwesenheit oxydierender Stoffe findet oft eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs unter Abscheidung von elementarem Schwefel statt. Hierdurch wird jedoch keine Störung bei der weiteren Untersuchung der Schwefelwasserstofffällung hervorgerufen. Besteht die Schwefelwasserstofffällung nur aus feinverteiltem gelblich-weißem Schwefel, so unterbleibt ihre weitere Untersuchung.

Bei Gesamtanalysen kann auch Sulfit eine ähnliche Abscheidung von elementarem Schwefel bedingen.

B. Untersuchung der Schwefelwasserstofffällung.

Bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff können folgende Niederschläge entstehen:

<i>Arsentrisulfid</i>	As_2S_3	gelb,
<i>Arsenpentasulfid</i>	As_2S_5	gelb,
<i>Antimontrisulfid</i>	Sb_2S_3	orangefarben oder grauschwarz,
<i>Antimonpentasulfid</i>	Sb_2S_5	orangefarben,
<i>Stannosulfid</i>	SnS	braunschwarz,

¹⁾ Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff stellt man das Reagensglas in einen passenden Erlenmeyerkolben.

<i>Stannisulfid</i>	SnS ₂	gelb,
<i>Quecksilbersulfid</i>	HgS	schwarz,
<i>Quecksilbersulfchloride</i>	z. B. 2 HgS · HgCl ₂	weiß, gelb, orangefarben, braun; bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Queck- silbersulfid übergehend,
<i>Bleisulfid</i>	PbS	schwarz,
<i>Bleisulfchlorid</i>	PbS · PbCl ₂	orangefarben; bei weiterer Ein- wirkung von Schwefelwasserstoff in Bleisulfid übergehend,
<i>Wismutsulfid</i>	Bi ₂ S ₃	braun,
<i>Kupfersulfid</i>	CuS	grün-schwarz,
<i>Cadmiumsulfid</i>	CdS	gelb bis braun,
<i>Schwefel</i>	S	weißlich-gelb, manchmal bläulich durchscheinend.

Der in der einen oder anderen Weise mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird – falls genügende Mengen vorliegen – vom Filter abgehoben und in einem Reagensglas unter gelindem Erwärmen (etwa 50° C) einige Minuten mit *gelbem* Ammoniumsulfid¹⁾ behandelt. Hierbei wird der Niederschlag mit einem Glasstab zerdrückt und die Mischung häufig umgerührt. Der unlösliche Rückstand wird sodann abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und nach Abschnitt b (S. 57) untersucht. Das Filtrat, welches durch einen Überschuß an Ammoniumpolysulfid gelb gefärbt sein muß, wird, wie folgt, behandelt.

Liegen nur geringe Mengen Niederschlag vor, so digeriert man ihn unter „Hin- und Herfiltrieren“ am Filter gründlich mit Ammoniumsulfid.

a) Untersuchung des Filtrates [As, Sn, Sb, (Cu)].

Das Filtrat, welches *Arsen*, *Antimon* und *Zinn* als *Sulfosalze* sowie in geringer Menge *Kupfer* enthalten kann, wird mit der gleichen bis doppelten Menge Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure²⁾ schwach³⁾ angesäuert (*Abzug!*). Hierdurch werden *Arsen*, *Antimon*, *Zinn* und *Kupfer* als unlösliche *Sulfide* ausgefällt und gleichzeitig das überschüssige *Ammoniumpolysulfid* unter Abscheidung von *elementarem Schwefel* zersetzt.

Fällt an dieser Stelle nur Schwefel aus – erkennbar an der feinen Verteilung und weißlichen Farbe –, so sind *Arsen*, *Antimon* und *Zinn* nicht zugegen, und die weitere Untersuchung hierauf kann unterbleiben.

¹⁾ In *farblosem Ammoniumsulfid* ist *Stannosulfid* nicht löslich.

²⁾ Die Salzsäure ist aus einem Reagensglas, nicht aus der Vorratsflasche zuzugeben, da sonst eine Verunreinigung durch den entweichenden Schwefelwasserstoff unvermeidlich ist.

³⁾ Verwendet man zuviel Salzsäure, so besteht die Möglichkeit, daß das ausgefällte *Stannisulfid* wieder in Lösung geht.

Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen (Filtrat und Waschwässer sind zu vernachlässigen) und vom Filter abgehoben. Sodann versetzt man ihn im Reagensglas mit einigen Kubikzentimetern gesättigter Ammoniumcarbonatlösung, zerteilt ihn sorgfältig mit einem Glasstab und erwärmt einige Minuten gelinde (etwa 50°C). Hierbei geht *Arsensulfid* in Lösung, während *Antimon-*, *Zinn-* und *Kupfersulfid* unlöslich verbleiben. Man filtriert, wäscht gründlich aus und weist in der Lösung Arsen, im Rückstand Antimon und Zinn sowie Kupfer, wie folgt, nach.

α) Nachweis von Arsen.

Das vorstehend erhaltene Filtrat wird mit einigen Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Man überzeugt sich davon, daß eine Probe der Lösung beim Ansäuern keine Fällung mehr gibt. Die Lösung enthält dann alles Arsen als *Arsenat*. Man filtriert nötigenfalls von nicht gelöstem Schwefel ab und kocht die Lösung noch kurze Zeit zur Beseitigung der Hauptmenge des überschüssigen Wasserstoffperoxyds. Sodann säuert man mit Salzsäure an, fügt Magnesiumchloridlösung hinzu und versetzt schließlich in kleinen Anteilen mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Bei Anwesenheit von *Arsen* entsteht eine weiße krystalline Fällung von *Magnesiumammoniumarsenat*. Sind nur geringe Mengen zugegen, so tritt die Fällung erst allmählich ein.

Identifizierung.

1. *Krystallform*. Unter dem Mikroskop sind sargdeckelförmige oder sternförmige Krystalle erkennbar. In Zweifelsfällen ist umzukrystallisieren, indem man den abfiltrierten Niederschlag mit wenig verdünnter Salzsäure vom Filter löst, mit 1 Tropfen Magnesiumchloridlösung versetzt und wiederum, wie angegeben, mit Ammoniak fällt.

2. *Reaktion mit Ammoniummolybdat*¹⁾. Die mit Magnesiumchlorid und Ammoniak erhaltene Fällung wird abfiltriert, ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniummolybdatlösung versetzt und zum beginnenden Sieden erhitzt. Eine gelbe krystalline Fällung von *Ammoniummolybdänarsenat* zeigt Arsen an.

Störung.

Zinndioxyd, Metazinnsäure [bei Anwesenheit der genannten Verbindungen in der Substanz können Arsenverbindungen, insbesondere Arsenat, bei der Behandlung der Substanz mit verdünnter Salzsäure und Königswasser unlös-

¹⁾ Probe 2 ist nur auszuführen, wenn unter dem Mikroskop keine für Arsen charakteristischen Krystalle erkennbar sind.

lich verbleiben und dadurch – bei Anwesenheit nur geringer Mengen – dem Nachweis entgehen (selten)). – Ist mit dieser Störung zu rechnen, so prüft man nach Abschnitt c, Bemerkung (S. 67) [bei Gesamtanalysen nach Abschnitt c, Bemerkung (S. 120)] im unlöslichen Rückstand auf Arsen (bei Übungsanalysen im allgemeinen nicht erforderlich).

Behandlung des in Ammoniumcarbonat unlöslichen Rückstandes
[Sn, Sb, (Cu)].

Der in Ammoniumcarbonat unlösliche Rückstand, der Antimon- und Zinnsulfid enthalten kann, wird nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült und sodann nach Abgießen des überstehenden Wassers in heißer konz. Salzsäure gelöst (Abzug!). Man filtriert – nach Verdünnen mit Wasser – von dem nicht gelösten, meist kugelförmig zusammengeballten Schwefel ab, dampft das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und der Hauptmenge der Salzsäure auf etwa ein Viertel seines Volumens ein, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und gibt 1–2 Stücke metallisches Zink in die Lösung. Man läßt die Lösung nunmehr einige Stunden (am besten über Nacht) stehen, bis die Wasserstoffentwicklung nahezu beendet und die Salzsäure zum größten Teil verbraucht ist (Überschuß an Zink!). Hierauf nimmt man die Zinkstücke aus der Lösung, filtriert die abgeschiedenen Metalle Antimon, Zinn, und Kupfer ab, wäscht mit Wasser aus und spült dann die Metalle nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas. Nach Abgießen des überstehenden Wassers behandelt man dann den Niederschlag in der Kälte mit wenig konz. Salzsäure, um das metallische Zinn als Stannochlorid in Lösung zu bringen. Hierauf wird (nach Verdünnen) nochmals filtriert und das Filtrat, wie folgt, auf Zinn geprüft.

Der in konz. Salzsäure unlösliche Rückstand wird nach Abschnitt γ und δ (S. 57) auf Antimon und Kupfer untersucht.

β) Nachweis von Zinn.

Die, wie vorstehend beschrieben, erhaltene salzsaure Lösung wird mit Mercurichloridlösung versetzt. Ein weißer, bei Anwesenheit größerer Mengen Zinn allmählich grau werdender Niederschlag von Mercurchlorid bzw. metallischem Quecksilber zeigt Zinn an.

Bemerkung.

Bei der Behandlung der salzsauren Lösung mit metallischem Zink kann bisweilen auch etwas Zink in Form schwarzer Flocken auftreten, welches von den Abscheidungen von Antimon, Zinn und Kupfer äußerlich nicht unterschieden werden kann. Das abgelöste metallische Zink geht mit Salzsäure in Lösung. Es tritt aber bei der Prüfung auf Zinn mit Mercurichlorid nicht in Erscheinung.

γ) Nachweis von Antimon.

Der nach Abschnitt α (oben) erhaltene, in konz. Salzsäure unlösliche Rückstand von *metallischem Antimon*, der auch geringe Mengen von *Kupfer* enthalten kann, wird nach Durchstoßen des Filters mit wenigen Tropfen Wasser in ein Reagensglas gespült, mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt, so daß eine etwa 34% Salpetersäure enthaltende Lösung entsteht, und 1–2 Minuten gekocht. Bei Anwesenheit von *Antimon* entsteht entweder sofort oder beim Erkalten ein weißer Niederschlag von *Antimonsäure*, während das etwa vorliegende *Kupfer* in Lösung geht. Man filtriert ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und identifiziert das Antimon, wie nachfolgend beschrieben.

Das Filtrat wird nach Abschnitt δ (unten) auf *Kupfer* geprüft.

Identifizierung. Die auf dem Filter befindliche Fällung von *Antimonsäure* wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Ein orangefarbener Niederschlag von *Antimonsulfid* zeigt *Antimon* an.

An Stelle der Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser kann auch gasförmiger Schwefelwasserstoff in die auf das doppelte Volumen verdünnte Lösung eingeleitet werden.

δ) Nachweis von Kupfer.

Bei Anwesenheit von Kupfer enthält die nach Abschnitt γ (oben) erhaltene salpetersaure Lösung meist geringe Mengen Kupfer, da Kupfersulfid in Ammoniumsulfid etwas löslich ist. Trotzdem das Kupfer im Analysengang eigentlich an anderer Stelle nachzuweisen ist, muß auch hier auf Kupfer geprüft werden, da unter Umständen alles Kupfer mit Ammoniumsulfid in Lösung gehen kann und daher sonst dem Nachweis entgehen würde.

Zu diesem Zweck wird die salpetersaure Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Eine Blaufärbung, hervorgerufen durch *Kupfertetramminion*, zeigt *Kupfer* an.

b) Untersuchung des Rückstandes (HgS, PbS, CuS, Bi₂S₃, CdS).

Der nach S. 54 erhaltene, in Ammoniumsulfid unlösliche Rückstand wird nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült und mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt, so daß die entstehende Lösung etwa 34% Salpetersäure enthält. Die Mischung wird sodann einige Minuten bis fast zum Sieden erwärmt. Ist die Menge des Niederschlags nur gering, so kann derselbe auch direkt vom Filter gelöst werden, indem man mehrmals mit heißer Salpetersäure (1:1) „hin- und herfiltriert“. Der verbliebene Rückstand, der *Quecksilbersulfid* enthält und stets durch *Schwefel*

verunreinigt ist, wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und, wie folgt, auf *Quecksilber* geprüft.

Das Filtrat wird nach Abschnitt β (unten) weiterbehandelt.

α) Nachweis von *Quecksilber*.

Der abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand wird mit einer Lösung von Kaliumchlorat in heißer verdünnter Salzsäure, die durch gelöstes *Chlor* gelbgrün gefärbt ist, vom Filter gelöst. Man dampft dann die Lösung zur Vertreibung des überschüssigen Chlors stark ein, verdünnt mit etwas Wasser und fügt Zinnchlorürlösung zu. Eine weiße Fällung von *Mercurchlorid*, die sich allmählich unter Bildung von *metallischem Quecksilber* grau färbt, zeigt *Quecksilber* an.

Störung.

Zinnchlorür wird bei längerem Stehen leicht durch den *Luftsauerstoff* zu *Zinnchlorid oxydiert*, welches keine reduzierenden Eigenschaften besitzt und daher wirkungslos ist. Man prüfe bei negativem Ausfall der Reaktion die *Zinnchlorürlösung* durch Zugabe von *Quecksilberchloridlösung* und verdünnter *Salzsäure* auf *Stannoion*.

β) Nachweis von *Blei*.

Das oben erhaltene Filtrat, welches die *Nitrate* von *Blei*, *Kupfer*, *Wismut* und *Cadmium* enthält, wird mit etwa 2 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt und in einer Abdampfschale oder einem Reagenzglas bis zum Auftreten weißer *Schwefelsäurenebel* eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Ein weißer krystalliner Niederschlag von *Bleisulfat* zeigt *Blei* an.

Identifizierung. Der Niederschlag wird abfiltriert, gründlich ausgewaschen und mit *Natronlauge* vom Filter gelöst. Die Lösung wird mit *Ammoniumsulfid* versetzt. Eine schwarze Fällung von *Bleisulfid* zeigt *Blei* an.

Störungen.

1. Bei ungenügendem *Abrauchen* mit *Schwefelsäure* ist die Fällung des *Bleis* unvollständig. Der in Lösung verbleibende Anteil kann dann bei der weiteren Untersuchung, insbesondere beim Nachweis des *Cadmiums*, *Störungen* verursachen. Man achte aus diesem Grunde besonders darauf, daß das *Abrauchen* nicht vorzeitig abgebrochen wird und daß die zu Ende erhaltene Lösung die *Viscosität* der konz. *Schwefelsäure* besitzt. Im Zweifelsfall setze man, um sicher zu gehen, das *Eindampfen* entsprechend lange – jedoch nicht bis zur *Trockene* – fort.

2. *Wismut* (*Ausfällung* von weißem *Wismutsulfat* beim *Abrauchen* mit *Schwefelsäure*; dadurch *Vortäuschung* von *Bleisulfat*). – *Wismutsulfat* löst sich zum Unterschied von *Bleisulfat* nicht in *Natronlauge* und tritt daher bei der *Identifizierung* nicht in Erscheinung. – Verbleibt bei der *Behandlung* mit *Natronlauge* ein weißer unlöslicher Rückstand, so ist dieser nach dem Aus-

waschen in verdünnter Salzsäure zu lösen und mit dem schwefelsauren Filtrat vor der Bleisulfatfällung zu vereinigen, da sonst Wismut dem Nachweis entgehen kann.

γ) Nachweis von Kupfer.

Das nach Abschnitt β (oben) erhaltene schwefelsaure Filtrat von der Bleisulfatfällung wird ammoniakalisch gemacht. Eine Blaufärbung der Lösung, hervorgerufen durch *Kupfertetramminsulfat*, zeigt *Kupfer* an.

δ) Nachweis von Wismut.

Entstand bei Zugabe des *Ammoniaks* nach Abschnitt γ (oben) eine weiße amorphe Fällung, so deutet dies auf *Wismut* hin. Die Fällung ist bei Anwesenheit von *Kupfer* bisweilen schwer zu erkennen.

Identifizierung. Der Niederschlag wird – nach gelindem Erwärmen – abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Mit der Lösung führe man folgende Reaktionen aus.

1. *Überführung in basisches Wismutchlorid.* Einen Teil der Lösung gieße man in eine größere Menge Wasser, die sich in einem Becherglas von 250 ccm Fassungsvermögen befindet. Eine milchähnliche weiße Trübung von *basischem Wismutchlorid*, die sich von der Eingußstelle ausgehend allmählich in Form von Wolken ausbreitet, zeigt *Wismut* an.

2. *Reaktion mit Natriumstannit*¹⁾. Man versetze etwas *Zinnchlorürlösung* mit so viel *Natronlauge*, daß der zuerst entstehende Niederschlag von *Stannohydroxyd* wieder in Lösung geht und ein neuer Zusatz von *Natronlauge* keine Fällung mehr hervorruft. Zu der so erhaltenen *Natriumstannitlösung* fügt man die zu prüfende salzsaure Lösung hinzu, nachdem man sie durch Zugabe von *Natronlauge* abgestumpft hat. Bei Anwesenheit von *Wismut* entsteht ein schwarzer Niederschlag von *metallischem Wismut* (in der Kälte auszuführen, da sonst metallisches Zinn ausfallen kann).

Störung.

Ältere Lösungen von Zinnchlorür, die infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff unwirksam geworden sind, geben die Reaktion nicht. Man prüfe bei negativem Ausfall der Reaktion die Zinnchlorürlösung durch Zugabe von Quecksilberchloridlösung und verdünnter Salzsäure auf Stannoion.

¹⁾ Probe 2 ist nur auszuführen, wenn bei Probe 1 kein eindeutig positives oder eindeutig negatives Ergebnis erhalten wurde.

ε) Nachweis von Cadmium.

Das nach Abschnitt δ (oben) erhaltene ammoniakalische Filtrat von der Wismutfällung wird, falls es durch *Kupfertetramminulfat* blau gefärbt ist, in kleinen Anteilen mit so viel festem Kaliumcyanid versetzt, daß vollständige Entfärbung eintritt. Hierauf wird die entfärbte Lösung oder, falls Kupfer abwesend ist, die nach Abschnitt γ und δ (S. 59) erhaltene farblose Lösung *ohne anzusäuern* mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt oder Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein gelber bis hellbrauner Niederschlag von *Cadmiumsulfid* zeigt *Cadmium* an.

Identifizierung.

α) *Lötrohrprobe*. Ein Teil des Cadmiumsulfidniederschlages wird mit etwas pulverisierter Soda gemischt und die Mischung vor dem Lötrohr auf Kohle erhitzt. Ein brauner, manchmal *farbig schillernder Oxydbeschlag* zeigt *Cadmium* an.

β) *Reaktion mit Ammoniummercurirhodanid*. Ein Teil des Niederschlages wird am Objektträger in verdünnter Salzsäure gelöst. Der entstehende Tropfen wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure aufgenommen. Nach dem Erkalten versetzt man mit einem Tropfen Ammoniummercurirhodanidlösung. Bei Anwesenheit von *Cadmium* sind unter dem Mikroskop große, farblose Einzelkrystalle von *Cadmiummercurirhodanid* erkennbar, welche vielfach eine Kante als breite dunkle Fläche erscheinen lassen.

Vorsicht: Kaliumcyanid ist sehr giftig! Man gieße die Lösung nach Beendigung der Reaktion in den Ausguß unter dem Abzug und spüle mit Wasser nach.

Störung.

Blei (Spuren von Blei, die infolge ungenügenden Abrauchens mit Schwefelsäure in Lösung verblieben sein können, fallen gemeinsam mit Cadmiumsulfid als Bleisulfid aus; die Farbe des Cadmiumsulfids ist dann nicht mehr deutlich erkennbar). – Ist der Cadmiumsulfidniederschlag dunkel (dunkelbraun bis schwarz) gefärbt, so filtriert man, wäscht mit Wasser aus, spült den Niederschlag nach Durchstoßen des Filters mit wenig Wasser in ein Reagensglas und kocht sodann 1–2 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure. Hierdurch wird das Bleisulfid in unlösliches Bleisulfat übergeführt; während Cadmiumsulfid in Lösung geht. Man filtriert und weist im Filtrat Cadmium durch Zugabe eines mehrfachen Volumens Schwefelwasserstoffwasser oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das auf das 5fache Volumen verdünnte Filtrat nach. Die Anwesenheit von Cadmium ist nunmehr an der gelben bis hellbraunen Farbe des Niederschlages erkennbar.

2. Vorbereitung des Filtrates der Schwefelwasserstofffällung für die weitere Untersuchung.

a) Entfernung störender Säuren.

Enthält die Substanz *Oxalat*, *Tartrat*, *Ferrocyanid* oder *Ferricyanid* (nachgewiesen im Sodaauszug), so müssen diese Ionen vor Ausfällung der Ammoniakgruppe entfernt werden, da sonst Störungen bei der weiteren Untersuchung eintreten würden¹⁾.

Zu diesem Zweck wird das nach Abschnitt a (S. 50) oder Abschnitt b (S. 52) erhaltene Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung in einer Abdampfschale zur Trockene eingedampft (*Abzug!*) und – nach Verbringung in einen Schmelztiegel – ohne Bedeckung über der Flamme des Bunsenbrenners etwa 5 bis 10 Minuten gelinde geglüht (*Abzug!*).

Der erhaltene Glührückstand wird nach dem Erkalten in Salzsäure gelöst, indem man ihn zunächst einige Minuten mit verdünnter Salzsäure kocht, die Lösung nach dem Absetzen durch ein kleines aschefreies Filter dekantiert und den unlöslich verbliebenen Rest, der vorwiegend aus *Kohlenstoff* besteht, sodann nochmals einige Minuten mit heißer konz. Salzsäure behandelt. Man filtriert nunmehr nach dem Verdünnen durch das gleiche Filter²⁾ und dampft die mit konz. Salzsäure hergestellte Lösung zur Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure stark ein. Beide Lösungen werden sodann vereinigt und zur Untersuchung auf die Bestandteile der Ammoniak-, Ammoniumsulfid-, Erdalkali- und Alkaligruppe nach Abschnitt b (S. 62) oder – falls *Phosphat* nicht zugegen sein kann – nach Abschnitt 1b (S. 28) weiterbehandelt³⁾.

Störung.

Durch zu starkes Glühen können Chrom-, Aluminium- und Eisenoxyd säureunlöslich werden und dadurch der Untersuchung entgehen. Bei richtiger Arbeit ist dies jedoch nicht oder nur in so geringem Ausmaß der Fall, daß die Hauptmenge Chrom, Aluminium und Eisen mit Sicherheit in der salzsäuren Lösung nachgewiesen werden kann. Im Zweifelsfall überzeugt man sich davon, daß der säureunlösliche Anteil des Glührückstandes nur aus Kohlenstoff besteht, indem man das gründlich ausgewaschene Filter in einem Schmelz-

¹⁾ Eine Entfernung vor Ausfällung der Schwefelwasserstoffgruppe ist nicht erforderlich, da bei der Ausfällung mit Schwefelwasserstoff durch die genannten Ionen keine Störungen hervorgerufen werden. Infolge der Flüchtigkeit mancher Bestandteile der Schwefelwasserstoffgruppe wäre eine vorhergehende Entfernung der störenden Säuren durch Glühen auch nicht zugänglich.

²⁾ Der im Filter befindliche Rückstand ist üblicherweise zu vernachlässigen. Vgl. jedoch die nachfolgend beschriebene Störung.

³⁾ Eine gesonderte Behandlung zur Reduktion des Chromats ist hier nicht mehr erforderlich, da dieses bereits durch Schwefelwasserstoff zu *Chromisalz* reduziert wurde.

tiegel trocknet, sodann verascht und stark glüht. Ist ausschließlich Kohlenstoff zugegen, so bleiben nur Spuren von weißer Filterasche zurück, während anderenfalls grünes Chromoxyd, rotbraunes Ferrioxyd oder weißes Aluminiumoxyd als Glührückstand verbleiben.

Sind die oben genannten störenden Säuren nicht zugegen, so unterbleibt das Glühen. Man dampft dann das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung nur so weit ein, als zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist, und führt die Weiterbehandlung zur Untersuchung auf die Bestandteile der Ammoniak-, Ammoniumsulfid-, Erdalkali- und Alkaligruppe nach Abschnitt b (unten) oder – falls *Phosphat* nicht zugegen sein kann – nach Abschnitt 1b (S. 28) durch¹).

b) Prüfung auf Phosphat.

Wurde bei der Untersuchung der Schwefelwasserstoffgruppe nach Abschnitt α (S. 55) *Arsen* nachgewiesen, so darf ein positiver Ausfall der Reaktion mit Ammoniummolybdat nach Abschnitt 6 (S. 45) nicht als beweisend für die Anwesenheit von *Phosphat* angesehen werden, da auch *Arsenat* eine gleichartige Fällung gibt.

Um festzustellen, ob neben *Arsenat* auch *Phosphat* vorliegt, ist in diesem Fall noch die nach Abschnitt a (oben) vorbehandelte arsenfreie Lösung auf *Phosphat* zu prüfen.

Zu diesem Zweck wird eine kleine Probe der Lösung zur Entfernung der Hauptmenge Salzsäure in einem Reagensglas bis fast zur Trockene eingedampft. Man versetzt sodann mit verdünnter Salpetersäure und prüft nach Abschnitt 6 (S. 20) mit Ammoniummolybdat auf *Phosphat*.

Verläuft die Reaktion an dieser Stelle negativ, so war eine positive Reaktion bei der Prüfung auf *Phosphat* nach Abschnitt 6 (S. 45) ausschließlich durch *Arsenat* bedingt.

Der Rest der salzsauren Lösung wird nach Abschnitt 1b (S. 28) zur Untersuchung auf die Bestandteile der Ammoniak-, Ammoniumsulfid-, Erdalkali- und Alkaligruppe weiterbehandelt.

II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

Zur Untersuchung des in Salzsäure und Königswasser unlöslichen Rückstandes stellt man sich eine größere Menge²⁾ desselben her, indem man 2–5 g Substanz zuerst einige Minuten mit verdünnter Salzsäure und dann ebensolange mit Königswasser kocht

¹⁾ Vgl. S. 61, Anm. 3.

²⁾ Die nach S. 49 erhaltene Menge an unlöslichem Rückstand reicht meistens für seine Untersuchung nicht aus.

(Abzug!). Man verdünnt mit Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus¹⁾ (Filtrat und Waschwässer sind zu vernachlässigen).

Der unlösliche Rückstand kann folgende Stoffe enthalten:

<i>Berlinerblau</i>	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	blau,
<i>Kupferferrocyanid</i>	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	braun,
<i>Silberchlorid</i>	AgCl	weiß,
<i>Bleisulfat</i>	PbSO_4	weiß,
<i>Bariumsulfat</i>	BaSO_4	weiß,
<i>Strontiumsulfat</i>	SrSO_4	weiß,
<i>Chromoxyd</i>	Cr_2O_3	grün,
<i>Ferrioxyd</i>	Fe_2O_3	rötbraun,
<i>Aluminiumoxyd</i>	Al_2O_3	weiß,
<i>Zinndioxyd</i>	SnO_2	gelblich-weiß,
<i>Antimonoxyde</i>	z. B. Sb_2O_5	gelblich-weiß.

Die genannten Stoffe lassen sich in 2 Gruppen einteilen, von denen die eine Gruppe solche Stoffe umfaßt, die durch geeignete Lösungsmittel in Lösung gebracht werden können, während die Bestandteile der zweiten Gruppe durch Schmelzen mit Aufschlußmitteln der Untersuchung zugänglich gemacht werden müssen.

Man entfernt zunächst ohne vorhergehende Trocknung alle in Lösungsmitteln löslichen Stoffe, indem man den gesamten Rückstand aufeinanderfolgend mit den angegebenen Flüssigkeiten behandelt. Sodann trocknet man den Rückstand und führt mit Teilproben des verbliebenen Restes die angegebenen Aufschlüsse durch.

Die Behandlung des unlöslichen Rückstandes ist im wesentlichen auf die Ermittlung der Kationen gerichtet, da die noch im Rückstand vorhandenen Anionen meist schon im Sodaauszug nachgewiesen worden sind²⁾.

Störung.

Ferrocyanid, Ferricyanid. Vgl. Abschnitt II, Störung (S. 40).

1. Behandlung mit Lösungsmitteln.

a) Entfernung und Nachweis von Berlinerblau und Kupferferrocyanid.

Nur auszuführen, wenn der unlösliche Rückstand gefärbt ist und im Sodaauszug *Ferricyanid* oder *Ferrocyanid* nachgewiesen wurde.

Der nach S. 62 (bei Gesamtanalysen nach S. 112) erhaltene unlösliche Rückstand wird kurze Zeit mit Sodalösung gekocht, abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat prüft man

¹⁾ Es empfiehlt sich zur Zeitersparnis, die Herstellung, die im feuchten Zustand durchzuführenden Operationen und die Trocknung des unlöslichen Rückstandes schon während der Untersuchung der salzsauren Lösung auf Kationen vorzunehmen.

²⁾ Eine Ausnahme bildet *Chlorid* in Silberchlorid, welches im Sodaauszug meist nicht nachgewiesen werden kann.

nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zugabe von Ferrichloridlösung bzw. Ferrosulfatlösung auf *Ferrocyanid* und *Ferricyanid*, um sich zu überzeugen, ob tatsächlich ein komplexes Cyanid im unlöslichen Rückstand vorliegt.

Fällt eine dieser Reaktionen positiv aus, so kocht man den Filterrückstand nochmals mit neuer Sodalösung und prüft das zweite Filtrat wieder in gleicher Weise auf *Ferrocyanid* und *Ferricyanid*. Diese Behandlung ist so oft zu wiederholen, bis im Filtrat beide Reaktionen negativ ausfallen (in den meisten Fällen genügt eine zweimalige Behandlung).

Der gründlich ausgewaschene Filterrückstand, der neben sonstigen unlöslichen Stoffen durch die Behandlung mit Sodalösung gebildetes *Ferrihydroxyd* und *basisches Kupfercarbonat* enthalten kann, wird nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült, mit verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt, um alles Ferrihydroxyd und basisches Kupfercarbonat in Lösung zu bringen. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und prüft im Filtrat nach Abschnitt a, Identifizierung (S. 29) mit Ammoniumrhodanid auf Eisen und nach Abschnitt γ (S. 59) durch ammoniakalisch Machen auf Kupfer. Liegt gleichzeitig Eisen und Kupfer vor, so filtriert man nötigenfalls die ammoniakalische Lösung, um die durch Kupfer hervorgerufene Blaufärbung des Filtrats erkennen zu können.

Bemerkung.

Enthält der unlösliche Rückstand Bariumsulfat, Strontiumsulfat oder Bleisulfat, so kann dieses beim Kochen mit Sodalösung teilweise in Barium-, Strontium- oder Bleicarbonat übergeführt werden, welches dann bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure in Lösung geht. Sind nur geringe Mengen der genannten Sulfate zugegen, so kann die Überführung in Carbonat – besonders bei mehrmaliger Behandlung mit Sodalösung – quantitativ verlaufen und hierdurch Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Bleisulfat dem Nachweis entgehen.

Wurde bei der Untersuchung des Sodaauszuges Sulfat nachgewiesen und ist daher mit dieser Störung zu rechnen, so prüft man eine Probe des nach dem Kochen mit Sodalösung erhaltenen Filtrats durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Bariumchloridlösung auf Sulfat, um festzustellen, ob im Rückstand unlösliche Sulfate vorliegen. Ist dies der Fall, so ist die salzsaure Lösung des Filterrückstandes auch auf Barium, Strontium und Blei zu untersuchen: Man überzeugt sich zunächst durch Vorversuche, ob Blei oder Kupfer einerseits und Eisen andererseits zugegen sind, indem man eine Probe der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, eine zweite Probe mit Ammoniumrhodanidlösung versetzt. Gegebenenfalls wird sodann in der Hauptmenge der salzsauren Lösung Blei und Kupfer durch Schwefelwasserstoff und Eisen durch Ammoniak ausgefällt und das Filtrat nach Abschnitt a und b (S. 13) auf Barium und Strontium geprüft. Der Nachweis von Blei und Kupfer in der mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Fällung erfolgt nach Abschnitt β und γ (S. 58 und 59).

b) Entfernung und Nachweis von Silberchlorid.

Ist der unlösliche Rückstand weiß, so benetzt man einen kleinen Teil desselben zunächst mit Ammoniumsulfid. Tritt hierbei keine Schwarzfärbung ein, so ist *Silberchlorid* und *Bleisulfat* abwesend¹⁾ und die Prüfung darauf kann unterbleiben. Anderenfalls verfährt man wie folgt.

Der nach Abschnitt a (oben) von komplexen Cyaniden befreite Rückstand, oder bei deren Abwesenheit der nach S. 62 erhaltene unlösliche Rückstand direkt wird in der Kälte einige Minuten mit 25%igem Ammoniak digeriert und die Mischung sodann filtriert.

Im Filtrat prüft man durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure auf Silber. Eine weiße Fällung von *Silberchlorid* zeigt *Silber* an.

Fällt die Reaktion positiv aus, so wiederholt man die Behandlung des Rückstandes in gleicher Weise so oft, bis alles Silberchlorid entfernt ist.

Bemerkung.

Bei Anwesenheit von Silber kann Chlorid dem Nachweis im Sodaauszug entgehen. Ist Silber nachgewiesen und wurde bei der Untersuchung des Sodaauszuges kein Chlorid gefunden, so prüfe man nach Abschnitt 5, Störung 2 (S. 48) auf Chlorid.

c) Entfernung und Nachweis von Bleisulfat.

Nur auszuführen, wenn bei der Prüfung mit Ammoniumsulfid nach Abschnitt b (oben) eine Schwarzfärbung des Rückstandes eingetreten ist.

Der nötigenfalls nach Abschnitt a und b (oben) vorbehandelte unlösliche Rückstand wird unter gelindem Erwärmen mit einer gesättigten Lösung von Seignettesalz in Ammoniak digeriert und die erhaltene Mischung sodann filtriert.

Im Filtrat prüft man auf Blei, indem man einen Teil mit Ammoniumsulfid, einen zweiten Teil mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Eine schwarze, bei Anwesenheit geringer Mengen von Blei braun erscheinende Fällung von *Bleisulfid* bzw. eine weiße Fällung von *Bleisulfat* zeigt *Blei* an.

Fällt die Reaktion positiv aus, so wiederholt man die Behandlung des Rückstandes in gleicher Weise so oft, bis alles Blei entfernt ist.

Störung.

Berlinerblau, Kupferferrocyanid (bei der Entfernung von *Berlinerblau* und *Kupferferrocyanid* aus dem unlöslichen Rückstand durch Kochen mit Sodalösung wird auch *Bleisulfat* teilweise oder – bei Anwesenheit geringer Men-

¹⁾ Die Reaktion ist nur dann beweisend, wenn bei der Herstellung des unlöslichen Rückstandes und der Entfernung der komplexen Cyanide nach Abschnitt a (oben) *sehr gründlich ausgewaschen* wurde.

gen – vollständig mit aufgeschlossen; es ist dann in der mit Seignettesalz und Ammoniak erhaltenen Lösung gegebenenfalls nicht mehr nachweisbar). – Vgl. Abschnitt a, Bemerkung (S. 64).

2. Aufschlußverfahren.

Der nötigenfalls nach Abschnitt I (oben) vorbehandelte unlösliche Rückstand wird nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser nunmehr vom Filter abgehoben und getrocknet. Den getrockneten Rückstand teilt man in 3 Teile und führt folgende Aufschlüsse durch.

a) Sodaschmelze.

(Aufschluß von Bariumsulfat und Strontiumsulfat.)

Ausführung nach Abschnitt II (S. 17).

Störung.

Berlinerblau, Kupferferrocyanid (bei der Entfernung unlöslicher Ferrocyanide aus dem unlöslichen Rückstand durch Kochen mit Sodalösung wird auch Bariumsulfat und Strontiumsulfat teilweise oder – bei Anwesenheit geringer Mengen – vollständig mit aufgeschlossen; es ist dann in der Sodaschmelze unter Umständen nicht mehr nachweisbar). – Vgl. Abschnitt a, Bemerkung (S. 64).

Bemerkungen.

1. Steht nur wenig Rückstand zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die Sodaschmelze mit dem bei der Pyrosulfatschmelze ungelöst verbliebenen Rückstand, der noch die Gesamtmenge der unlöslichen Erdalkalisulfate enthält, auszuführen.

2. Durch die Sodaschmelze werden auch Oxyde (z. B. Zinndioxyd, Antimonpentoxyd, Aluminiumoxyd) in geringer Menge aufgeschlossen. Von ihnen geht ein Teil beim Auslaugen mit Wasser in Lösung, während der Rest der aufgeschlossenen Oxyde mit den Erdalkalicarbonaten im Rückstand verbleibt und sich erst – gemeinsam mit den Erdalkalien – in Essigsäure auflöst. Eine Störung wird hierdurch bei der Untersuchung der essigsäuren Lösung auf Barium und Strontium jedoch im allgemeinen nicht hervorgerufen.

b) Pyrosulfatschmelze.

(Aufschluß von Chromioxyd, Ferrioxyd, Aluminiumoxyd.)

Ausführung nach Abschnitt b (S. 42).

c) Soda-Schwefelschmelze.

(Aufschluß von Zinndioxyd und Antimonoxyden.)

Die aufzuschließende Probe des unlöslichen Rückstandes wird mit etwa 4 Teilen Kaliumnatriumcarbonat und 2 Teilen Schwefel gründlich verrieben (Reibschale). Hierauf wird die Mischung in einem

bedeckten Schmelztiegel zuerst gelinde (nur bis zum Sintern) erhitzt und dann etwa 15 Minuten über der Flamme eines Bunsenbrenners (ohne *Tonesse!*) stärker geglüht, bis der überschüssige Schwefel vollkommen abdestilliert oder verbrannt ist (*Abzug!*).

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaut, indem man den Tiegel samt Inhalt schrägliegend in einem kleinen Becherglas mit einer nicht zu großen Menge Wasser längere Zeit erwärmt. Man filtriert von dem ungelöst verbliebenen Rückstand ab und säuert das Filtrat, welches *Alkalisulfostannat* und *Alkalisulfoantimonat* enthält, zur Ausfällung der Sulfide mit verdünnter Salzsäure an (*Abzug!*). Der entstandene Niederschlag wird schließlich nach S. 56 weiterbehandelt und nach Abschnitt β und γ (S. 56 und 57) auf *Zinn* und *Antimon* untersucht.

Störung.

Eisen (*Bildung von kolloidem Eisensulfid bei Anwesenheit von Ferrioxyd im unlöslichen Rückstand; letzteres wird bei der Soda-Schwefelschmelze meist zu einem geringen Teil mit aufgeschlossen*). – Ist die wäßrige Lösung nach der Filtration trübe oder schmutzigrün gefärbt, so kocht man sie entweder mit Kaliumchlorid oder mit Zellstoffbrei (aus $\frac{1}{4}$ Filtrierstofftablette herzustellen) und filtriert nochmals. Das Filtrat soll nach dieser Behandlung klar und gelb gefärbt sein.

Bemerkung.

Zinndioxyd kann neben geringfügigen Einschlüssen anderer Metalloxyde auch Arsenat und Phosphat enthalten. Liegt viel Zinndioxyd (*Metazinn-säure*) und wenig Arsenat oder Phosphat vor, so kann es vorkommen, daß Phosphat und Arsen hierdurch dem Nachweis entgehen. Ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen, so prüft man in der Soda-Schwefelschmelze auch auf die genannten Ionen.

Zu diesem Zweck verfährt man, wie oben angegeben, mit dem Unterschied, daß der mit verdünnter Salzsäure erhaltene Sulfidniederschlag auch auf Arsen geprüft wird [Behandlung nach Abschnitt a (S. 54)] und daß ferner das salzsaure Filtrat von dem Sulfidniederschlag nach Vertreiben der Hauptmenge Salzsäure und Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure nach Abschnitt 6 (S. 20) auf Phosphat geprüft wird (bei Übungsanalysen ist die Berücksichtigung dieser Störung im allgemeinen nicht erforderlich).

Vierter Abschnitt.

Analysengang über sämtliche in der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelten Stoffe (sog. „Gesamtanalysengang“).

Der Analysengang über den vierten Abschnitt erstreckt sich auf den Nachweis folgender Bestandteile:

Kationen		Anionen	
Silber	Ag ⁺	Fluorid	F ⁻ (SiF ₆ ²⁻)
Arsen	As ³⁺ (AsO ₃ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻)	Carbonat	CO ₃ ²⁻
Antimon	Sb ³⁺ (SbO ₃ ³⁻ , SbO ₄ ³⁻)	Peroxyd	O ₂ ²⁻
Zinn	Sn ²⁺ (Sn ⁴⁺ , SnO ₂ ²⁻ , SnO ₃ ²⁻)	Phosphat	PO ₄ ³⁻
Quecksilber	Hg ²⁺ (Hg ⁺)	Acetat	CH ₃ COO ⁻
Blei	Pb ²⁺ (Pb ⁴⁺)	Borat	BO ₃ ³⁻ (BO ₂ ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻)
Wismut	Bi ³⁺	Silicat	SiO ₃ ²⁻ (SiO ₄ ⁴⁻ u.a., SiF ₆ ²⁻)
Kupfer	Cu ²⁺ (Cu ⁺)	Sulfid	S ²⁻ (S ₂ ²⁻ u. a.)
Cadmium	Cd ²⁺	Hypochlorit	ClO ⁻
Eisen	Fe ²⁺ (Fe ³⁺)	Tartrat	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻
Chrom	Cr ³⁺	Oxalat	(COO ⁻) ₂ ²⁻
Aluminium	Al ³⁺	Permanganat	MnO ₄ ⁻
Kobalt	Co ²⁺ (Co ³⁺)	Chromat	CrO ₄ ²⁻ (Cr ₂ O ₇ ²⁻)
Nickel	Ni ²⁺ (Ni ³⁺)	Ferrocyanid	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
Mangan	Mn ²⁺ (Mn ³⁺)	Ferricyanid	[Fe(CN) ₆] ³⁻
Zink	Zn ²⁺	Cyanid	CN ⁻
Barium	Ba ²⁺	Rhodanid	SCN ⁻
Strontium	Sr ²⁺	Jodid	J ⁻
Calcium	Ca ²⁺	Bromid	Br ⁻
Magnesium	Mg ²⁺	Chlorid	Cl ⁻
Lithium	Li ⁺	Chlorat	ClO ₃ ⁻
Kalium	K ⁺	Perchlorat	ClO ₄ ⁻
Natrium	Na ⁺	Sulfit	SO ₃ ²⁻
Ammonium	NH ₄ ⁺	Thiosulfat	S ₂ O ₃ ²⁻
		Sulfat	SO ₄ ²⁻
		Nitrit	NO ₂ ⁻
		Nitrat	NO ₃ ⁻

Stoffe im elementaren Zustand.

Schwefel	S
Phosphor	P
Kohlenstoff	C.

A. Vorprüfung und Reaktionen aus der Substanz.

Die *Vorprüfung* hat den Zweck, allgemeine Hinweise auf die An- oder Abwesenheit mancher Stoffe zu geben. Die Ergebnisse der Vorprüfung bedürfen daher der weiteren Bestätigung im Gang der Analyse.

Neben der Vorprüfung werden in diesem Abschnitt ferner auch solche *Reaktionen* beschrieben, die in *Einzelproben der Substanz ausgeführt werden müssen* und dem Nachweis solcher Anionen und Kationen dienen, auf die im eigentlichen Analysengang nicht geprüft werden kann.

1. Trockenes Erhitzen.

Etwas Substanz wird im Reagensglas bei waagerechter Haltung vorsichtig erhitzt. Es können folgende Erscheinungen¹⁾ eintreten.

1. Bildung von Sublimaten.

Weißes Sublimat bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen, Quecksilberverbindungen (z. B. HgCl_2), Arsenverbindungen (z. B. As_2O_3), Antimonverbindungen (z. B. Sb_2O_3),

gelbes Sublimat bei Anwesenheit von elementarem Schwefel, Thio-sulfat, Rhodanid, Sulfid (z. B. Na_2S_5), Arsensulfiden, Quecksilberjodid,

gelbrotes Sublimat und Geruch nach Phosphor bei Anwesenheit von elementarem Phosphor (gleichzeitig *fahle Flamme* und *weißlich-gelber Rauch*),

rotbraunes Sublimat bei Anwesenheit von Antimonsulfiden,

grau oder schwarzes Sublimat bei Anwesenheit von Arsen-, Antimon- und Quecksilberverbindungen, Jodiden, elementarem Jod.

2. Verfärbung der Substanz.

Gelbfärbung bei Anwesenheit von Bleiverbindungen (z. B. PbCO_3), Wismutverbindungen (z. B. BiONO_3),

Gelbfärbung in der Hitze (beim Erkalten *weiß*) bei Anwesenheit von Zinkverbindungen (z. B. ZnO), Antimonverbindungen (z. B. Sb_2O_4), Zinnverbindungen (z. B. SnO_2),

braungefärbte Schmelze bei Anwesenheit von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, *Rotbraunfärbung in der Hitze* (beim Erkalten *gelblich* oder *gelb*) bei Anwesen-

¹⁾ Neben den angeführten Erscheinungen, die für die genannten Stoffe kennzeichnend sind, können auch andere Vorgänge stattfinden, wie z. B. Entwicklung von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Wasserdampf, die analytisch jedoch nicht ohne weiteres ausgewertet werden können. Eine Beschreibung derartiger Erscheinungen ist daher an dieser Stelle und auch bei Vorprobe 3 (S. 71) grundsätzlich unterblieben.

- heit von Bleioxyd, Wismutoxyd, Cadmiumsulfid, Chromaten (z. B. K_2CrO_4),
Grünfärbung bei Anwesenheit von Chromverbindungen [z. B. CrO_3 , $(NH_4)_2CrO_4$],
Schwarzfärbung bei Anwesenheit von Schwermetallsalzen [z. B. $Co(NO_3)_2$, $CuSO_4$], Antimontrisulfid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Permanganat,
Schwarzfärbung und Geruch nach brenzlichen Dämpfen bei Anwesenheit von Acetat, Tartrat,
Schwarzfärbung in der Hitze (beim Erkalten *rotbraun*) bei Anwesenheit von Eisenverbindungen (z. B. Fe_2O_3).

3. Entwicklung von Gasen.

- Geruch nach Ammoniak* bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen [z. B. $(NH_4)_2CO_3$, $NaNH_4HPO_4$], Ferrocyanid, Ferricyanid,
Geruch nach Essigsäure oder Aceton bei Anwesenheit von Acetat,
Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat,
Geruch nach Schwefeltrioxyd bei Anwesenheit von sauren Sulfaten (z. B. $KHSO_4$),
Geruch nach Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von Sulfat [z. B. $(NH_4)_2SO_4$], sauren Sulfiten (z. B. $NaHSO_3$),
Geruch nach Siliciumtetrafluorid bei Anwesenheit von Silicofluorid,
Geruch nach Fluorwasserstoff bei Anwesenheit von sauren Fluoriden,
Geruch nach Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von Chlorid (z. B. $FeCl_3$, $MgCl_2$, $KCl + KHSO_4$),
Geruch nach Chlor bei Anwesenheit von Chlorid (z. B. $KCl +$ oxydierende Stoffe) (selten),
Geruch nach Brom und gelbbraune Dämpfe bei Anwesenheit von Bromid (z. B. $KBr +$ oxydierende Stoffe),
Geruch nach Jod und violette Dämpfe bei Anwesenheit von Jodid (z. B. $KJ +$ oxydierende Stoffe),
Geruch nach nitrosen Gasen und braune Dämpfe bei Anwesenheit von Nitrit, Nitrat [z. B. $Co(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$],
Geruch nach Blausäure bei Anwesenheit von Cyanid,
knoblauchähnlicher Geruch bei Anwesenheit von elementarem Phosphor, Arsenverbindungen (z. B. $As_2O_3 +$ reduzierende Stoffe),
Geruch nach Kakodyloxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenverbindungen (z. B. As_2O_3) und Acetat.

Bezüglich der **Auswertung der Reaktionen** ist bei der vorliegenden Prüfung sowie bei Vorprobe 3 (S. 71) zu beachten, daß das Auftreten der genannten Erscheinungen für die Anwesenheit der angegebenen Stoffe beweisend ist. Jedoch ist eine weitere Bestätigung des Befundes durch eine an späterer Stelle angegebene spezifische Reaktion notwendig. – Tritt dagegen eine Erscheinung nicht auf, so darf nicht auf die Abwesenheit des betreffenden Stoffes, der die Erscheinung an sich zu verursachen vermag, geschlossen werden, da viele der genannten Erscheinungen nur unter geeigneten Umständen eintreten können, nicht aber eintreten müssen.

2. Flammenfärbung.

An einem Magnesiastäbchen wird etwas Substanz seitlich in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners gebracht. Man beobachtet die Flammenfärbung vor einem dunklen Hintergrund und benetzt nach Verringerung der Farbintensität mit verdünnter Salzsäure (Uhrglas). Es können folgende Flammenfärbungen auftreten:

Gelb, lange anhaltend bei Anwesenheit von Natrium,
blauviolett (neben der Natriumflamme durch ein Kobaltglas erkennbar) bei Anwesenheit von Kalium,
ziegelrot bei Anwesenheit von Calcium,
karmिनrot bei Anwesenheit von Strontium und Lithium,
hellgrün bei Anwesenheit von Barium,
grün bei Anwesenheit von Kupfer [z.B. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$], Borsäure, Borat,
blau, später blaugrün bei Anwesenheit von Kupfer (z. B. CuCl_2),
fahlblau (uncharakteristisch) bei Anwesenheit von Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber.

In Mischungen mit Natriumsalzen überwiegt meist die *Natriumflamme*, so daß andere Flammenfärbungen verdeckt werden können. Die Flammenfärbung dient an dieser Stelle nur als Vorprobe. Man hüte sich, Bestandteile lediglich auf Grund der Flammenfärbung anzugeben.

3. Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure, zugleich Prüfung auf Fluorid.

Etwas Substanz wird im Reagensglas mit konz. Schwefelsäure übergossen und nach Beendigung der Gasentwicklung oder bei deren Ausbleiben sofort erhitzt.

Bei Anwesenheit von *Fluorid* entstehen charakteristische große Gasblasen von *Fluorwasserstoff*, welche an der Glaswandung langsam öltropfenartig in die Höhe steigen. Die über der Flüssigkeit befindliche Glaswandung erweist sich dann beim Umschütteln als schwer benetzbar.

Störung.

Borsäure (größere Mengen von Borsäure verhindern die Entwicklung der charakteristischen Gasblasen).

Bemerkungen.

1. *Silicofluoride* reagieren in gleicher Weise mit konz. Schwefelsäure. Eine Entscheidung darüber, ob *Fluorid* oder *Silicofluorid* vorliegt, ist bei Übungsanalysen nicht erforderlich.

2. Ist mit der Anwesenheit von *Chlorat* zu rechnen, so darf die Reaktion nicht ausgeführt werden. Um in diesem Fall *Fluorid* nachzuweisen, versetzt man die Substanz mit *Essigsäure* und *Calciumchloridlösung* im Überschuß, erwärmt zum Sieden, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus.

Hierauf wird der Rückstand, der nunmehr frei von Chlorat ist und das Fluorid als Calciumfluorid enthält, vom Filter abgehoben, getrocknet und, wie angegeben, mit konz. Schwefelsäure auf Fluorid geprüft.

Außer der genannten Erscheinung können bei der Reaktion mit konz. Schwefelsäure noch folgende Veränderungen¹⁾ eintreten.

1. Entwicklung von farblosen Gasen.

Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von Sulfid,

Geruch nach Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von Sulfit oder reduzierenden Stoffen (durch Wirkung auf die Schwefelsäure),

Geruch nach Schwefeldioxyd und Ausscheidung von Schwefel bei Anwesenheit von Thiosulfat, Rhodanid,

Geruch nach Schwefeldioxyd und Schwarzfärbung bei Anwesenheit von Tartrat,

Geruch nach Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von Chlorid,

Geruch nach Essigsäure bei Anwesenheit von Acetat,

Geruch nach Cyanwasserstoff (nur in der Kälte!) bei Anwesenheit von Ferrocyanid, Ferricyanid.

2. Entwicklung von gefärbten Gasen.

Geruch nach Chlor (grün) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid und oxydierenden Stoffen,

Geruch nach nitrosen Gasen (braun) bei Anwesenheit von Nitrit oder von Nitrat und reduzierenden Stoffen,

Geruch nach Brom (braun) bei Anwesenheit von Bromid,

Geruch nach Jod (violett) bei Anwesenheit von Jodid,

Geruch nach Bromschwefel (braun, zugleich ölartige rote Tropfen an der Glaswandung) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromid einerseits und Thiosulfat, Sulfid, Rhodanid oder elementarem Schwefel andererseits,

Entwicklung von Chromylchlorid (rotbraun) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chromat oder Dichromat und Chlorid,

Entwicklung von Chlordioxyd (braun, in der Wärme heftig explodierend; Vorsicht!) bei Anwesenheit von Chlorat,

Entwicklung von Manganheptoxyd (violett, unter Verpuffung rasch zerfallend) bei Anwesenheit von Permanganat.

Bezüglich der *Auswertung der Reaktionen* vgl. S. 70.

4. Prüfung auf Carbonat.

Etwas Substanz wird im Reagensglas mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und dieses sofort mit einem 2fach gebogenen Gasüberleitungsrohr verbunden, dessen Ende in ein zu $\frac{1}{3}$ mit Bariumhydroxydlösung angefülltes zweites Reagensglas taucht. Nach Beendigung der Gasentwicklung – oder, falls keine Gasentwicklung erfolgt, unmittelbar anschließend – erhitzt man die Mischung zum

¹⁾ Vgl. S. 69, Anm. 1.

beginnenden Sieden. Bei Anwesenheit von *Carbonat* entweicht *Kohlendioxyd*, das mit dem *Bariumhydroxyd* eine weiße Fällung von *Bariumcarbonat* bildet.

Störungen.

1. Sulfit, Thiosulfat (*Entwicklung von Schwefeldioxyd; dadurch Abscheidung von weißem Bariumsulfid*). – Zur Vermeidung der Störung versetzt man die Substanz vor Ausführung der Reaktion im Reagensglas mit festem *Kaliumpermanganat* und etwas Wasser, läßt einige Minuten stehen und führt sodann die Reaktion – wie angegeben – aus. Hierdurch wird das bei der Zersetzung des *Sulfits* oder *Thiosulfats* entstehende *Schwefeldioxyd* zu *Schwefelsäure oxydiert*, während das aus *Carbonat* gebildete *Kohlendioxyd*, wie oben angegeben, durch Einleiten in *Bariumhydroxydlösung* nachgewiesen werden kann.

Die Beseitigung der durch *Thiosulfat* bedingten Störung kann auch, wie bei Störung 2 angegeben, durch Schütteln mit *Silbersulfat* erfolgen.

2. Elementares Jod, Jodid bei gleichzeitiger Anwesenheit oxydierender Stoffe [*Entwicklung von Joddämpfen; dadurch bei längerem Destillieren Abscheidung von weißem Bariumjodat (selten)*]. – Ist mit dieser Störung zu rechnen, so versetzt man die Substanz vor Ausführung der Reaktion im Reagensglas mit fein pulverisiertem *Silbersulfat* und etwas Wasser, schüttelt gründlich durch und führt dann die Reaktion, wie angegeben, aus.

3. Cyanid (*Entwicklung von Cyanwasserstoff; dadurch Abscheidung von weißem Bariumcyanid*). – Zur Vermeidung der Störung behandelt man die Probe vor Ausführung der Reaktion, wie oben (Störung 2) angegeben, mit festem *Silbersulfat*.

4. Oxalat oder Tartrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von oxydierenden Stoffen (*Bildung von Kohlendioxyd durch Oxydation*). – Die Beseitigung der Störung ist nur durch besondere Maßnahmen (z. B. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit) möglich, die für Übungsanalysen nicht in Frage kommen.

5. Fluorid (*Entwicklung von Fluorwasserstoff; dadurch bei längerem Destillieren geringfügige Abscheidung von weißem Bariumfluorid*). – Die Beseitigung der Störungen ist mit einfachen Mitteln nicht möglich.

5. Prüfung auf Peroxyd.

a) *Titanylsulfatreaktion*. Die frisch hergestellte Lösung oder Aufschwemmung der Substanz in kalter verdünnter Salzsäure wird mit *Titanylsulfatlösung* versetzt. Gelbfärbung zeigt *Peroxyd* an.

Störungen.

1. Barium, Strontium, Blei (*Bildung von unlöslichen Sulfaten; hierdurch bisweilen schlechtere Erkennbarkeit der durch Peroxyd hervorgerufenen Gelbfärbung*). – In Zweifelsfällen wird die Lösung filtriert. Die Gelbfärbung ist sodann im Filtrat deutlich erkennbar.

2. Dunkel gefärbte Stoffe (*Erschwerung der Erkennbarkeit der durch Peroxyd hervorgerufenen Gelbfärbung*). – Zur Vermeidung der Störung ist die mit Salzsäure hergestellte Lösung der Substanz vor Ausführung der Reaktion zu filtrieren. Ist auch die saure Lösung stark gefärbt, so ist die *Titanylsulfatreaktion* nicht ausführbar. Bei geringfügiger Färbung der

sauren Lösung läßt sich die Reaktion in der Weise ausführen, daß man die Hälfte der Lösung in einem zweiten Reagensglas zum Farbvergleich verwendet und hierzu an Stelle der Reagenslösung die gleiche Menge Wasser gibt.

3. Fluorid (Verhinderung der durch Peroxyd bedingten Gelbfärbung). – Zur Vermeidung der Störung fügt man verdünnte Wasserglaslösung hinzu, wodurch die durch Peroxyd bedingte Gelbfärbung wieder in Erscheinung tritt. Eine bisweilen gleichzeitig eintretende Abscheidung von gallertiger Kieselsäure stört die Erkennbarkeit der Gelbfärbung nicht.

4. Katalytisch wirkende und andere Peroxyd zersetzende Stoffe, z. B. MnO_2 , KJ , $KMnO_4$ (rasche Zersetzung des Peroxyds). – Der Nachweis des Peroxyds läßt sich bei Anwesenheit der genannten Stoffe nicht mit Sicherheit durchführen.

b) *Perchromsäurereaktion*. Die frisch hergestellte Lösung oder Aufschwemmung der Substanz in kalter verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird mit etwa 1 ccm Äther und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Peroxyd färbt sich beim Schütteln der Äther durch Bildung von Perchromsäure blau.

Bisweilen empfiehlt es sich, die Säure zuletzt zuzugeben und die Mengenverhältnisse der Zusätze bei der Reaktion etwas zu ändern.

Störungen.

1. Bromid, Jodid, elementares Jod (Braunfärbung der Ätherschicht; dadurch Verdeckung der durch Perchromsäure hervorgerufenen Blaufärbung). – Bei Anwesenheit der genannten Bestandteile beschränkt sich der Nachweis des Peroxyds auf die Titanylsulfatreaktion, wobei die Abwesenheit von Peroxyd durch das Ausbleiben einer Gelbfärbung erwiesen wird, während bei Anwesenheit desselben auch die Titanylsulfatreaktion durch Bildung von elementarem Brom oder Jod gestört wird. Ein Beweis für die Abwesenheit von Peroxyd kann daher bei Gegenwart von Bromid, Jodid und elementarem Jod durch die angegebenen Reaktionen nicht erbracht werden.

2. Rhodanid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ferrisalz (Bildung von ätherlöslichem, rotem Ferrirhodanid; dadurch Verdeckung der durch Perchromsäure hervorgerufenen Blaufärbung). – Bei Vorliegen dieser Störung ist Peroxyd mit einfachen Mitteln nicht nachweisbar.

3. Katalytisch wirkende und andere Peroxyd zersetzende Stoffe, z. B. MnO_2 , KJ , $KMnO_4$ (rasche Zersetzung des Peroxyds). – Der Nachweis des Peroxyds läßt sich bei Anwesenheit der genannten Stoffe nicht mit Sicherheit durchführen.

6. Prüfung auf elementarem Phosphor¹⁾.

Nur auszuführen, wenn sich beim trockenen Erhitzen nach Abschnitt I (S. 69) Anzeichen für die Anwesenheit von elementarem Phosphor ergaben.

Man behandelt etwas Substanz in der Kälte einige Minuten mit verdünnter Salzsäure, filtriert und wäscht zuerst mit heißer ver-

¹⁾ Die Untersuchung beschränkt sich auf den Nachweis des roten Phosphors. Andere Modifikationen sind nicht berücksichtigt.

dünnter Salzsäure und dann mit Wasser aus. Der unlösliche Rückstand, der den *elementaren Phosphor* enthält, wird mit konz. Salpetersäure 15 Minuten gekocht, um den Phosphor in *Phosphorsäure* überzuführen. Hierauf wird – nach Verdünnen mit Wasser – filtriert und das Filtrat mit Ammoniummolybdat auf *Phosphat* geprüft. Eine gelbe krystalline Fällung von *Ammoniummolybdänphosphat* zeigt Phosphat an und beweist damit die Anwesenheit von *elementarem Phosphor* in der Substanz.

Störung.

Arsensulfide (Arsensulfide verhalten sich gegenüber Salzsäure ähnlich wie Phosphor und liefern nach Oxydation mit konz. Salpetersäure mit Ammoniummolybdat eine gelbe Fällung von *Ammoniummolybdänarsenat*). – Zur Beseitigung der Störung dampft man die salpetersaure Lösung mehrmals mit Salzsäure bis fast zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff aus. Im Filtrat vertreibt man durch Abrauchen mit konz. Salpetersäure die Hauptmenge der Salzsäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft mit Ammoniummolybdat auf Phosphat.

7. Prüfung auf Phosphat.

Etwas Substanz wird unter Erwärmen in verdünnter Salpetersäure gelöst und die erhaltene Lösung gegebenenfalls von dem verbliebenen Rückstand abfiltriert. Das Filtrat versetzt man mit dem gleichen Volumen Ammoniummolybdatlösung und erwärmt gelinde, ohne die Mischung zum Sieden zu bringen. Eine – bei Anwesenheit geringer Mengen nur langsam auftretende – gelbe krystalline Fällung von *Ammoniummolybdänphosphat* zeigt Phosphat an. Ist keine Fällung eingetreten, so überschichtet man mit 1–2 Tropfen Ammoniak und schüttle dann so vorsichtig, daß die oberste ammoniakalische Schicht erst allmählich mit der darunter befindlichen salpetersauren Lösung vermischt wird. Tritt auch dann keine Fällung ein, so ist die Abwesenheit von Phosphat erwiesen.

Eine Gelbfärbung der Lösung ohne Fällung sowie eine weißgelbe Fällung sind nicht beweisend. Durch Anwesenheit von viel *Chlorid*, *Bromid*, *Jodid*, *Tartrat* und *Oxalat* wird die Reaktion beeinträchtigt.

Störungen.

1. Ferrocyanid (Ausfällung von rotbraunem Molybdänferrocyanid). – Beim Erwärmen findet durch die anwesende Salpetersäure Oxydation zu löslichem Molybdänferricyanid statt.

2. Arsenat (Ausfällung von gelbem Ammoniummolybdänarsenat). – Ergibt sich bei der späteren Untersuchung der Schwefelwasserstoffgruppe, daß Arsen zugegen ist, so ist im Filtrat von der Schwefelwasserstoffgruppe nach Abschnitt b (S. 111) nochmals auf Phosphat zu prüfen.

3. Zinndioxyd, Metazinnsäure (Stanniphosphat) [bei Anwesenheit der genannten Verbindungen kann Phosphat bei der Behandlung mit Salpeter-

säure unlöslich verbleiben und dadurch – wenn nur geringe Mengen Phosphat vorliegen – dem Nachweis entgehen (selten)]. – Ist mit dieser Störung zu rechnen, so prüft man nach Abschnitt c, Bemerkung (S. 120) im unlöslichen Rückstand auf Phosphat (bei Übungsanalysen im allgemeinen nicht erforderlich).

4. Elementarer Phosphor (Oxydation zu Phosphorsäure beim Auflösen in heißer Salpetersäure, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit oxydierender Stoffe in der Substanz). – Ist elementarer Phosphor zugegen, so löst man die Substanz in der Kälte in verdünnter Salpetersäure und verfährt im übrigen wie oben angegeben.

5. Reduzierende Stoffe, z. B. Sulfid (Reduktion des Ammoniummolybdats zu blaugefärbten Verbindungen des IV-wertigen Molybdäns; dadurch Verdeckung der Ammoniummolybdänsphosphatfällung). – Zur Beseitigung der Störung kocht man die Lösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung mit Wasserstoffperoxyd.

8. Prüfung auf Acetat.

a) *Bisulfatprobe*. Etwas Substanz wird in einer Reibschale mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat verrieben. Essigsäuregeruch zeigt Acetat an. Tritt kein Geruch auf, so fügt man 1–2 Tropfen Wasser hinzu und verreibt nochmals.

Störungen.

1. Chlorid, Hypochlorit, Rhodanid, Cyanid, Sulfid, Thiosulfat (Entwicklung stark riechender Gase; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit des Essigsäuregeruches). – Zur Beseitigung der Störung wiederhole man den gleichen Versuch unter vorheriger Zugabe von etwas festem Silbernitrat. Es entstehen die Silbersalze der genannten Anionen, die durch Kaliumbisulfat nicht zersetzt werden.

2. Sulfid, Nitrit (Entwicklung von Schwefeldioxyd bzw. nitrosen Gasen; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit des Essigsäuregeruches). – Zur Vermeidung der Störung führt man den Versuch nach vorheriger Zugabe von festem Kaliumpermanganat durch. Hierdurch wird das Schwefeldioxyd oxydiert, während die Essigsäure nicht angegriffen wird.

3. Fluorid (Entwicklung von Fluorwasserstoff; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit des Essigsäuregeruches). – Liegen größere Mengen Fluorid vor, so ist die Bisulfatprobe nicht ausführbar.

b) *Esterprobe*¹⁾. Etwas Substanz wird im Reagensglas mit 1 cem Alkohol (wasserfrei, unvergällt) und $\frac{1}{2}$ cem konz. Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt. Obstartiger Geruch, hervorgerufen durch Essigsäureäthylester, zeigt Acetat an.

Störungen.

1. Täuschung durch Verwechslung mit dem Geruch von Alkoholdämpfen.

2. Fluorid, Chlorid, Hypochlorit, Bromid, Jodid, Rhodanid, Cyanid, Sulfid, Sulfid, Sulfid, Nitrit (Entwicklung stark riechender

¹⁾ Probe b und c sind nur auszuführen, wenn bei Probe a kein eindeutig positives oder eindeutig negatives Ergebnis erhalten wurde.

Gase; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit des Essigsäureäthylestergeruches). – Liegen größere Mengen der genannten Ionen vor, so ist die Esterprobe nicht ausführbar.

c) *Kakodyloxydprobe*¹⁾. Gleiche Mengen Substanz, wasserfreies Natriumcarbonat und Arsenrioxyd werden gründlich verrieben (Reibschale) und sodann im Reagensglas trocken erhitzt (*Abzug!*). Widerlicher Geruch, hervorgerufen durch *Kakodyloxyd*, zeigt *Acetat* an. Zur Identifizierung des Geruches ist eine Vergleichsprobe unter Verwendung von *wasserfreiem Natriumacetat* an Stelle der Substanz unbedingt erforderlich.

Störung.

Stoffe, welche beim Erhitzen mit Soda riechende Gase oder Dämpfe entwickeln, z. B. *Ammoniumverbindungen* (Erschwerung der Erkennbarkeit des Geruches nach *Kakodyloxyd*). – Eine Beseitigung der Störung ist mit einfachen Mitteln nicht möglich.

9. Prüfung auf Borat.

Man erwärmt etwas Substanz in einem Reagensglas²⁾ mit 1 ccm Methylalkohol und $\frac{1}{2}$ ccm konz. Schwefelsäure und entzündet die entweichenden Dämpfe. Eine grüne oder grüngesäumte Flamme, hervorgerufen durch *Borsäuremethylester*, zeigt *Borat* an (am besten erkennbar bei möglichst kleiner Flamme).

10. Prüfung auf Silicat.

Etwas Substanz wird in einem Bleitiegel mit etwa $\frac{1}{5}$ der angewandten Substanzmenge Calciumfluorid und 1 ccm konz. Schwefelsäure verrührt (hierzu *Magnesiastäbchen* verwenden!). Man bedeckt dann sofort mit einem durchlochtem Bleideckel, hält an einem Platindraht³⁾ einen Tropfen Wasser in die Mitte der Öffnung und erwärmt vorsichtig. Hierbei ist die eben entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners, deren Höhe etwa 6 cm betragen soll, mit der linken Hand fächernd zu bewegen, während die rechte Hand zum Ruhighalten des Platindrahtes auf eine Unterlage (Reagensglasgestell oder dgl.) aufgestützt wird. Eine langsam auftretende

¹⁾ Vgl. S. 76, Anm. 1.

²⁾ Nach dem Einbringen der Substanz ist der Hals des Reagensglases durch Abwischen mit einem Tuch von etwa anhaftenden Substanzteilchen zu befreien, da sonst eine Grünfärbung der Flamme durch *Kupfer* und *Bariumsalze* hervorgerufen werden kann und dadurch die Anwesenheit von *Borat* vorgetäuscht werden könnte.

³⁾ Der Platindraht wird zu einem Haken (nicht Öse) umgebogen und vor dem Aufbringen des Wassertropfens gegläht.

gallertige Trübung des Wassertropfens, hervorgerufen durch *Kieselsäurehydrat*, zeigt *Silicat* an.

Um sich zu überzeugen, daß die Trübung des Wassertropfens gallertige Beschaffenheit besitzt, bringt man den Wassertropfen nach Beendigung der Reaktion auf den Fingernagel. Hierbei tritt die durch *Kieselsäure* gebildete Trübung als zusammenhängende Masse von schollenförmiger oder halbkugelförmiger Gestalt in Erscheinung, während der Wassertropfen bei Anwesenheit nicht gallertiger Abscheidungen auseinanderfließt.

Störungen.

1. Thiosulfat, Polysulfid, elementarer Schwefel, Quecksilberverbindungen, Jodid (Bildung flüchtiger Verbindungen, die ebenfalls eine Trübung des Wassertropfens bedingen). – Da die durch die genannten Bestandteile hervorgerufenen Trübungen stets in feiner Verteilung, nicht aber in Form einer gallertigen Abscheidung auftreten, ist eine Verwechslung im allgemeinen nicht möglich.

2. Carbonat, Peroxyd, Acetat, Tartrat, Oxalat, Ferrocyanid, Ferricyanid, Cyanid, Rhodanid, Chlorid, Bromid, Jodid, Hypochlorit, Sulfid, Sulfat, Thiosulfat, Nitrit, Nitrat (Schaumbildung infolge Entwicklung von Gasen oder Dämpfen beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure). – Die Störung wird beseitigt, indem man, falls Fluorid in der Substanz nicht zugegen ist, zunächst die Substanz allein (ohne Calciumfluorid) im Bleitiegel mit konz. Schwefelsäure bis zur völligen Beendigung der Gasentwicklung (bei Anwesenheit von Jodid bis zum Verschwinden der Joddämpfe) erwärmt. Man kühlt hierauf die Mischung durch Einstellen des Tiegels in kaltes Wasser ab, fügt dann Calciumfluorid hinzu, mischt gründlich durch und prüft schließlich, wie angegeben, auf *Silicat*.

Ist Fluorid in der Substanz zugegen, so ist *Silicat* bei Anwesenheit der oben genannten störenden Ionen an dieser Stelle nicht mit Sicherheit nachweisbar. Man prüft dann in dem in Salzsäure und Königswasser unlöslichen Rückstand und in der nach Abschnitt c (S. 32) mit Ammoniak erhaltenen getrockneten Fällung, welche Aluminiumhydroxyd und Kieselsäurehydrat enthält, auf *Silicat*.

3. Chlorat (Gefahr einer Explosion). – Bei Anwesenheit von Chlorat darf die Prüfung auf *Silicat* in der Substanz nicht ausgeführt werden. Man prüft in diesem Fall in dem in Salzsäure und Königswasser unlöslichen Rückstand und in der nach Abschnitt c (S. 32) mit Ammoniak erhaltenen getrockneten Fällung, welche Aluminiumhydroxyd und Kieselsäurehydrat enthält, auf *Silicat*.

4. Borsäure in größeren Mengen (Verhinderung der Bildung von Siliciumtetrafluorid). – Man prüft in dem in Salzsäure und Königswasser unlöslichen Rückstand und in der nach Abschnitt c (S. 32) mit Ammoniak erhaltenen getrockneten Fällung auf *Silicat*.

Bemerkungen.

1. Bei positivem Ausfall der Reaktion auf Fluorid nach Abschnitt 3 (S. 71) empfiehlt es sich, bei der Prüfung auf *Silicat* kein Calciumfluorid hinzuzufügen, da das bereits anwesende Fluorid zur Bildung des Siliciumtetrafluorids ausreicht und ein zu großer Überschuß an Fluorid störend wirken kann.

2. *Silicofluoride verhalten sich bei der Bleitiegelprobe ebenso wie Silicat. Eine Entscheidung darüber, ob Fluorid in Mischung mit Silicat oder Silicofluorid vorliegt, ist bei Übungsanalysen nicht erforderlich.*

3. *Zum Nachweis der Kieselsäure in Gesteinen und Mineralien (z. B. Quarzsand) ist es erforderlich, das Untersuchungsmaterial vor Ausführung der Reaktion zu einem staubfeinen Pulver zu zerreiben und nur sehr wenig Calciumfluorid zuzusetzen. In manchen natürlichen und technischen Silicaten gelingt der Nachweis des Silicats erst nach der Durchführung eines Aufschlusses.*

11. Prüfung auf elementaren Schwefel¹⁾.

Nur auszuführen, wenn beim trockenen Erhitzen nach Abschnitt 1 (S. 69) ein gelbes oder braunes Sublimat erhalten wurde.

Etwas Substanz wird in einer Reibschale mit 2–3 ccm Schwefelkohlenstoff gründlich verrieben [*Vorsicht Feuergefahr*²⁾]. Sodann filtriert man durch ein trockenes Filter und läßt das Filtrat in einer kleinen Abdampfschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Ein gelber grobkrySTALLINER Rückstand zeigt *elementaren Schwefel* an. – Ist die Substanz feucht oder hygroskopisch, so ist es erforderlich, dieselbe vor der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff aufeinanderfolgend mit Alkohol und Äther zu behandeln.

Identifizierung. Der Rückstand verbrennt bei Berührung mit einem heißen Magnesiastäbchen mit blauer Flamme zu *Schwefeldioxyd*, erkennbar am Geruch.

Störung.

Verunreinigungen des Schwefelkohlenstoffs (*Vortäuschung von Schwefel*). – Man prüfe den zu verwendenden Schwefelkohlenstoff auf Reinheit, indem man 5–10 ccm, wie oben angegeben, verdunsten läßt. Hierbei darf kein Rückstand verbleiben.

Bemerkungen.

1. *Mercurijodid wird ebenfalls in geringer Menge von Schwefelkohlenstoff aufgenommen und scheidet sich beim Verdunsten in Form kleiner roter Krystalle wieder ab. Eine Verwechslung dieser Krystalle mit Schwefel ist im allgemeinen nicht möglich.*

2. *Durch den bei der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs eintretenden Wärmeentzug scheiden sich infolge Kondensation der Luftfeuchtigkeit häufig Eiskrystalle im Rückstand ab. Eine Störung wird dadurch nicht bedingt.*

¹⁾ Die Untersuchung beschränkt sich auf den Nachweis des *krySTALLINEN*, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefels. Amorpher Schwefel ist nicht berücksichtigt.

²⁾ Beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff hat man dafür Sorge zu tragen, daß alle in der Nähe befindlichen Flammen ausgelöscht sind. Die *Verdunstung von Schwefelkohlenstoff* wird bei *gewöhnlicher Temperatur* (evtl. Handwärme) oder über einem Zentralheizungskörper ausgeführt. Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs: 124° C!

12. Prüfung auf Sulfid.

a) *Reaktion mit Salzsäure.* Etwas Substanz wird im Reagensglas mit verdünnter Salzsäure übergossen, das Reagensglas sofort mit einem Streifen Bleiacetatpapier überdeckt¹⁾ und die Mischung sodann langsam erhitzt. Entwicklung von *Schwefelwasserstoff*, der dem Bleiacetatpapier eine gelbe bis braune Färbung (bei großen Mengen Schwarzfärbung) und gleichzeitig einen metallischen Glanz erteilt, zeigt *Sulfid* an.

Störung.

Schwer lösliche Sulfide, z. B. As_2S_3 , HgS (*schwer lösliche Sulfide werden von Salzsäure nicht angegriffen und entwickeln folglich keinen Schwefelwasserstoff*). – *Der Nachweis erfolgt in diesem Fall durch Reaktion b (unten) mit Schwefelsäure und Zink.*

b) *Reaktion mit Schwefelsäure und Zink auf schwer lösliche Sulfide*²⁾. Etwas Substanz wird im Reagensglas mit der gleichen Menge Zink (Späne oder Stangen-zink) versetzt und nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Bei Anwesenheit von *Sulfid* entsteht *Schwefelwasserstoff*, der wie bei Reaktion a mit Bleiacetatpapier nachgewiesen wird.

Störungen.

1. Sulfid, Thiosulfat, Rhodanid (*Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Zink und Schwefelsäure*). – *Zur Beseitigung der Störung kocht man die Substanz zunächst mit Wasser, filtriert und digeriert den Rückstand dann noch kurze Zeit mit kalter Essigsäure, wodurch die genannten störenden Ionen in Lösung gehen. Im verbliebenen Rückstand wird sodann Sulfid, wie angegeben, mit Zink und Schwefelsäure nachgewiesen. – Liegt gleichzeitig Silber vor, oder enthält die Substanz schwer lösliche Rhodanide, so ist das angegebene Verfahren nicht anwendbar.*

2. Elementarer Schwefel (*Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Zink und Schwefelsäure*). – *Zur Beseitigung der Störung wird die zu untersuchende Substanzprobe in einer Reibschale mit Schwefelkohlenstoff gründlich verrieben (Vorsicht Feuergefahr!), dann durch ein trockenes Filter filtriert, mehrmals mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und schließlich zur Entfernung der letzten Reste Schwefelkohlenstoff mit Äther nachgewaschen. Mit dem Rückstand wird sodann die Prüfung auf Sulfid mit Zink und Schwefelsäure, wie angegeben, durchgeführt. – Ist die Substanz feucht oder hygroskopisch, so ist es erforderlich, dieselbe vor der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff aufeinanderfolgend mit Alkohol und Äther zu behandeln.*

¹⁾ Das *Bleiacetatpapier* stellt man her, indem man einen Streifen Filtrierpapier von der Breite eines Reagensglases mit Bleiacetatlösung tränkt. Man läßt abtropfen und klemmt das feuchte Bleiacetatpapier sodann mit dem Reagensglashalter über dem Reagensglas fest.

²⁾ Probe b ist nur auszuführen, wenn bei Probe a kein eindeutig positives Ergebnis erhalten wurde.

13. Prüfung auf Hypochlorit.

Etwas Substanz wird im Reagensglas mit Sodalösung versetzt und einige Minuten unter wiederholtem Schütteln in der Kälte stehen gelassen¹⁾. Hierauf wird filtriert und das Filtrat – ohne vorher anzusäuern – tropfenweise mit Indigokarminlösung versetzt. Eine Entfärbung oder Gelbfärbung der Lösung, hervorgerufen durch *Oxydation des Indigokarmins*, zeigt *Hypochlorit* an.

Störungen.

1. Alkalihydroxyde (es tritt ebenfalls Entfärbung des Indigokarmins ein). – Zur Vermeidung der Störung wird die alkalische Lösung mit Essigsäure neutralisiert und darauf sofort wieder mit Sodalösung alkalisch gemacht. In der erhaltenen Lösung weist man *Hypochlorit*, wie angegeben, nach.

2. Ferricyanid, Sulfid, Peroxyd (es tritt ebenfalls Entfärbung des Indigokarmins ein). – Bei Anwesenheit der genannten Ionen ist *Hypochlorit* durch die angegebene Reaktion nicht nachweisbar.

14. Prüfung auf Ammonium.

Etwas Substanz wird in einer Reibschale mit der doppelt so großen Menge festem Calciumhydroxyd und wenigen Tropfen Wasser zu einem dicken Brei verrieben. Bei Anwesenheit von *Ammoniumverbindungen* tritt Geruch nach *Ammoniak* auf.

Zwei weitere Reaktionen aus der Substanz (*Prüfung auf Tartrat mit Kupfersulfat und Prüfung auf Chlorid durch die Chromylchloridreaktion*) sind im Zusammenhang mit den im Sodaauszug auszuführenden Prüfungen beschrieben (vgl. Abschnitt 1 b, S. 89 und 11 b, S. 97).

B. Prüfung des Sodaauszuges auf Säuren (Anionen).

I. Bereitung des Sodaauszuges.

Man kocht etwa 1 g Substanz in einer Abdampfschale 10 Minuten lang mit 20–30 ccm Sodalösung, wobei die verdampfende Flüssigkeit durch Wasser ersetzt werden muß, und filtriert sodann vom Ungelösten ab. Das Filtrat, welches in einem kleinen Erlenmeyerkolben aufgefangen wird, ist mit Wasser auf das doppelte Volumen zu

¹⁾ Die Prüfung auf *Hypochlorit* kann nicht mit Sicherheit im Sodaauszug durchgeführt werden, da *Hypochlorit* beim Kochen mit Soda allmählich zersetzt wird.

verdünnen¹⁾. Die erhaltene Lösung („Sodaauszug“) enthält die meisten Säuren als Natriumsalze und wird zur Prüfung auf die noch nicht nachgewiesenen Anionen verwendet.

Für die einzelnen Reaktionen verwendet man jeweils 1 bis 2 cm des Sodaauszuges, der mit der vorgeschriebenen Säure angesäuert wird (im folgenden kurz als „salzsaurer, schwefelsaurer usw. Sodaauszug“ bezeichnet).

Der Sodaauszug kann gefärbt sein:

- violett** bei Anwesenheit von Permanganat,
- grünviolett** bei Anwesenheit von komplexen Verbindungen des Chroms,
- gelbgrün** bei Anwesenheit von Ferrocyanid oder Ferricyanid,
- gelb** bei Anwesenheit von Chromat,
- blau** bei Anwesenheit von komplexen Kupferverbindungen.

Störungen.

1. Elementarer Schwefel (Bildung von Sulfit und Thiosulfat; dadurch Vortäuschung dieser Ionen und Schwefelausscheidung beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Die zur Herstellung des Sodaauszuges dienende Probe wird zunächst in einer Reibschale oder Porzellanschale durch wiederholtes Verreiben mit Schwefelkohlenstoff in kleinen Anteilen (Vorsicht Feuergefahr! Vgl. S. 79, Fußnote 2) vom Schwefel befreit, dann vorsichtig getrocknet und dann, wie oben angegeben, weiterverarbeitet. Die Beseitigung des elementaren Schwefels braucht nur vorgenommen zu werden, wenn die Schwefelausscheidung beim Ansäuern des Sodaauszuges wirklich störend wirkt oder Sulfit und Thiosulfat im „gewöhnlichen“ Sodaauszug (also ohne vorherige Entfernung des Schwefels) nachweisbar sind. Sie kann gegebenenfalls auch in einer kleinen Sonderprobe lediglich zur Prüfung auf Sulfit- und Thiosulfation erfolgen.

2. Oxalat, Tartrat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwermetallverbindungen, z. B. Eisen-, Chromsalze [Bildung löslicher komplexer Metallverbindungen, die beim Nachweis verschiedener Anionen stören können (selten)]. – Zur Beseitigung der Störung lassen sich keine allgemeingültigen Regeln aufstellen. In vielen Fällen wird es zweckmäßig sein, die Metalle durch Zugabe von farblosem Ammoniumsulfid oder Einleiten von Schwefelwasserstoff auszufällen und im Filtrat den Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern durch Kochen zu vertreiben.

3. Permanganat (Verdeckung von Reaktionen durch starke Violettfärbung der Lösung. Veränderung oxydierbarer Stoffe beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Man entfärbt den Sodaauszug, indem man einige Tropfen Alkohol (Überschuß ist nach Möglichkeit zu vermeiden) hinzugibt, zum Sieden erhitzt und von dem ausgefallenen Braunstein abfiltriert. Ein etwa vorliegender Überschuß an Alkohol ist vor der weiteren Untersuchung durch Kochen der Lösung zu vertreiben.

4. Chromat [Verdeckung von Reaktionen durch starke Gelbfärbung bzw. (nach Reduktion) Grünfärbung der Lösung. Veränderung oxydierbarer

¹⁾ Beim Arbeiten mit dem unverdünnten Sodaauszug tritt beim Ansäuern durch die entweichende Kohlensäure leicht ein Übersprudeln der Flüssigkeit und dadurch eine Beschmutzung der äußeren Wandung des Reagenzglases ein.

Stoffe beim Ansäuern des Sodaauszuges. Weitere Störungen vgl. nachfolgend in den einzelnen Abschnitten]. – Besondere Verfahren zur Vermeidung der Störung durch Chromat sind an späterer Stelle beschrieben. Eine vorhergehende Entfärbung des gesamten Sodaauszuges wird nur in Ausnahmefällen erforderlich sein. Sie kann erfolgen, indem man den Sodaauszug je nach dem Zweck der nachfolgenden Prüfung mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure ansäuert und mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd oder Alkohol kocht, bis die Lösung grün gefärbt und der vorhandene Überschuß an Wasserstoffperoxyd bzw. Alkohol sicher entfernt ist. Sodann macht man mit Sodalösung wieder alkalisch, erhitzt zum Sieden und filtriert von dem ausgeschiedenen Chromihydroxyd ab.

Bemerkung.

Es ist zu berücksichtigen, daß durch die genannten Maßnahmen zur Entfärbung des permanganat- oder chromathaltigen Sodaauszuges unter Umständen eine Veränderung oxydierbarer oder reduzierbarer Bestandteile eintreten kann.

Bei der Untersuchung des Sodaauszuges können folgende Erscheinungen eintreten.

1. Abscheidung eines Niederschlages beim Erkalten und Stehenlassen des Sodaauszuges. Der Niederschlag kann hervorgerufen sein:

- a) Durch *Hydroxyde* oder *basische Carbonate amphoterer Metalle* [z. B. $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$] (weiß). Man filtriert derartige Ausscheidungen vor der weiteren Untersuchung des Sodaauszuges ab.
- b) Durch *Kupferferrocyanid* (braun) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Ferrocyanid. Man filtriert den Niederschlag ab und weist darin nötigenfalls nach Abschnitt 5, Störung 3 (S. 91) Ferrocyanid nach.
- c) Durch *Kieselsäure* oder *Silicate* (weiß). Man filtriert den Niederschlag vor der weiteren Untersuchung des Sodaauszuges ab.
- d) Durch *Kaliumperchlorat* (weiß, krystallin) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium und Perchlorat. Der Niederschlag wird vor der Untersuchung des Sodaauszuges abfiltriert und gesondert nach Abschnitt 13 (S. 99) auf Perchlorat geprüft.

2. Abscheidung eines Niederschlages beim Ansäuern, der mit einem Überschuß von Säure wieder in Lösung geht. Der Niederschlag kann hervorgerufen sein:

- a) Durch *Hydroxyde* oder *basische Carbonate amphoterer Metalle*, insbesondere *Zink*, *Aluminium*, *Zinn*, *Antimon*, *Blei* (letzteres nicht löslich in Schwefelsäure; vgl. Absatz 3a); sämtliche Niederschläge sind weiß. Da eine Störung dadurch nicht eintritt, brauchen die Niederschläge nicht abfiltriert zu werden.
- b) Durch *Stannisulfid* (gelb) oder *Antimonsulfide* (orangefarben) bei Anwesenheit von Sulfosalzen im Sodaauszug. Die Fällung der Antimonsulfide geht nur mit einem größeren Säureüberschuß wieder in Lösung. Sie ist gegebenenfalls abzufiltrieren.

- c) Durch *Silbercarbonat* (weiß) oder (bei Verwendung von Salzsäure zum Ansäuern) *Silberchlorid*¹⁾ (weiß).

3. Abscheidung eines Niederschlages beim Ansäuern, der mit einem Überschuß von Säure nicht wieder in Lösung geht. Der Niederschlag kann hervorgerufen sein:

- a) Durch *Bleisulfat* (weiß), wenn das Ansäuern durch Schwefelsäure erfolgt ist. Der Niederschlag wird vor der weiteren Untersuchung abfiltriert.
- b) Durch *basisches Ferriacetat* (rotbraun), wenn das Ansäuern durch Essigsäure erfolgt ist²⁾. Der Niederschlag wird vor der weiteren Untersuchung abfiltriert.
- c) Durch *Ferrocyanide* oder *Ferricyanide* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer, Silber, Zink oder Eisen einerseits und Ferrocyanid oder Ferricyanid andererseits. Man filtriert den Niederschlag ab und weist darin nötigenfalls nach Abschnitt 5, Störung 3 (S. 91) und Abschnitt 6, Störung 5 (S. 92) Ferrocyanid und Ferricyanid nach. — Scheidet sich beim Ansäuern *Berlinerblau* in schwer filterbarer Form aus, so empfiehlt es sich, den Sodaauszug mit Natronlauge zu kochen, um dadurch das als Kation vorliegende Eisen in Ferrihydroxyd überzuführen, welches dann abfiltriert werden kann. Der so behandelte Sodaauszug gibt beim Ansäuern keine Ausscheidung mehr.
- d) Durch *elementaren Schwefel* (weiß) bei Anwesenheit von Thiosulfat oder Polysulfid. Man kocht die getrübe Lösung mit Zellstoffbrei³⁾ oder schüttelt sie mit einigen Kubikzentimetern Chloroform etwa ½ Minute kräftig durch, läßt absitzen und filtriert die wäßrige Lösung.
- e) Durch *Arsensulfide* (gelb) bei Anwesenheit von Sulfarsenit oder Sulfarsenat im Sodaauszug. Der Niederschlag wird vor der weiteren Untersuchung abfiltriert.
- f) Durch *elementares Jod* (schwarz). Vgl. Absatz 4a (unten).

4. Farbänderungen beim Ansäuern, die mit einem Überschuß von Säure nicht wieder verschwinden.

- a) Braunfärbung durch *elementares Jod* (bisweilen in Verbindung mit einer Ausfällung von elementarem Jod) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jodid und oxydierenden Stoffen. Die Lösung ist vor der weiteren Untersuchung so oft mit Chloroform auszuschütteln, bis die wäßrige Schicht farblos geworden ist. Die Abtrennung des Chloroforms erfolgt entweder mit Hilfe eines Scheidetrichters oder durch Dekantieren.
- b) Blaufärbung durch *kolloides Berlinerblau* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen und Ferrocyanid. Man verfährt nach Absatz 3c.
- c) Rotfärbung durch *Ferrirhodanid* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen und Rhodanid.
- d) Entfärbung des ursprünglich blauen Sodaauszuges bei Anwesenheit von Kupfer.

¹⁾ Unter den angewandten Bedingungen ist *Silberchlorid* in überschüssiger Salzsäure löslich.

²⁾ Bei mehrstündigem Stehen löst sich *basisches Ferriacetat* in überschüssiger Essigsäure auf.

³⁾ Herzustellen, indem man ein Viertel einer *Filterstofftablette* in einem Reagensglas mit Wasser kräftig durchschüttelt, bis die Tablette zu einer breiförmigen Masse zerfallen ist.

II. Gruppenreaktionen.

Vor Ausführung der Einzelreaktionen auf Anionen sind die nachfolgend angegebenen 4 Gruppenreaktionen auszuführen, deren positiver Ausfall zugleich durch mehrere Ionen bedingt sein kann. Man unterscheidet bei jeder Gruppenreaktion solche Ionen, deren Anwesenheit in der Substanz ausnahmslos zu einer positiven Reaktion führen muß, und solche, die nur unter geeigneten Umständen eine positive Reaktion bewirken können. Ihnen stehen alle diejenigen Ionen gegenüber, die mit dem Gruppenreagens überhaupt nicht in Reaktion treten.

Die Gruppenreaktionen sind in der Weise zu werten, daß bei positivem Ausfall die in den nachfolgenden Tabellen linksseitig angegebenen Ionen enthalten sein können, während bei negativem Ausfall der Reaktion ihre Abwesenheit in der Substanz erwiesen ist.

Bezüglich der in den Tabellen rechts angegebenen Ionen darf aus dem negativen Ausfall der Gruppenreaktionen nicht auf ihre Abwesenheit geschlossen werden, da sie oftmals nicht in den Sodaauszug übergehen oder nur bei Anwesenheit größerer Mengen eine positive Reaktion geben.

Kontrollreaktionen.

In zweifelhaften Fällen führe man einen Vergleichsversuch mit den verwendeten Reagenzien (Sodalösung, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) aus.

1. Gruppenreaktion mit Kaliumpermanganatlösung.

Der schwefelsaure Sodaauszug wird in kleinen Anteilen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt und – falls in der Kälte keine Entfärbung eintritt – zum beginnenden Sieden erwärmt.

<i>Eine Entfärbung der Permanganatlösung (etwa $\frac{1}{4}$ ccm KMnO_4-Lösung oder mehr)</i>	
<i>muß</i>	<i>kann</i>
eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen (tritt keine Entfärbung ein, so sind die Ionen abwesend):	eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen:
Oxalat	Sulfid
Tartrat	Peroxyd
Bromid	
Jodid	
Nitrit	
Ferrocyanid	
Rhodanid	
Sulfit	
Thiosulfat	
Arsenit	
Antimonit	

Bemerkungen.

1. Eine Entfärbung einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung kann durch geringfügige organische Verunreinigungen der Substanz oder der

Reagenzien oder durch sog. „Eigenreduktion“ des Permanganats bedingt sein und ist daher nicht als positive Reaktion zu betrachten.

2. Eine Entfärbung des Permanganats durch Sulfid tritt nur dann ein, wenn dieses beim Kochen mit Sodaauslösung in den Sodaauszug übergeht. Manche Sulfide werden jedoch hierbei nicht angegriffen und treten dann bei der Gruppenreaktion nicht in Erscheinung.

3. Eine Entfärbung des Permanganats durch Peroxyd tritt nur dann ein, wenn dieses nicht bei der Herstellung des Sodaauszuges zerstört worden ist. Da dies jedoch meistens der Fall ist, ist mit der Entfärbung des Permanganats durch Peroxyd nur selten zu rechnen.

2. Gruppenreaktion mit Jodlösung.

Man vermischt Jod-Jodkaliumlösung im Reagensglas mit dem gleichen Volumen Stärkelösung und verdünnt die Mischung mit Wasser so stark, daß das Licht eben schwach durchscheint. Die so erhaltene blau gefärbte Lösung fügt man in kleinen Anteilen zu dem salzsauren Sodaauszug.

<i>Eine Entfärbung der Jod-Stärkelösung (mindestens 5 Tropfen)</i>	
muß	kann
eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen (tritt keine Entfärbung ein, so sind die Ionen abwesend):	eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen:
Sulfit Thiosulfat Cyanid Rhodanid (langsam)	Arsenit Antimonit Ferrocyanid Sulfid

Bemerkungen.

1. Die Reaktion zwischen Arsenit oder Antimonit und Jodlösung ist von dem Säuregehalt und den vorliegenden Mengen abhängig. Ist neben Arsenit oder Antimonit gleichzeitig viel Arsenat oder Antimonat zugegen und ist die Lösung stark salzsauer, so findet keine Entfärbung der Jod-Stärkelösung statt. In der Mehrzahl der Fälle wird jedoch bei Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen mit einer Entfärbung durch Arsenit und Antimonit zu rechnen sein.

2. Ferrocyanid gibt eine positive Reaktion nur bei Anwesenheit größerer Mengen.

3. Bezüglich der Entfärbung durch Sulfid sei auf Abschnitt 1, Bemerkung 2 oben verwiesen. Ist Sulfid im Sodaauszug enthalten, so tritt eine deutliche Entfärbung der Jodlösung ein.

3. Gruppenreaktion mit Kaliumjodidlösung.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit 1–2 ccm Kaliumjodidlösung und 1 ccm Stärkelösung versetzt¹⁾.

¹⁾ An Stelle der Kaliumjodid- und Stärkelösung kann auch Jodzinkstärkelösung verwendet werden.

<i>Eine Blaufärbung</i>	
muß	kann
eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen (tritt keine Blaufärbung ein, so sind die Ionen abwesend):	eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen:
Nitrit Ferricyanid Permanganat Chromat Chlorat (langsam)	Hypochlorit Arsenat Antimonat Peroxyd Cupriion Ferriion

Bemerkungen.

1. *Hypochlorit* erleidet beim Kochen mit Sodalösung eine allmähliche Zersetzung und wird daher in vielen Fällen nicht mehr im Sodaauszug nachweisbar sein.

2. Die Reaktion zwischen Arsenat oder Antimonat und Kaliumjodidlösung ist von dem Säuregehalt und den vorliegenden Mengen abhängig. Ist neben Arsenat oder Antimonat gleichzeitig auch viel Arsenit oder Antimonit zugegen und ist die Lösung sehr schwach salzsauer, so findet keine Blaufärbung statt.

3. Eine Blaufärbung durch Peroxyd tritt nur dann ein, wenn dieses nicht bei der Herstellung des Sodaauszuges zerstört worden ist.

4. Cupriion und insbesondere Ferriion gehen nur unter bestimmten Umständen in den Sodaauszug über und geben dann eine positive Reaktion mit Kaliumjodidlösung.

4. Gruppenreaktion mit Silbernitratlösung.

Der salpetersaure Sodaauszug wird mit Silbernitratlösung in Überschuß versetzt und erwärmt.

<i>Eine Fällung</i>	
muß	kann
eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen (tritt keine Fällung ein, so sind die Ionen abwesend):	eintreten bei Anwesenheit folgender Ionen:
<i>Unlöslich in konz. Salpetersäure:</i> Chlorid (weiß) Bromid (weißlich) Jodid (gelblich-weiß) Cyanid (weiß) Rhodanid (weiß) Ferrocyanid (weiß) Ferricyanid (braun)	<i>Unlöslich in konz. Salpetersäure:</i> Hypochlorit (weiß)
<i>Löslich in konz. Salpetersäure:</i> Thiosulfat [weiß, dann gelb, braun und schwarz werdend (charakteristisch)]	<i>Löslich in konz. Salpetersäure:</i> Sulfid (schwarz) Oxalat (weiß) Chromat (braunrot)

Bemerkungen.

1. *Hypochlorit* erleidet beim Kochen mit Sodalösung eine allmähliche Zersetzung und wird daher in vielen Fällen nicht mehr im Sodaauszug nachweisbar sein.

2. *Thiosulfat, Sulfid, Oxalat und Chromat* fallen nur bei schwach saurer Reaktion aus und sind bei höherer Säurekonzentration löslich. Um zu prüfen, ob ausschließlich diese Anionen zugegen sind, oder ob auch mit der Anwesenheit der anderen Ionen zu rechnen ist, fügt man das gleiche Volumen konz. Salpetersäure hinzu, so daß eine etwa 34% Salpetersäure enthaltende Lösung entsteht, und erwärmt. Sind nur *Thiosulfat, Sulfid, Oxalat und Chromat* zugegen, so tritt Auflösung ein.

Von den genannten Ionen fallen *Thiosulfat und Sulfid* auch noch bei verhältnismäßig hoher Säurekonzentration aus. Liegen diese Ionen im Sodaauszug vor, so ist daher fast stets mit ihrer Ausfällung bei der vorliegenden Gruppenreaktion zu rechnen.

III. Einzelreaktionen.

Die Untersuchung ist auf den Nachweis derjenigen Anionen zu beschränken, deren Anwesenheit auf Grund der Gruppenreaktionen möglich ist.

1. Prüfung auf Tartrat.

a) *Silberspiegelprobe*. Etwas Silbernitratlösung wird tropfenweise mit soviel Ammoniak versetzt, bis der zunächst entstehende braune Niederschlag von *Silberoxyd* eben wieder in Lösung geht. Die erhaltene Lösung versetzt man mit der gleichen Menge Sodaauszug und erwärmt die Mischung sodann etwa 10 Minuten in einem siedenden Wasserbad¹⁾. Ein langsam auftretender Silberspiegel zeigt *Tartrat* an. Ein schwarzer Spiegel ist nicht beweisend.

Störung.

Chlorid, Hypochlorit, Bromid, Jodid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Cyanid, Rhodanid, Chromat, Borat, Phosphat, Oxalat, Nitrit, Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Arsen, Antimon, Zinn, Blei (Abscheidung von Niederschlägen mit Silbernitrat; hierdurch gelegentlich Verhinderung des Silberspiegels; in seltenen Fällen auch Vortäuschung von *Tartrat* durch Bildung eines Silberspiegels). – Der Ausfall der Reaktion ist bei Anwesenheit der genannten störenden Ionen nicht als strenger Beweis für die An- oder Abwesenheit von *Tartrat* anzusehen.

Bemerkungen.

1. Die Abscheidung des Silberspiegels erfolgt bisweilen nur an einer kleinen Stelle der Reagensglaswandung, und zwar häufig am oberen Rand der Flüssigkeit. Auch ein kleiner Silberspiegel hat als beweisend zu gelten.

¹⁾ Man verwende ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas.

2. Bei negativem Ausfall wiederhole man die Reaktion nochmals mit etwas geänderten Mengen, wobei darauf zu achten ist, daß die ammoniakalische Silbernitratlösung im Überschuß ist.

b) Kupfersulfatprobe (in der Substanz auszuführen). Etwas Substanz wird mit gleichen Mengen Kupfersulfatlösung und Natronlauge versetzt, $\frac{1}{2}$ Minute kräftig geschüttelt und filtriert. Eine Blaufärbung des Filtrates zeigt *Tartrat* an. Bei negativem Ausfall der Reaktion empfiehlt es sich, diese nochmals unter Anwendung etwas geänderter Mengenverhältnisse zu wiederholen.

Störungen.

1. **Ammoniumverbindungen** (Bildung von blauem Kupfertetrammin-sulfat, das unter den angewandten Bedingungen ebenfalls löslich ist). – Zur Beseitigung der Störung kocht man so lange mit Natronlauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht, läßt erkalten und führt dann die Reaktion in der angegebenen Weise durch.

2. **Arsenit** (Bildung von Kupferarsenit, das in Natronlauge mit grün-blauer Farbe löslich ist). – Zur Beseitigung der Störung stellt man eine Lösung der Substanz in starker Salzsäure her, fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Mit dem getrockneten Rückstand führt man dann die Reaktion, wie angegeben, aus.

3. **Färbende Bestandteile**, insbesondere Chromat (Verdeckung der durch Tartrat hervorgerufenen Blaufärbung bzw. Bildung von Mischfarben). – Unter den genannten Bedingungen ist Tartrat durch die Kupfersulfatprobe nicht nachweisbar.

2. Prüfung auf Oxalat.

Der essigsäure Sodaauszug wird mit Calciumchloridlösung versetzt. Eine weiße kristalline Fällung von Calciumoxalat zeigt Oxalat an.

Identifizierung. Man filtriert, wäscht zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gründlich aus, löst den Rückstand in wenig heißer verdünnter Schwefelsäure und versetzt in kleinen Anteilen mit Kaliumpermanganatlösung. Eine starke Entfärbung zeigt Oxalat an. Erwärmen begünstigt die Reaktion.

Störungen.

1. **Sulfat, Phosphat** (bei Anwesenheit von viel Sulfat oder Phosphat kann Calciumsulfat oder Calciumphosphat ausfallen). – Unterscheidung: Bei der Identifizierung tritt keine oder eine nur äußerst geringfügige Entfärbung des Permanganats (Verunreinigungen) ein.

2. **Fluorid** (Ausfällung von meist schlecht filtrierbarem weißem Calciumfluorid). – Unterscheidung: Bei der Identifizierung tritt keine oder eine nur äußerst geringfügige Entfärbung des Permanganats (Verunreinigungen) ein.

3. **Oxydierende Stoffe** (Oxydation des Oxalats bei der Herstellung des Sodaauszuges). – Liegen oxydierende Stoffe vor, und ist die Prüfung auf

Oxalat negativ ausgefallen, so digeriert man 1–2 g Substanz einige Minuten in der Kälte unter wiederholtem Umrühren mit Calciumchloridlösung. Hierauf wird filtriert und der Rückstand, der das Oxalat als Calciumoxalat enthält, mit Wasser und darauffolgend mit Essigsäure ausgewaschen. Den erhaltenen Rückstand verwendet man sodann zur Herstellung eines gesonderten Sodaauszuges und prüft diesen, wie angegeben, auf Oxalat. – Die Berücksichtigung dieser Störung ist bei Übungsanalysen im allgemeinen nicht erforderlich.

3. Prüfung auf Permanganat.

Eine violette Färbung des Sodaauszuges zeigt *Permanganat* an. Ist der Sodaauszug ungefärbt, so kann umgekehrt Permanganat im Sodaauszug nicht enthalten sein.

Identifizierung (im allgemeinen nicht erforderlich). Mit Wasserstoffperoxyd oder Ammoniumoxalat tritt Entfärbung des schwefelsauren Sodaauszuges ein.

Störung.

Reduzierende Stoffe oder Peroxyde (Zerstörung des Permanganates bei der Herstellung des Sodaauszuges). – Man prüft in diesem Fall, indem man etwas Substanz auf ein Stück feuchtes Filtrierpapier ausstreut. Violette, im Papier allmählich auseinanderfließende Punkte zeigen *Permanganat* an.

4. Prüfung auf Chromat.

Nur auszuführen, wenn der Sodaauszug gelb gefärbt ist. Anderenfalls ist Chromat abwesend.

Der schwefelsaure Sodaauszug wird mit 1 ccm Äther und etwas Wasserstoffperoxyd versetzt. Eine vorübergehende Blaufärbung von *Perchromsäure*, die beim Schütteln in den Äther übergeht, zeigt *Chromat* an.

Störung.

Jodid (Bildung von elementarem Jod, das mit brauner Farbe in den Äther übergeht; dadurch Verdeckung der durch Chromat hervorgerufenen Blaufärbung. Reduktion des Chromats zu Chromisalz). – Zur Vermeidung der Störung versetzt man den Sodaauszug ohne anzusäuern mit Silbernitratlösung im Überschuß, fügt 1 ccm Äther und etwas Wasserstoffperoxyd hinzu und säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an. Ist Chromat zugegen, so wird das ursprünglich ausgefällte Silberchromat in Silberchlorid und Chromsäure übergeführt, welche durch Blaufärbung des Äthers in Erscheinung tritt, während Silberjodid ungelöst verbleibt. Die ausgefällten Silbersalze stören die Erkennbarkeit der Blaufärbung nicht.

Bemerkung.

Ist im Sodaauszug der Nachweis von Chromat erbracht, so kann dieses auch von einem Gehalt der Substanz an Dichromat herrühren, das bei der Herstellung des Sodaauszuges in Chromat umgewandelt wurde.

5. Prüfung auf Ferrocyanid.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit stark verdünnter Ferrichloridlösung versetzt. Eine blaue Fällung von *Berlinerblau* zeigt *Ferrocyanid* an. Sind nur geringe Mengen zugegen, so entsteht eine tief grünblau gefärbte Lösung, aus der man den blauen Niederschlag vielfach durch Erwärmen mit Ammoniumchloridlösung ausfällen kann.

Störungen.

1. Permanganat, Chromat (*Oxydation des Ferrocyanids zu Ferricyanid*). – Bei Anwesenheit dieser Ionen ist Ferrocyanid nicht nachweisbar.

2. Rhodanid (*Bildung von rotem Ferrirhodanid; dadurch Verdeckung des bei Anwesenheit von Ferrocyanid entstehenden blauen Niederschlages*). – Die Störung läßt sich vermeiden, indem man die Ferrichloridlösung in sehr starker Verdünnung tropfenweise hinzufügt. Es entsteht hierbei anfänglich nur Berlinerblau und erst bei weiterem Zusatz Ferrirhodanid.

3. Eisen, Zink, Silber, Kupfer (*Bildung von unlöslichen Ferrocyaniden beim Ansäuern des Sodaauszuges; bei Anwesenheit nur geringer Mengen Ferrocyanid kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch dem Nachweis entgehen*). – Bestehen Anzeichen für die genannte Störung (*Ausfällung eines im Überschuß unlöslichen Niederschlages beim Ansäuern des Sodaauszuges und gleichzeitig negativer Ausfall der Reaktion auf Ferrocyanid*), so prüft man die mit Säure entstehende Fällung gesondert auf Ferrocyanid. Zu diesem Zweck stellt man sich eine größere Menge davon her, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, spült den Niederschlag nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas, läßt absitzen, gießt das überstehende Wasser ab und kocht kurze Zeit mit Sodalösung. Hierauf wird von dem Niederschlag, der das Kation als Hydroxyd oder basisches Carbonat enthält, abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und sodann mit Ferrichloridlösung auf Ferrocyanid geprüft.

6. Prüfung auf Ferricyanid.

Der salzsaure Sodaauszug gibt bei Gegenwart von *Ferricyanid* mit einer kalt hergestellten Ferrosulfatlösung eine blaue Fällung von *Berlinerblau*, bei Anwesenheit geringer Mengen eine grünblau gefärbte Lösung (vgl. Abschnitt 5, oben).

Störungen.

1. Ferrocyanid (*Bildung von Berlinerblau mit dem oft in Ferrosulfat als Verunreinigung enthaltenen Ferrisulfat*). – Man überzeuge sich durch die Reaktion mit Ammoniumrhodanid davon, ob das verwendete Ferrosulfat frei von Ferrisulfat ist und wiederhole gegebenenfalls die Reaktion nochmals mit reinem Ferrosulfat.

2. Nitrit (*Bildung von braunem Nitrosoferrosulfat; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit der durch Ferricyanid hervorgerufenen Fällung*). – Man erhitzt die salzsaure Lösung vor Ausführung der Reaktion kurz zum beginnenden Sieden, um die Zerfallsprodukte der salpetrigen Säure zu

vertreiben, kühlt dann rasch ab und prüft mit Ferrosulfatlösung auf Ferricyanid.

3. Rhodanid (Bildung von Ferrirhodanid mit dem oft in Ferrosulfat als Verunreinigung enthaltenen Ferrisulfat; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit der durch Ferricyanid hervorgerufenen Fällung). – Man wiederhole die Reaktion nochmals mit reinem Ferrosulfat.

4. Zink (Bildung von gelbbraunem Zinkferricyanid beim Ansäuern des Sodaauszuges; bei Anwesenheit nur geringer Mengen Ferricyanid kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch dem Nachweis entgehen). – Zur Vermeidung der Störung erwärmt man die salzsaure Mischung, wodurch der Niederschlag sich auflöst, und prüft dann in der Hitze mit Ferrosulfat auf Ferricyanid.

5. Eisen, Silber, Kupfer (Bildung von unlöslichen Ferricyaniden beim Ansäuern des Sodaauszuges; bei Anwesenheit nur geringer Mengen Ferricyanid kann dieses vollständig ausgefällt werden und dadurch dem Nachweis entgehen). – Bestehen Anzeichen für die genannte Störung, so prüft man die mit Säure entstehende Fällung gesondert auf Ferricyanid. Man verfährt zu diesem Zweck wie in Abschnitt 5, Störung 3 (S. 91) angegeben, prüft aber nach der Behandlung mit Sodalösung das Filtrat mit Ferrosulfatlösung auf Ferricyanid.

7. Prüfung auf Cyanid.

Der schwefelsaure Sodaauszug wird in einem kleinen Becherglas unter Bedeckung mit einem Uhrglas, an das ein Stück mit gelbem Ammoniumsulfid benetztes Filtrierpapier angeheftet ist, gelinde erwärmt. Es entweicht hierbei Cyanwasserstoff, der mit dem Ammoniumsulfid Ammoniumrhodanid bildet. Das Papier wird sodann mit verdünnter, salzsäurehaltiger Ferrichloridlösung betupft. Eine Rotfärbung zeigt Rhodanid an und beweist damit die Anwesenheit von Cyanid in der Substanz.

Störungen.

1. Ferrocyanid, Ferricyanid (Zersetzung unter Bildung von Cyanwasserstoff, der ebenso reagiert). – Zur Beseitigung der Störung stumpt man 20 ccm Sodaauszug in einem Erlenmeyerkolben von 100 ccm Fassungsvermögen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion ab und verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, der mit einem bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsrohr und einem zweifach gebogenen Überleitungsrohr versehen ist. Hierauf leitet man aus einem Kippapparat Kohlendioxyd ein und erhitzt zugleich die Mischung zum Sieden. Bei Anwesenheit von Cyanid entweicht Cyanwasserstoff, welcher durch das Überleitungsrohr in eine in einem Reagensglas befindliche, mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung eingeleitet wird und diese unter Abscheidung von weißem Silbercyanid trübt. Ferrocyanid und Ferricyanid werden unter diesen Versuchsbedingungen nicht zersetzt und geben daher keine Trübung.

Identifizierung. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag von Silbercyanid wird mit etwas gelbem Ammoniumsulfid erwärmt. Man filtriert von dem gebildeten Silbersulfid ab, dampft das Filtrat stark ein

(Abzug!), säuert mit Salzsäure an und fügt Ferrichloridlösung hinzu. Eine Rotfärbung zeigt Rhodanid an und beweist damit die Anwesenheit von Cyanid in der Substanz.

2. Rhodanid (Entwicklung von flüchtigem Rhodanwasserstoff, der mit Ammoniumsulfid Ammoniumrhodanid bildet und ebenfalls eine Rotfärbung verursacht). – Zur Vermeidung der Störung treibt man, wie bei Störung I (oben) angegeben, den Cyanwasserstoff mit Kohlendioxyd über, wobei Rhodanid nicht flüchtig ist und daher im Rückstand verbleibt.

3. Silber (Bildung von Silbercyanid, welches bei der Herstellung des Sodaauszuges nicht oder nur in Spuren in Natriumcyanid übergeht. Cyanid ist daher bei Anwesenheit von überschüssigem Silber im Sodaauszug meist nicht nachweisbar). – Hat die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes nach Abschnitt b (S. 115) oder d (S. 116) die Anwesenheit von Silber ergeben und ist gleichzeitig die Prüfung auf Cyanid im Sodaauszug negativ ausgefallen, so besteht die Möglichkeit, daß trotzdem Cyanid zugegen ist.

Man löst in diesem Fall etwas Substanz in heißer verdünnter Salpetersäure. Verbleibt hierbei kein Rückstand, so ist Cyanid abwesend. Anderenfalls wird filtriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und der Rückstand kurze Zeit mit 25%igem Ammoniak digeriert. Man filtriert wieder und säuert das Filtrat mit Salpetersäure an. Das hierdurch ausgefallene Silbercyanid wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in ein Reagensglas gespült. Sodann versetzt man mit der gleichen Menge Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, wobei die Mündung des Reagensglases mit einem Stück Filtrierpapier, an dem sich ein Tropfen gelbes Ammoniumsulfid befindet, bedeckt wird. Bei Anwesenheit von Cyanid entweicht Cyanwasserstoff, der mit Ammoniumsulfid Ammoniumrhodanid bildet, das, wie angegeben, mit Ferrichloridlösung nachgewiesen wird. – Das Verfahren ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rhodanid nicht anwendbar.

4. Quecksilber (Bildung von undissoziiertem Quecksilbercyanid, welches beim Erwärmen mit Schwefelsäure keinen Cyanwasserstoff liefert). – Zur Vermeidung der Störung versetzt man den Sodaauszug – ohne anzusäuern – mit gelbem Ammoniumsulfid und filtriert von dem ausgefallenen Quecksilbersulfid ab. Bei Anwesenheit von Cyanid enthält das Filtrat Rhodanid, das wie üblich mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung nachgewiesen wird. – Das Verfahren ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rhodanid nicht anwendbar.

8. Prüfung auf Rhodanid.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit stark verdünnter Ferrichloridlösung versetzt. Eine Rotfärbung, hervorgerufen durch Ferrirhodanid, zeigt Rhodanid an.

Störungen.

1. Jodid (Bildung von elementarem Jod, das die Lösung braun färbt und die durch Rhodanid bedingte Rotfärbung verdeckt). – Zur Vermeidung der Störung versetzt man den salpetersauren Sodaauszug mit Silbernitrat im Überschuß, schüttelt um und gießt die überstehende Flüssigkeit ab. Der Niederschlag, der neben anderen Silbersalzen Silberjodid und Silberrhodanid enthält, wird wiederholt durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, mit 25%igem Ammoniak versetzt, kräftig geschüttelt und von dem un-

gelösten Silberjodid abfiltriert. Das Filtrat, welches das Silberrhodanid enthält, wird mit Ammoniumsulfid geschüttelt und nach kurzer Zeit von dem gebildeten Silbersulfid abfiltriert. Das nunmehr erhaltene silberfreie Filtrat, welches Ammoniumrhodanid enthält, wird mit Zusatz von etwas Sodaauslösung eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und sodann, wie angegeben, auf Rhodanid geprüft.

Ist zugleich Cyanid zugegen, so ist das angegebene Verfahren nur bei Verwendung von farblosem, völlig polysulfidfreiem Ammoniumsulfid anwendbar, da Cyanid mit Ammoniumpolysulfid Rhodanid bilden würde. Anderenfalls entfernt man zuerst das Cyanid, indem man nach Abschnitt 7, Störung 1 (S. 92) Kohlendioxyd durch die mit Schwefelsäure abgestumpfte Lösung hindurchleitet, bis das entweichende Gas mit salpetersaurer Silbernitratlösung keine Trübung mehr gibt, und verfährt dann wie oben angegeben.

2. Ferrocyanid, Ferricyanid (Bildung von Berlinerblau oder braunem Ferriferricyanid; dadurch Verdeckung der durch Rhodanid bedingten Rotfärbung). – Die Störung läßt sich in vielen Fällen vermeiden, indem man die Lösung nach Zugabe des Ferrichlorids mit Äther ausschüttelt. Hierbei geht das Ferrirhodanid in den Äther über und ist an der roten Farbe zu erkennen, während Berlinerblau und Ferriferricyanid in der wäßrigen Schicht zurückbleibt. Da die Löslichkeit des Ferrirhodanids in Äther von verschiedenen Begleitumständen abhängig ist, empfiehlt es sich – falls beim Ausschütteln keine Rotfärbung des Äthers eingetreten ist – die Reaktion nochmals unter geänderten Mengenverhältnissen zu wiederholen.

3. Fluorid (Entfärbung des Ferrirhodanids durch Bildung des farblosen Eisenhexafluorid-Komplexes). – Zur Vermeidung der Störung versetzt man die farblose Lösung nach Ausführung der Reaktion noch mit einem großen Überschuß an Ferrichloridlösung oder fügt noch etwas konz. Salzsäure hinzu. Hierbei tritt die rote Farbe des Ferrirhodanids in Erscheinung.

4. Nitrit (Zerstörung des Rhodanions). – Um die Möglichkeit dieser Störung zu verringern, führt man die Reaktion in starker Verdünnung sofort nach dem erfolgten Ansäuern aus. Eine nachträgliche Entfärbung des Ferrirhodanids ist nicht zu beachten.

5. Silber (Bildung von Silberrhodanid, welches bei der Herstellung des Sodaauszuges nicht oder nur in Spuren in Natriumrhodanid übergeht. Rhodanid ist daher bei Anwesenheit von überschüssigem Silber im Sodaauszug nicht nachweisbar). – Hat die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes nach Abschnitt b (S. 115) oder d (S. 116) die Anwesenheit von Silber ergeben und ist gleichzeitig die Prüfung auf Rhodanid im Sodaauszug negativ ausgefallen, so besteht die Möglichkeit, daß trotzdem Rhodanid zugegen ist.

Man löst in diesem Fall etwas Substanz in heißer verdünnter Salpetersäure. Verbleibt hierbei kein Rückstand, so ist Rhodanid abwesend. Anderenfalls wird filtriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und der Rückstand kurze Zeit mit 25%igem Ammoniak digeriert. Man filtriert wieder und säuert das Filtrat mit Salpetersäure an. Das hierdurch ausgefallene Silberrhodanid wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in einem Reagensglas mit etwas Ammoniumsulfid erwärmt. Man filtriert von dem gebildeten Silbersulfid ab, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Sodaauslösung stark ein (Abzug!), säuert mit Salzsäure an und fügt Ferrichloridlösung hinzu. Eine Rotfärbung zeigt Rhodanid an. – Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cyanid, Ferrocyanid, Ferricyanid ist das Verfahren nicht anwendbar.

9. und 10. Prüfung auf Jodid und Bromid.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit 1–2 ccm Chloroform versetzt und sodann in kleinen Anteilen verdünnte Chloraminlösung¹⁾ oder Chlorwasser hinzugefügt. Hierbei ist nach jeder Zugabe unter Verschuß mit dem Daumen kräftig zu schütteln. Eine Violettfärbung des Chloroforms, hervorgerufen durch *elementares Jod*, zeigt *Jodid*, eine Braunfärbung, hervorgerufen durch *elementares Brom*, *Bromid* an.

Ist zugleich *Jodid* und *Bromid* zugegen, so scheidet sich zunächst nur *Jod* – unter Violettfärbung des Chloroforms – ab. Führt man dann mit dem Zusatz des Chloramins oder Chlorwassers fort und schüttelt nach jeder Zugabe die Mischung kräftig durch, so verschwindet die durch *Jod* hervorgerufene Violettfärbung allmählich wieder, da das *Jod* zu farbloser *Jodsäure* oxydiert wird. Bei weiterem Zusatz färbt sich dann das Chloroform infolge Ausscheidung von *elementarem Brom* braun und schließlich infolge Bildung von *Chlorbrom* weingelb.

Störungen.

1. Reduzierende Stoffe, z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Verbrauch des zugefügten Chloramins). – Die Störung wird beseitigt, indem man einen entsprechenden Überschuß an Reagenslösung verwendet.

2. Nitrit (Verhinderung der Bromausscheidung). – Zur Vermeidung der Störung kocht man den salzsauren Sodaauszug, um die Zersetzungsprodukte der salpetrigen Säure zu vertreiben, kühlt dann ab und führt die Reaktion, wie angegeben, aus.

3. Silber (Bildung von Silberjodid und Silberbromid, welches bei der Herstellung des Sodaauszuges nicht oder nur in Spuren angegriffen wird. Jodid und Bromid ist daher bei Anwesenheit von überschüssigem Silber im Sodaauszug nicht nachweisbar). – Hat die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes nach Abschnitt b (S. 115) oder d (S. 116) die Anwesenheit von Silber ergeben und ist gleichzeitig die Prüfung auf Jodid und Bromid im Sodaauszug negativ ausgefallen, so besteht die Möglichkeit, daß diese Ionen trotzdem zugegen sind.

Man löst in diesem Fall etwas Substanz in heißer verdünnter Salpetersäure. Verbleibt hierbei kein unlöslicher Rückstand, so ist Jodid und Bromid abwesend. Anderenfalls wird filtriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und der Rückstand nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült. Sodann versetzt man mit der gleichen Menge Zinkstaub²⁾ und verdünnter Schwefelsäure, erhitzt einige Minuten zum Sieden und filtriert von dem unlöslich verbliebenen Rückstand, der metallisches Silber enthält, ab. Das Filtrat, welches das ursprünglich an Silber gebundene Bromid und Jodid als Bromwasserstoff und Jodwasserstoff enthält, teilt man in zwei Teile und prüft den einen Teil mit Chloroform und Chloramin,

¹⁾ Die Chloraminlösung ist jeweils frisch aus 1 Teil Chloramin „Heyden“ und 5–10 Teilen Wasser zu bereiten.

²⁾ Der zu verwendende Zinkstaub muß frei von Chlorid sein. Man prüfe die salpetersaure Lösung des Zinkstaubes mit Silbernitrat auf Chlorid.

wie angegeben, auf Jodid und Bromid, während der zweite Teil zur Prüfung auf Chlorid vorläufig zurückgestellt wird.

Bemerkung.

Liegen größere Mengen Jodid vor, so gestaltet sich die zur Erkennung von Bromid nötige Überführung in elementares Jod und Jodsäure bisweilen unständig. Um rascher zum Ziel zu kommen, empfiehlt es sich in diesem Fall, die Hauptmenge des Jods, die sich in der tief violett gefärbten Chloroformschicht befindet, vor der Oxydation zu Jodsäure durch Dekantieren abzutrennen. Die wäßrige Schicht, die neben dem gesamten Bromid nur noch wenig Jodid enthält, wird nunmehr mit Chloroform und dann, wie oben angegeben, in kleinen Anteilen mit Chloraminlösung versetzt.

11. Prüfung auf Chlorid.

a) *Reaktion mit Silbernitrat.* Wurde bei Gruppenreaktion 4 mit Silbernitratlösung eine weiße Fällung erhalten, die auch beim Erwärmen nach Zusatz eines gleichen Volumens konz. Salpetersäure nicht in Lösung ging, und sind Bromid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Ferrocyanid, Ferricyanid und Hypochlorit abwesend, so ist die Gegenwart von Chlorid erwiesen. Anderenfalls sind folgende Störungen zu berücksichtigen.

Störungen.

1. Cyanid (Bildung von weißem Silbercyanid). – Man entfernt zunächst Cyanid nach Abschnitt 7, Störung I (S. 92), wobei so lange Kohlendioxyd eingeleitet wird, bis das entweichende Gas mit salpetersaurer Silbernitratlösung keine Trübung mehr gibt. Hierauf macht man die Untersuchungslösung salpetersauer und fügt Silbernitratlösung hinzu. Eine weiße Fällung kann dann nur noch durch Chlorid bedingt sein.

2. Ferrocyanid, Ferricyanid (Bildung von weißem Silberferrocyanid und braunem Silberferricyanid). – Die Störung wird beseitigt, indem man den schwefelsauren Sodaauszug mit Kupfersulfatlösung im Überschuß versetzt und erwärmt. Man filtriert von dem entstandenen Kupferferrocyanid und Kupferferricyanid ab, verdünnt und erwärmt das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitratlösung. Eine weiße Fällung kann dann nur noch durch Chlorid bedingt sein.

3. Rhodanid (Bildung von weißem Silberrhodanid). – Zur Beseitigung der Störung wird der schwefelsaure Sodaauszug mit Kupfersulfatlösung und schwefliger Säure¹⁾, beides im Überschuß, versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Man filtriert von dem ausgefallenen Cuprorhodanid ab und dampft das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds auf die Hälfte ein. Hierauf verdünnt man und fügt verdünnte Salpetersäure und Silbernitratlösung hinzu. Eine weiße Fällung kann dann nur noch durch Chlorid bedingt sein. – Ist gleichzeitig Ferrocyanid oder Ferricyanid zugegen, so werden diese zugleich gemeinsam mit dem Rhodanid entfernt.

4. Bromid, Jodid (Bildung von gelblichem Silberbromid und Silberjodid). – Zur Vermeidung der Störung wird der salpetersaure Sodaauszug mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt, so daß eine etwa

¹⁾ Die schweflige Säure ist vor Ausführung der Reaktion mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Abwesenheit von Chlorid zu prüfen.

34% Salpetersäure enthaltende Lösung entsteht. Darauf fügt man 5%ige Kaliumpermanganatlösung und einige Kubikzentimeter Aceton hinzu und erhitzt kurz zum Sieden (Abzug!), bis das Kaliumpermanganat zu Braunstein reduziert ist. Nach dem Abkühlen fügt man Wasserstoffperoxyd hinzu, bis der Braunstein in Lösung gegangen ist, und versetzt schließlich mit Silbernitratlösung. Eine weiße Fällung kann dann nur noch durch Chlorid bedingt sein¹).

5. Hypochlorit (Hypochlorit wird bei der Herstellung des Sodaauszuges zerstört. Hierbei entsteht u. a. Chlorid, das einen Chloridgehalt der Substanz vertauscht. Eine weitere Störung wird verursacht, wenn der Sodaauszug noch Hypochlorit enthält, da dieses mit Silbernitrat weißes Silberchlorid neben löslichem Silberchlorat bildet). – Eine Vermeidung der Störung ist mit einfachen Mitteln nicht möglich.

6. Silber (Bildung von Silberchlorid, welches bei der Herstellung des Sodaauszuges nicht oder nur in Spuren in Natriumchlorid übergeführt wird. Chlorid ist daher bei Anwesenheit von überschüssigem Silber im Sodaauszug nicht nachweisbar). – Hat die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes nach Abschnitt b (S. 115) oder d (S. 116) die Anwesenheit von Silber ergeben und ist gleichzeitig die Prüfung auf Chlorid im Sodaauszug negativ ausgefallen, so besteht die Möglichkeit, daß trotzdem Chlorid zugegen ist. Man prüft in diesem Fall die nach Abschnitt 9–10, Störung 3 (S. 95) durch Reduktion mit Zinkstaub erhaltene schwefelsaure Lösung auf Chlorid, wobei die oben angegebenen Störungen des Chloridnachweises zu berücksichtigten sind.

b) *Chromylchloridreaktion* (in der Substanz auszuführen). Etwas Substanz wird in einem Reagensglas mit einer mehrfachen Menge gepulvertem Kaliumdichromat und einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure gründlich verrührt (Glasstab). Man verbindet hierauf das Gefäß mit einem 2fach gebogenen Gasüberleitungsrohr, dessen Ende in ein mit ½ ccm Natronlauge beschicktes zweites Reagensglas taucht, und erhitzt sodann die Mischung. Bei Anwesenheit von Chlorid entweichen rotbraune Dämpfe von Chromylchlorid, die mit der Natronlauge gelbes Natriumchromat bilden.

Identifizierung. Die gelbe Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit 1 ccm Äther und etwas Wasserstoffperoxyd versetzt. Eine vorübergehende Blaufärbung, die beim Schütteln in den Äther übergeht, zeigt Chromat an und beweist damit die Anwesenheit von Chlorid in der Substanz.

Störungen.

1. Bromid, Jodid (Entwicklung von elementarem Brom und Jod, die bei der Perchromsäurereaktion mit brauner Farbe in den Äther übergehen; dadurch Verdeckung der durch Chromat bedingten Blaufärbung). – Bei Anwesenheit der genannten Ionen säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an. Tritt hierbei eine Fällung von elementarem Jod auf, so wird diese abfiltriert. Die essigsäure Lösung wird sodann mit Bariumchlorid versetzt. Eine gelbe Fällung von Bariumchromat zeigt Chromat an

¹) Nach Beendigung des Versuches ist die Untersuchungslösung in den Ausguß unter dem Abzug zu entleeren (Bromaceton ist eine augenreizende leicht flüchtige Verbindung).

und beweist damit die Anwesenheit von Chlorid in der Substanz. – Eine weiße Fällung, die durch Bariumfluorid, Bariumsilicofluorid oder Bariumsulfat bedingt sein kann, ist nicht beweisend. Um festzustellen, ob die mit Bariumchlorid erzeugte Fällung Bariumchromat enthält, versetzt man in Zweifelsfällen den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, filtriert nötigenfalls und weist im Filtrat Chromat durch die Perchromsäurereaktion nach.

2. Reduzierende Stoffe, z. B. Na_2SO_3 , FeSO_4 (Reduktion des Dichromats zu grünem Chromisulfat). – Bei Anwesenheit reduzierender Stoffe führt man die Reaktion mit einer entsprechend größeren Menge Kaliumdichromat aus. Nach Beendigung der Reaktion muß die zurückbleibende Mischung nicht grün, sondern durch Überschuß an Dichromat rotbraun gefärbt sein.

3. Oxydierende Stoffe, z. B. KMnO_4 , NaNO_3 (Bildung von elementarem Chlor an Stelle von Chromylchlorid). – Bei Vorliegen dieser Störung beschränkt sich der Nachweis des Chlorids auf die Reaktion mit Silbernitrat nach Abschnitt a (oben).

4. Chlorat (Gefahr einer Explosion; Bildung von elementarem Chlor an Stelle von Chromylchlorid). – Bei Anwesenheit von Chlorat beschränkt sich der Nachweis des Chlorids auf die Reaktion mit Silbernitrat nach Abschnitt a (oben).

5. Silber, Quecksilber (Bildung von Silberchlorid, Mercurichlorid, Mercurochlorid, in denen Chlorid meist nicht durch die Chromylchloridreaktion nachweisbar ist). – Bei Vorliegen dieser Störung beschränkt sich der Nachweis des Chlorids auf die Reaktion mit Silbernitrat nach Abschnitt a (oben).

12. Prüfung auf Chlorat.

Der Sodauszug wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und sodann mit schwefliger Säure¹⁾ im Überschuß versetzt. Man kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Geruches nach Schwefeldioxyd und fügt dann verdünnte Salpetersäure und Silbernitratlösung hinzu. Eine weiße Fällung von Silberchlorid zeigt Chlorid an und beweist damit die Anwesenheit von Chlorat in der Substanz.

Störungen.

1. Hypochlorit (Hypochlorit wird bei der Herstellung des Sodauszuges zerstört. Hierbei entsteht u. a. Chlorat, das einen Chloratgehalt der Substanz vortäuscht. Eine weitere Störung wird verursacht, wenn der Sodauszug noch Hypochlorit enthält, da dieses mit Silbernitrat Silberchlorid und Silberchlorat bildet). – Eine Vermeidung der Störung ist mit einfachen Mitteln nicht möglich.

2. Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Ferrocyamid, Ferri-cyanid, gelegentlich Thiosulfat, Sulfid (Bildung von Niederschlägen mit Silbernitrat). – Die Störung wird beseitigt, indem man den schwefelsauren Sodauszug mit Silbernitrat in geringem Überschuß versetzt und filtriert. Das Filtrat wird, wie angegeben, mit schwefliger Säure behandelt. Hierbei

¹⁾ Vgl. S. 96, Anm. 1.

fällt, falls Chlorat zugegen ist, unmittelbar eine dem vorhandenen Überschuf an Silbernitrat entsprechende Menge Silberchlorid sowie häufig auch weißes Silbersulfid aus. Man fügt konz. Salpetersäure und nochmals Silbernitrat zu. Liegt kein Chlorat vor, so geht der Niederschlag in Lösung, der dann nur aus Silbersulfid bestand. Anderenfalls bleibt der weiße, aus Silberchlorid bestehende Niederschlag unlöslich.

13. Prüfung auf Perchlorat.

Etwas Ferrosulfatlösung wird mit einer zur vollständigen Fällung nicht genügenden Menge Natronlauge versetzt. Die entstehende Aufschwemmung von *Ferrohydroxyd* versetzt man sodann mit dem mit Schwefelsäure gegen Lackmuspapier neutralisierten Sodaauszug (sehr schwach saure Reaktion schadet nicht) und kocht einige Minuten, wobei keine Auflösung eintreten darf. Hierauf versetzt man mit konz. Salpetersäure und Silbernitratlösung. Ein weißer Niederschlag von *Silberchlorid* zeigt Chlorid an und beweist damit die Anwesenheit von *Perchlorat* in der Substanz.

Störungen.

1. Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Ferrocyanid, Ferricyanid, gelegentlich Thiosulfat, Sulfid (Bildung von Niederschlägen mit Silbernitrat). – Die Störung wird beseitigt, indem man den salpetersauren Sodaauszug mit Silbernitrat im Überschuf versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit Sodalösung neutralisiert und, wie angegeben, mit *Ferrohydroxyd* gekocht und weiterbehandelt.

2. Chlorat (Reduktion zu Chlorid durch *Ferrohydroxyd*; dadurch Vortäuschung von *Perchlorat*). – Zur Beseitigung der Störung entfernt man Chlorat nach Abschnitt 12 (S. 98) durch Kochen des schwefelsauren Sodaauszuges mit schwefliger Säure und Zugabe von überschüssigem Silbernitrat. Man filtriert von dem ausgefällten Silberchlorid ab und prüft eine Probe des Filtrates durch erneutes Kochen mit schwefliger Säure in gleicher Weise auf Vollständigkeit der Reduktion. Eine zweite Probe des Filtrates wird durch Zugabe von Salzsäure auf Anwesenheit eines Überschusses an Silbernitrat geprüft. Der Rest des Filtrates wird schließlich mit Sodalösung neutralisiert und, wie angegeben, mit *Ferrohydroxyd* gekocht und weiterbehandelt.

3. Hypochlorit (aus Hypochlorit entsteht sowohl bei der Herstellung des Sodaauszuges wie auch bei der Reaktion mit Silbernitrat Chlorat, das sich gegenüber *Ferrohydroxyd* wie *Perchlorat* verhält). – Zur Vermeidung der Störung kocht man den schwefelsauren Sodaauszug nach Abschnitt 12 (S. 98) mit schwefliger Säure, wodurch sowohl Hypochlorit selbst, als auch das aus Hypochlorit entstandene Chlorat zu Chlorid reduziert wird. Sodann versetzt man mit Silbernitrat im Überschuf, filtriert und weist im Filtrat, wie angegeben, *Perchlorat* nach.

14. Prüfung auf Sulfid.

Der Sodaauszug wird tropfenweise mit Essigsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft und, wie folgt, auf Sulfid geprüft.

a) *Reaktion mit Fuchsin-Malachitgrün.* Man versetzt in kleinen Anteilen mit Fuchsin-Malachitgrünlösung. Eine Entfärbung, hervorgerufen durch *Reduktion der beiden Farbstoffe*, zeigt Sulfid an.

Störungen.

1. **Hypochlorit, Peroxyd** [die genannten Ionen werden meist bei der Herstellung des Sodaauszuges zerstört. Falls noch im Sodaauszug vorhanden, bedingen sie ebenfalls eine Entfärbung der Fuchsin-Malachitgrünlösung (bei Peroxyd nur langsam)]. – Ein positiver Ausfall der Reaktion ist bei Anwesenheit der genannten Ionen nicht beweisend.

2. **Elementarer Schwefel** (Bildung von Sulfid bei der Herstellung des Sodaauszuges). – Man entfernt den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff nach den Angaben auf S. 82, Störung 1.

b) *Reaktion mit Zinksulfat und Nitroprussidnatrium.* Man versetzt mit dem gleichen Volumen konz. Zinksulfatlösung, einigen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung und 1–2 Tropfen Kaliumferrocyanidlösung und schüttelt um. Eine erdbeerrote Fällung zeigt Sulfid an.

Störungen.

1. **Sulfid, Polysulfid** (Verfärbung des Niederschlags; dadurch Verdeckung der durch Sulfid bedingten erdbeerrotten Färbung). – Zur Beseitigung der Störung filtriert man die mit überschüssigem Zinksulfat entstehende Fällung, die das Sulfid als Zinksulfid enthält, vor der Zugabe von Nitroprussidnatrium und Kaliumferrocyanid ab. – Für den Nachweis geringer Mengen von Sulfid neben Sulfid oder Polysulfid empfiehlt es sich, die genannten störenden Ionen, wie in Abschnitt 15, Störung 1 (unten) angegeben, durch Schütteln einer Probe des Sodaauszuges mit Cadmiumcarbonat zu entfernen.

2. **Elementarer Schwefel** (Bildung von Sulfid bei der Herstellung des Sodaauszuges). – Man entfernt den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff nach den Angaben auf S. 82, Störung 1.

3. **Chromat, Peroxyd, Hypochlorit, Nitrit** (Verhinderung der durch Sulfid hervorgerufenen Färbung oder Bildung anders gefärbter Niederschläge). – Ein negativer Ausfall der Reaktion ist bei Anwesenheit der genannten Ionen nicht beweisend.

15. Prüfung auf Thiosulfat.

Der Sodaauszug wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Eine weiße bis gelblich-weiße Fällung von elementarem Schwefel, verbunden mit einer Entwicklung von Schwefeldioxyd, zeigt Thiosulfat an. Tritt keine Fällung ein, so fügt man noch etwas konz. Salzsäure hinzu und hält die Lösung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei Siedetemperatur. Tritt auch dann keine Schwefelabscheidung ein, so ist Thiosulfat abwesend.

Störungen.

1. **Elementarer Schwefel** (Bildung von Thiosulfat bei der Herstellung des Sodaauszuges). – Man entfernt den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff nach den Angaben auf S. 82, Störung 1.

2. Polysulfid, Sulfosalze, z. B. Na_3AsS_4 (Abscheidung von elementarem Schwefel oder unlöslichen Sulfiden beim Kochen mit Salzsäure). – Ist die Reaktion auf Thiosulfat positiv ausgefallen und wurde nach Abschnitt 12 (S. 80) in der Substanz Sulfid nachgewiesen, so überzeugt man sich, ob auch im Sodaauszug Sulfid vorliegt, indem man ihn – ohne zuvor anzusäuern – mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Eine blauviolette Färbung zeigt Sulfid und Polysulfid an. Bei Anwesenheit von Sulfosalzen tritt nur eine sehr schwache Violett färbung ein. – Man beseitigt die Störung, indem man den Sodaauszug – ebenfalls ohne anzusäuern – mit festem Cadmiumcarbonat kräftig durchschüttelt. Man filtriert von dem Rückstand, der aus Cadmiumsulfid und überschüssigem Cadmiumcarbonat besteht, ab und prüft eine Probe des Filtrates mit Nitroprussidnatrium auf Abwesenheit von Sulfid. Mit dem Rest der Lösung führt man, wie angegeben, die Reaktion auf Thiosulfat durch.

Zur Entfernung von Sulfosalzen verfährt man in gleicher Weise mit dem Unterschied, daß man die mit Cadmiumcarbonat versetzte Lösung vor dem Abfiltrieren etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen läßt.

3. Ferrocyanid, Ferricyanid (Zersetzung beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Berlinerblau; dadurch Verdeckung der durch Thiosulfat bewirkten Schwefelabscheidung). – Zur Beseitigung der Störung neutralisiert man den Sodaauszug mit Essigsäure gegen Lackmuspapier und versetzt mit Zinksulfatlösung im Überschuß. Hierauf wird von der Zinkferrocyanid, Zinkferricyanid und Zinkcarbonat enthaltenden Fällung abfiltriert und das Filtrat, wie angegeben, durch Kochen mit Salzsäure auf Thiosulfat geprüft.

16. Prüfung auf Sulfat.

Der salzsaure Sodaauszug wird mit Bariumchloridlösung versetzt. Eine weiße krystalline Fällung von *Bariumsulfat* zeigt *Sulfat* an. Erwärmung begünstigt die Reaktion.

Identifizierung. Heparprobe. Man bringt eine geringe Menge des abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlages an ein Magnesiastäbchen, trocknet den Niederschlag vorsichtig über der Sparflamme des Bunsenbrenners an¹⁾ und erhitzt ihn 2 Minuten in dem oberen Teil der *leuchtenden Flamme* des Bunsenbrenners. Sodann legt man das Ende des Magnesiastäbchens auf eine blanke Silbermünze²⁾ und befeuchtet mit 1 Tropfen Wasser. Ein sich allmählich bildender brauner oder schwarzer Fleck von *Silbersulfid* zeigt Sulfid an und beweist damit die Anwesenheit von *Sulfat* in der Substanz.

¹⁾ Das Anheften des Niederschlages gelingt leichter, wenn man zuerst etwas Kaliumnatriumcarbonat an das Magnesiastäbchen anschlüpft (Überschuß an Kaliumnatriumcarbonat abschleudern!). Es bildet sich dann bei der Reduktion neben *Bariumsulfid* auch etwas *Alkalisulfid*. Eine Beeinträchtigung der Reaktion findet dadurch nicht statt.

²⁾ Durch Reiben mit Seesand zu reinigen.

Störungen.

1. Polysulfid (Abscheidung von elementarem Schwefel mit Salzsäure; dadurch Verdeckung der Bariumsulfatfällung und ebenfalls positiver Ausfall der Identifizierungsreaktion). – Man beseitigt die Störung nach Abschnitt 15, Störung 2 (S. 101) durch Schütteln des Sodaauszuges mit festem Cadmiumcarbonat.

2. Thiosulfat (Abscheidung von elementarem Schwefel mit Salzsäure; dadurch Verdeckung der Bariumsulfatfällung und ebenfalls positiver Ausfall der Identifizierungsreaktion). – Zur Beseitigung der Störung¹⁾ wird der salzsaure Sodaauszug mit konz. Salzsäure versetzt und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei Siedetemperatur erhalten. Hierauf läßt man erkalten, versetzt mit einigen Kubikzentimetern Chloroform und schüttelt etwa $\frac{1}{2}$ Minute kräftig durch. Dann läßt man absitzen und filtriert die wäßrige Lösung. Eine Probe des klaren Filtrats prüft man durch nochmaliges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf Vollständigkeit der Fällung. Die Hauptmenge des Filtrates wird schließlich, wie angegeben, mit Bariumchloridlösung auf Sulfat geprüft. – Ist gleichzeitig Polysulfid anwesend, so erfolgt dessen Beseitigung gemeinsam mit derjenigen des Thiosulfats in der hier angegebenen Weise.

3. Fluorid (Abscheidung von weißem, meist schwer filtrierbarem Bariumfluorid). – Die Störung wird dadurch beseitigt, daß man konz. Salzsäure hinzufügt²⁾. Hierdurch geht Bariumfluorid in Lösung, während Bariumsulfat unlöslich zurückbleibt. – Bei der Identifizierung am Magnesiastäbchen tritt Fluorid nicht in Erscheinung.

17. Prüfung auf Nitrit.

a) *Reaktion mit Ferrosulfat.* Der schwefelsaure Sodaauszug wird mittels einer Pipette mit einigen Kubikzentimetern einer gesättigten, kalt hergestellten Ferrosulfatlösung unterschichtet. Ein brauner (bei Anwesenheit geringer Mengen amethystfarbener) Ring an der Berührungsstelle der beiden Schichten oder eine Braunfärbung der Lösung zeigt *Nitrit* an.

Störungen³⁾.

1. Rhodanid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Chromat (Reaktion mit dem zugefügten Ferrosulfat oder dem darin in Spuren enthaltenen oder bei der Reaktion entstehenden Ferrisulfat: Bildung von Ferrirhodanid, Berlinerblau, Chromisulfat). – Zur Beseitigung der Störung wird der Sodaauszug mit Essigsäure gegen Lackmuspapier neutralisiert. Hierauf versetzt man die Lösung mit festem Silbersulfat im Überschuß und schüttelt unter Verschuß

¹⁾ Ein anderes Verfahren zur Abtrennung des Thiosulfats, das auf der Anwendung von Strontiumnitrat beruht, ist im ersten Teil der Anleitung „Praktikum der qualitativen Analyse“ auf S. 109 beschrieben.

²⁾ Hierbei etwa ausfallendes Bariumchlorid kann durch etwas Wasser leicht in Lösung gebracht werden.

³⁾ **Zur Beachtung:** Die genannten Ionen wirken größtenteils auch bei der Reaktion mit m-Phenylendiamin auf *Nitrit* und bei der in Abschnitt 18 (S. 104) angegebenen Reaktion mit Ferrosulfat und konz. Schwefelsäure auf *Nitrat* störend. Die Beseitigung der Störungen hat daher zweckmäßig in nur einer Probe zugleich für alle drei Reaktionen zu erfolgen.

mit dem Daumen sehr kräftig durch. Man filtriert den aus Silberrhodanid, -ferrocyanid, -ferricyanid, -chromat und anderen Silbersalzen bestehenden Niederschlag ab und versetzt das Filtrat zur Ausfällung des überschüssigen Silberions mit Kaliumchloridlösung. Sodann wird erneut filtriert und mit dem Filtrat die Schichtprobe mit Ferrosulfat, wie angegeben, ausgeführt.

2. Jodid, Sulfid, Thiosulfat (Zerstörung von Nitrit beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Die Beseitigung der Störung erfolgt wie bei Störung 1 (oben) mit Silbersulfat. – Sulfidion kann auch durch Schütteln des Sodaauszuges mit Cadmiumcarbonat entfernt werden.

3. Hypochlorit (Oxydation des Nitrits beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Wurde nach Abschnitt 13 (S. 81) Hypochlorit in der Substanz nachgewiesen, so prüft man zunächst, ob im Sodaauszug noch Hypochlorit enthalten ist, indem man eine Probe desselben – ohne vorher anzusäuern – mit Indigokarminlösung versetzt. Tritt Entfärbung ein, so ist Hypochlorit zugegen (man beachte jedoch die in Abschnitt 13 (S. 81) angegebenen Störungen). Es wird zerstört, indem man den erhitzten Sodaauszug tropfenweise mit starker Manganosulfatlösung versetzt. Hierbei entsteht braunes Mangandioxydhydrat. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis der Niederschlag ausgesprochen hellere Farbe hat, erhitzt noch einige Minuten und filtriert heiß. Nach dem Erkalten prüft man, wie angegeben, auf Nitrit.

4. Sulfid (Zerstörung von Nitrit beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Zur Beseitigung der Störung wird der Sodaauszug mit Essigsäure gegen Lackmuspapier neutralisiert. Sodann fügt man Strontiumnitratlösung hinzu, schüttelt und filtriert von dem ausgefällten Strontiumsulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit Natriumsulfatlösung, filtriert von dem ausgefallenen Strontiumsulfat ab und prüft, wie angegeben, auf Nitrit.

5. Silber (enthält der Sodaauszug Silberion, so wird dieses durch das zugefügte Ferrosulfat zu metallischem Silber reduziert; dadurch Verdeckung des durch Nitrit gebildeten braunen Ringes). – Zur Beseitigung der Störung fällt man das Silberion im schwefelsauren Sodaauszug durch Kaliumchloridlösung aus und prüft im Filtrat, wie angegeben, auf Nitrit.

Bemerkung.

Bei der Ausfällung störender Ionen durch Silbersulfat ist zu berücksichtigen, daß auch Silbernitrit nur im Verhältnis 1:300 in Wasser löslich ist. Die Reaktion im Filtrat von der Fällung der Silbersalze wird also auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Nitrit nur schwach positiv ausfallen. Ist kein Chromat zugegen, sondern nur Rhodanid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Jodid, Sulfid oder Thiosulfat auszufällen, so läßt sich die durch die geringe Löslichkeit des Silbernitrits bedingte Schwächung der Reaktion dadurch vermeiden, daß man die zur Fällung des überschüssigen Silberions dienende Kaliumchloridlösung unmittelbar nach der Fällung der Silbersalze, also ohne vorhergehende Filtration, zugibt und kräftig schüttelt. Es wird dann Silbernitrit in Silberchlorid und leicht lösliches Kaliumnitrit übergeführt, während die übrigen störenden Ionen als Silbersalze ungelöst bleiben.

b) *Reaktion mit m-Phenylendiamin.* Der essigsäure Sodaauszug wird mit einer Lösung von m-Phenylendiaminhydrochlorid versetzt. Eine gelbe bis braune Färbung, hervorgerufen durch Bismarckbraun, zeigt Nitrit an.

Störungen.

1. Jodid, Sulfid, Thiosulfat (Zerstörung von Nitrit beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Die Beseitigung der Störung erfolgt wie bei Störung 1 (S. 102) mit Silbersulfat. Hierbei ist die Bemerkung unter Abschnitt 17a (oben) zu berücksichtigen. – Sulfidion kann auch durch Schütteln des Sodaauszuges mit Cadmiumcarbonat entfernt werden.

2. Hypochlorit (Oxydation des Nitrits beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Zur Erkennung und Beseitigung der Störung verfährt man wie bei Störung 3 (S. 103) angegeben.

3. Sulfit (Zerstörung von Nitrit beim Ansäuern des Sodaauszuges). – Die Beseitigung der Störung erfolgt, wie bei Störung 4 (S. 103) angegeben, mit Strontiumnitratlösung.

4. Gefärbte Stoffe, z. B. Chromat (Verdeckung der durch Nitrit bedingten Gelbfärbung). – Bei Vorliegen dieser Störung beschränkt sich der Nachweis des Nitrits auf die Reaktion mit Ferrosulfat nach Abschnitt a (oben).

5. Jodid bei gleichzeitiger Anwesenheit von oxydierenden Stoffen (Bildung von elementarem Jod beim Ansäuern des Sodaauszuges; dadurch Verdeckung der durch Nitrit bedingten Gelbfärbung). – Bei Vorliegen dieser Störung beschränkt sich der Nachweis des Nitrits auf die Reaktion mit Ferrosulfat nach Abschnitt a (oben).

6. Ferricyanid (Bildung eines braunen Niederschlages mit *m*-Phenyldiamin). – Die Beseitigung der Störung erfolgt wie bei Störung 1 (S. 102) mit Silbersulfat. Hierbei ist die Bemerkung unter Abschnitt 17a (oben) zu berücksichtigen.

7. Silber (enthält der Sodaauszug Silberion, so entsteht mit *m*-Phenyldiaminhydrochlorid weißes Silberchlorid; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit der durch Nitrit hervorgerufenen Färbung). – Zur Beseitigung der Störung wird der essigsäure Sodaauszug mit überschüssiger Kaliumchloridlösung versetzt und von dem ausgefallenen Silberchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird, wie angegeben, auf Nitrit geprüft.

18. Prüfung auf Nitrat.

a) *Reaktion mit Ferrosulfat.* Der schwefelsäure Sodaauszug wird mit so viel festem Ferrosulfat versetzt, daß eine etwa halbgesättigte Lösung entsteht, und nach dem Umschwenken mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure unterschichtet, indem man die Säure langsam längs der Wandung des schräg gehaltenen Reagensglases herabfließen läßt. Ein brauner (bei Anwesenheit geringer Mengen amethystfarbener) Ring an der Berührungsstelle der beiden Schichten zeigt Nitrat an. Der Ring wird häufig erst gut erkennbar, wenn man weißes Papier hinter das Reagensglas hält und vorsichtig schüttelt.

Störungen.

1. Bisweilen scheidet sich krystallines Ferrosulfat an der Schichtgrenze ab, wodurch die Erkennbarkeit des braunen Ringes erschwert werden kann. Gegebenenfalls ist der Versuch nochmals mit weniger Ferrosulfat zu wiederholen.

2. Nitrit (ebenfalls Bildung eines braunen Ringes an der Schichtgrenze). – Zur Beseitigung der Störung wird der Sodaauszug mit dem gleichen Volumen gesättigter Harnstofflösung versetzt. Die erhaltene Lösung wird nach und nach in einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei man nach jeder Zugabe die Beendigung der Gasentwicklung abwartet. Man überzeugt sich davon, daß – nachdem die Gesamtmenge der Lösung zugegeben ist – die Lösung gegen Lackmuspapier sauer reagiert und läßt dann noch einige Minuten stehen, um die Zersetzung des Nitrits zu vervollständigen. Sodann prüft man eine Probe der Lösung durch die Schichtprobe mit Ferrosulfatlösung nach Abschnitt 17a (S. 102) auf Abwesenheit von Nitrit und führt sodann, wie angegeben, die Reaktion auf Nitrat durch. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Spuren von Nitrat bei der Zersetzung des Nitrits mit Harnstoff entstanden sein können. Eine sehr schwach positive Reaktion auf Nitrat ist daher nicht als Beweis für die Anwesenheit von Nitrat in der Substanz anzusehen.

3. Jodid, Bromid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Rhodanid, Chromat (Reaktion mit dem zugefügten Ferrosulfat oder dem darin in Spuren enthaltenen oder bei der Reaktion entstehenden Ferrisulfat: Bildung von elementarem Jod und Brom an der Schichtgrenze, Bildung von Berlinerblau, Ferrirhodanid, Chromisulfat). – Zur Beseitigung der Störung wird der Sodaauszug mit Essigsäure gegen Lackmuspapier neutralisiert. Hierauf versetzt man die Lösung ungeachtet einer beim Neutralisieren eingetretenen Fällung mit festem Silbersulfat im Überschuß und schüttelt unter Verschuß mit dem Daumen sehr kräftig durch. Man filtriert den aus Silberjodid, -bromid, -ferrocyanid, -ferricyanid, -rhodanid, -chromat und anderen Silbersalzen bestehenden Niederschlag ab und versetzt das Filtrat zur Ausfällung des überschüssigen Silberions mit Kaliumchloridlösung. Sodann wird erneut filtriert und das Filtrat, wie angegeben, auf Nitrat geprüft. – Die durch Chromat bedingte Störung läßt sich vielfach schon durch bloßes Verdünnen des Sodaauszuges vermeiden.

4. Thiosulfat, Polysulfid (Schwefelausscheidung beim Ansäuern des Sodaauszuges; dadurch Erschwerung der Erkennbarkeit des durch Nitrat hervorgerufenen braunen Ringes). – Zur Beseitigung der Störung wird der schwefelsaure Sodaauszug mit konz. Salzsäure und einigen Filtrierpapierschnitzeln oder Zellstoffbrei kurze Zeit gekocht. Hierauf wird filtriert und das Filtrat, wie angegeben, auf Nitrat geprüft. – Die Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels kann auch nach Abschnitt 16, Störung 2 (S. 102) durch Schütteln mit Chloroform und nachfolgendes Filtrieren erfolgen. – Die Entfernung des Polysulfids kann auch nach Abschnitt 15, Störung 2 (S. 101) durch Schütteln mit Cadmiumcarbonat und nachfolgendes Filtrieren erfolgen.

5. Chlorat (bei Anwesenheit größerer Chloratmengen Bildung von Chlordioxyd an der Schichtgrenze. Bei geringen Chloratmengen gelegentlich Verhinderung der Bildung des durch Nitrat bedingten braunen Ringes). – Zur Beseitigung der Störung kocht man den schwefelsauren Sodaauszug zur Reduktion des Chlorats mit schwefliger Säure, bis das überschüssige Schwefeldioxyd aus der Lösung vertrieben ist und führt dann, wie angegeben die Prüfung auf Nitrat durch.

6. Silber. Bezüglich Ursache und Beseitigung der Störung vgl. Abschnitt 17a, Störung 5 (S. 103).

b) *Reaktion mit DEVARDascher Legierung.* Der Sodaauszug oder die wäßrige Aufschwemmung der Substanz wird mit Natronlauge und

DEVARDA'scher Legierung oder Zinkstaub versetzt und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Geruch der entweichenden Dämpfe nach Ammoniak zeigt Nitrat an.

Störungen.

1. Nitrit, Cyanid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Rhodanid (Entwicklung von Ammoniak wie bei Nitrat). – Bei Vorliegen dieser Störung beschränkt sich der Nachweis des Nitrats auf die Reaktion mit Ferrosulfat nach Abschnitt a.

2. Ammonium (Entweichen von Ammoniakdämpfen beim Kochen der alkalischen Lösung). – Zur Beseitigung der Störung wird die mit Alkalilauge versetzte Aufschwemmung der Substanz vor Zugabe der DEVARDA'schen Legierung oder des Zinkstaubs bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht.

C. Prüfung auf Metalle (Kationen).

Auflösung der Substanz.

Das zur Auflösung dienende Verfahren hat sich jeweils nach dem Verhalten der Substanz gegenüber Lösungsmitteln zu richten. Liegen Stoffgemische vor, die zu einem nennenswerten Teil in Salzsäure oder Königswasser löslich sind, so sind diese beiden Lösungsmittel zu verwenden. Es ist dies der Fall bei den meisten im Praktikum ausgegebenen Übungsanalysen, bei manchen Legierungen und Gesteinen sowie bei zahlreichen Aufgaben der Praxis.

Sind Legierungen (bzw. Metalle) oder Gesteine zu untersuchen, die von Salzsäure und Königswasser nicht angegriffen werden, so läßt sich häufig die Auflösung durch Salpetersäure bewirken.

Viele Gesteine und manche Legierungen sowie manche technische Produkte werden weder von Salzsäure noch von Salpetersäure oder Königswasser angegriffen. Die Auflösung solcher Stoffe ist erst möglich, nachdem sie durch geeignete Aufschlußverfahren in lösliche Verbindungen übergeführt wurden. Die hierbei anzuwendenden Aufschlußverfahren sind vielfach identisch mit den in Abschnitt II (S. 112) beschriebenen Aufschlußverfahren zur Untersuchung des unlöslichen Rückstandes. Bezüglich weiterer für die technische Analyse (Gesteinsanalyse, Legierungsanalyse u. dgl.) in Frage kommender Aufschlußverfahren sei auf das einschlägige Schrifttum verwiesen.

a) *Auflösung in Salzsäure und Königswasser (insbesondere anzuwenden bei Übungsanalysen)*. Etwa 0,5 g Substanz werden in einem Reagensglas mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und einige Minuten bis fast zum Sieden erwärmt. Ist hierbei ein unlöslicher Rückstand verblieben, so läßt man ihn absitzen und dekantiert dann die überstehende Flüssigkeit, ohne den Rückstand aufzuwirbeln, durch ein Filter. Das Filtrat wird in einem Reagensglas aufgefangen und einstweilen beiseite gestellt. – Der Rückstand wird sodann nochmals mit einigen Kubikzentimetern Königswasser (3 Teile konz. Salzsäure + 1 Teil konz. Salpetersäure) versetzt und unter wiederholtem Erwärmen und Umschütteln etwa 10 Minuten stehen

gelassen. Hierauf wird die Mischung nochmals kurze Zeit zum Sieden erhitzt (*Abzug!*), verdünnt, von dem verbliebenen oder neu gebildeten¹⁾ Rückstand unter Verwendung des bei der ersten Filtration benützten Filters abfiltriert und mit heißem Wasser einmal ausgewaschen. Das Filtrat wird nunmehr bis fast zur Trockene eingedampft und sodann nochmals mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure abgeraucht, wobei zu vermeiden ist, daß die Lösung völlig eintrocknet. Der Abdampfrückstand wird schließlich mit der mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Lösung vereinigt und gemeinsam untersucht.

Die *Untersuchung des unlöslichen Rückstandes* erfolgt nach Abschnitt II (S. 112). Hierfür empfiehlt es sich, eine größere Menge gesondert herzustellen. Der im vorliegenden Abschnitt bei der Auflösung der Substanz anfallende unlösliche Rückstand kann dann vernachlässigt werden.

Störungen.

1. Schwefel, Phosphor [*größere Mengen Schwefel und Phosphor lösen sich nur langsam in Königswasser. Elementarer Schwefel (auch aus Sulfid, Thiosulfat oder Rhodanid entstandener Schwefel) scheidet sich dabei häufig in Form geschmolzener, an der Oberfläche schwimmender gelber bis brauner Tropfen ab.* – Man setzt gegebenenfalls die Behandlung längere Zeit fort oder behandelt den mit Königswasser verbliebenen unlöslichen Rückstand nochmals in der Hitze mit konz. Salpetersäure. – Größere Mengen Schwefel lassen sich auch durch vorhergehende Extraktion der Substanz mit Schwefelkohlenstoff entfernen.

2. Ferrocyanid, Ferricyanid (*Spaltung des Komplexes beim Kochen mit Salzsäure, hierdurch Bildung von Berlinerblau, welches teilweise kolloid in Lösung verbleiben kann und durch seine Färbung bei der weiteren Untersuchung störend wirken würde.* – Bei Anwesenheit von Ferrocyanid oder Ferricyanid (nachgewiesen im Sodaauszug) empfiehlt es sich, die Behandlung mit verdünnter Salzsäure nicht in der Hitze, sondern in der Kälte vorzunehmen, indem man die angegebene Substanzmenge einige Minuten mit 10 ccm kalter verdünnter Salzsäure digeriert, sodann dekantiert und den verbliebenen Rückstand, wie angegeben, mit Königswasser weiterbehandelt. Bei dieser Arbeitsweise wird eine Spaltung des Ferrocyanid- und Ferricyanidkomplexes vermieden.

b) *Auflösung in Salpetersäure (insbesondere anzuwenden bei Metallen und Legierungen).* Etwa 0,3 g Substanz werden in einem Reagensglas mit 5–10 ccm konz. Salpetersäure versetzt und einige Minuten gelinde erwärmt (*Abzug!*). Hierauf wird verdünnt und von dem unlöslich verbliebenen Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird sodann stark eingedampft und mehrmals mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure abgeraucht, wobei zu vermeiden ist,

¹⁾ An dieser Stelle kann Silberchlorid und Bleichlorid ausfallen, die in Königswasser merklich löslich sind.

daß die Lösung vollkommen eintrocknet. Der so erhaltene Abdampfrückstand wird schließlich mit 10 ccm verdünnter Salzsäure aufgenommen.

Die *Untersuchung des unlöslichen Rückstandes* erfolgt nach Abschnitt II (S. 112). Hierfür empfiehlt es sich, eine größere Menge gesondert herzustellen. Der im vorliegenden Abschnitt bei der Auflösung der Substanz anfallende unlösliche Rückstand kann dann vernachlässigt werden.

I. Untersuchung der salzsauren Lösung der Substanz.

1. Schwefelwasserstoffgruppe.

Die Ausfällung und Untersuchung der Schwefelwasserstoffgruppe erfolgt nach den Angaben in Abschnitt 1 (S. 50–60).

2. Vorbehandlung des Filtrates der Schwefelwasserstofffällung für die weitere Untersuchung.

a) Entfernung störender Säuren.

Bei der weiteren Untersuchung auf Kationen wirken folgende Anionen störend. Zur Vermeidung der durch sie bedingten Störungen sind die in nachfolgendem Schema benannten Wege einzuschlagen¹⁾.

Störende Anionen	Vermeidung der Störung
<i>Oxalat,</i> <i>Tartrat,</i> <i>Ferrocyanid,</i> <i>Ferricyanid</i>	Zerstörung durch Glühen vor Ausfällung der Ammoniakgruppe.
<i>Borat</i>	Zugabe einer reichlichen Menge Ammoniumchlorid vor Ausfällung der Ammoniakgruppe. – Ausfällung als <i>Bariummetaborat</i> vor Untersuchung auf Alkalien.
<i>Fluorid,</i> <i>Silicofluorid</i>	Verflüchtigung durch Abrauchen mit Salzsäure oder Zugabe einer reichlichen Menge Ammoniumchlorid vor Ausfällung der Ammoniakgruppe.
<i>Phosphat</i>	Ausfällung als <i>Ferriphosphat</i> im Gang der Untersuchung der Ammoniakgruppe.

¹⁾ Eine Entfernung der störenden Säuren vor Ausfällung der Schwefelwasserstoffgruppe ist nicht erforderlich, da bei der Ausfällung mit Schwefelwasserstoff durch die genannten Ionen keine Störungen hervorgerufen werden. Infolge der Flüchtigkeit mancher Bestandteile der Schwefelwasserstoffgruppe wäre eine vorhergehende Entfernung störender Säuren durch Glühen auch nicht **angängig**.

α) Verfahren bei Abwesenheit von Oxalat, Tartrat, Ferrocyanid, Ferricyanid, Borat, Fluorid, Silicofluorid.

Man dampft das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung so stark, als es zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist, mindestens aber auf etwa 50 ccm, ein. Die Lösung wird sodann – falls *Phosphat* zugegen sein kann – zunächst nach Abschnitt b (S. 111) auf *Phosphat* geprüft. Anderenfalls führt man nach Abschnitt 3 (S. 111) die Ausfällung und Untersuchung der Ammoniakgruppe durch.

β) Verfahren bei Anwesenheit von Oxalat, Tartrat, Ferrocyanid, Ferricyanid.

Das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung wird in einer Abdampfschale zur Trockene eingedampft (*Abzug!*) und – nach Verbringung in einen Schmelztiegel – ohne Bedeckung über der Flamme des Bunsenbrenners etwa 5–10 Minuten gelinde geglüht (*Abzug!*).

Der erhaltene Glührückstand wird nach dem Erkalten in Salzsäure gelöst, indem man ihn zunächst einige Minuten mit verdünnter Salzsäure kocht, die Lösung nach dem Absetzen durch ein kleines aschefreies Filter dekantiert und den unlöslich verbliebenen Rest, der vorwiegend aus *Kohlenstoff* besteht, sodann nochmals einige Minuten mit heißer konz. Salzsäure behandelt. Man filtriert nunmehr nach dem Verdünnen durch das gleiche Filter¹⁾ und dampft die mit konz. Salzsäure hergestellte Lösung zur Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure stark ein. Beide Lösungen werden sodann vereinigt und – falls *Phosphat* zugegen sein kann – zunächst nach Abschnitt b (S. 111) auf *Phosphat* geprüft. Anderenfalls führt man nach Abschnitt 3 (S. 111) die Ausfällung und Untersuchung der Ammoniakgruppe durch.

Störung.

Durch zu starkes Glühen können Chrom-, Aluminium- und Eisenoxyd säureunlöslich werden und dadurch der Untersuchung entgehen. Bei richtiger Arbeit ist dies jedoch nicht oder nur in so geringem Ausmaß der Fall, daß die Hauptmenge Chrom, Aluminium und Eisen mit Sicherheit in der salzsauren Lösung nachgewiesen werden kann. Im Zweifelsfall überzeugt man sich davon, daß der säureunlösliche Anteil des Glührückstandes nur aus Kohlenstoff besteht, indem man das gründlich ausgewaschene Filter in einem Schmelztiegel trocknet, sodann verascht und stark glüht. Ist ausschließlich Kohlenstoff zugegen, so bleiben nur Spuren von weißer Filterasche zurück, während anderenfalls grünes Chromoxyd, rotbraunes Ferrioxyd oder weißes Aluminiumoxyd als Glührückstand verbleiben.

¹⁾ Der im Filter befindliche Rückstand ist üblicherweise zu vernachlässigen. Vgl. jedoch die unten beschriebene Störung.

γ) Verfahren bei Anwesenheit von Borat.

Man dampft das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung so stark, als zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist, mindestens aber auf etwa 50 ccm, ein und entnimmt – falls *Phosphat* zugegen sein kann – eine kleine Probe der Lösung, die nach Abschnitt b (S. 111) auf *Phosphat* geprüft wird. Die verbliebene Hauptmenge der Lösung oder – falls *Phosphat* nicht zugegen sein kann – die Gesamtmenge der eingedampften Lösung wird mit etwa 3 g festem Ammoniumchlorid¹⁾ versetzt, um die Ausfällung der *Erdalkaliborate* bei der nachfolgenden Zugabe des Ammoniaks zu verhindern. Die erhaltene Lösung wird sodann zur Ausfällung der Ammoniakgruppe nach Abschnitt 3 (S. 111) weiterbehandelt.

δ) Verfahren bei Anwesenheit von Fluorid und Silicofluorid.

Man dampft das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung bis fast zur Trockene ein und raucht nochmals zur völligen *Vertreibung des Fluorwasserstoffs* in gleicher Weise mit konz. Salzsäure ab. Den noch feuchten Abdampfrückstand nimmt man sodann mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf und prüft die erhaltene Lösung – falls *Phosphat* zugegen sein kann – zunächst nach Abschnitt b (S. 111) auf *Phosphat*. Anderenfalls führt man nach Abschnitt 3 (S. 111) die Ausfällung und Untersuchung der Ammoniakgruppe durch.

Ist gleichzeitig Fluorid (bzw. Silicofluorid) und Borat zugegen, so kann die durch Fluorid und Silicofluorid hervorgerufene Störung zugleich mit der durch Borat bedingten Störung durch Zugabe von etwa 3 g Ammoniumchlorid beseitigt werden. Eine gesonderte Behandlung zur Entfernung des Fluorwasserstoffs durch Abrauchen mit Salzsäure ist dann nicht erforderlich.

Bemerkung.

Wird die Verarbeitung der Analysesubstanz wie üblich in Glasgefäßen durchgeführt, so ist damit zu rechnen, daß durch Fluorwasserstoff die Glaswandungen etwas angegriffen werden und hierdurch in geringfügiger Menge Glasbestandteile, insbesondere Calcium, Natrium und Kieselsäure in die Lösung gelangen. Will man die dadurch bedingte Täuschung vermeiden, so ist es erforderlich, die in saurer Lösung durchzuführenden Operationen, insbesondere die Auflösung, das Einengen nach der Ausfällung der Schwefelwasserstoffgruppe und das Abrauchen mit Salzsäure zur Vertreibung der Flußsäure in Plattingefäßen²⁾ vorzunehmen. Bei Übungsanalysen ist dies jedoch nicht erforderlich.

¹⁾ Die Hauptmenge des Ammoniumchlorids muß vor der Ausfällung der Ammoniumcarbonatgruppe wieder durch Glühen entfernt werden [vgl. hierüber Abschnitt 1 (S. 12)].

²⁾ Zur Beachtung: Platin ist in *Königswasser* löslich. Die Auflösung in Plattingefäßen darf daher nur unter Verwendung von Salzsäure vorgenommen werden.

ε) Verfahren bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer störender Säuren.

Man vertreibt zuerst – falls nicht gleichzeitig *Borat* zugegen ist und die Behandlung mit Ammoniumchlorid daher ohnehin durchgeführt werden muß – das anwesende *Fluorid* und *Silicofluorid*, wie angegeben, durch Abrauchen mit Salzsäure, bringt den Rückstand zur Trockene und glüht sodann zur Entfernung der störenden *organischen Säuren*. Hierauf löst man, wie angegeben, in Salzsäure, prüft – falls *Phosphat* zugegen sein kann – zunächst nach Abschnitt b (unten) auf Phosphat, fügt dann zur Vermeidung der durch *Borat* bedingten Störung Ammoniumchlorid zu und führt schließlich nach Abschnitt 3 (S. 111) die Ausfällung und Untersuchung der Ammoniakgruppe durch.

b) Prüfung auf Phosphat.

Wurde bei der Untersuchung der Schwefelwasserstoffgruppe nach Abschnitt α (S. 55) *Arsen* nachgewiesen, so darf der positive Ausfall der Reaktion mit Ammoniummolybdat nach Abschnitt 7 (S. 75) nicht als beweisend für die Anwesenheit von *Phosphat* angesehen werden, da auch *Arsenat* eine gleichartige Fällung gibt.

Um festzustellen, ob neben *Arsenat* auch *Phosphat* vorliegt, ist in diesem Fall noch die nach Abschnitt a (oben) vorbehandelte arsenfreie Lösung auf *Phosphat* zu prüfen.

Zu diesem Zweck wird eine kleine Probe der nach Abschnitt a erhaltenen salzsauren Lösung zur Entfernung der Hauptmenge Salzsäure in einem Reagensglas bis fast zur Trockene eingedampft. Man versetzt sodann mit verdünnter Salpetersäure und prüft nach Abschnitt 7 (S. 75) mit Ammoniummolybdat auf *Phosphat*.

Verläuft die Reaktion an dieser Stelle negativ, so war eine positive Reaktion bei der Prüfung auf *Phosphat* nach Abschnitt 7 (S. 75) ausschließlich durch *Arsenat* bedingt.

Der Rest der salzsauren Lösung wird sodann zur Ausfällung der Ammoniakgruppe nach Abschnitt 3 (unten) weiterbehandelt.

3. Ammoniakgruppe.

Die nach Abschnitt 2 (oben) erhaltene Lösung wird zur Oxydation von etwa vorliegendem Ferrosalz mit etwa 0,5 ccm konz. Salpetersäure erhitzt. Hierbei färbt sich die Lösung, wenn Ferroion zugegen ist, häufig vorübergehend gelbbraun. Eine Aufhellung des Farbtones zeigt dann die *Beendigung der Oxydation* an.

Die Ausfällung und Untersuchung der Ammoniakgruppe erfolgt sodann nach den Angaben in Abschnitt 2 (S. 28–35).

4. Ammoniumsulfidgruppe.

Das nach Abschnitt A (S. 28) oder b (S. 34) erhaltene Filtrat von der Ammoniakgruppe wird zur Ausfällung und Untersuchung der Ammoniumsulfidgruppe nach den Angaben in Abschnitt 3 (S. 35–39) weiterbehandelt.

5. Ammoniumcarbonatgruppe und Magnesium.

Das nach Abschnitt 3 (S. 35) erhaltene Filtrat von der Ammoniumsulfidfällung wird unter dem *Abzug* mit Salzsäure angesäuert, wobei eine weißliche Trübung durch ausgeschiedenen *Schwefel* auftreten kann. Zur Klärung der Lösung versetzt man nötigenfalls mit Zellstoffbrei oder Filtrierpapierschnitzeln, kocht 5–10 Minuten und filtriert. Das Filtrat, welches klar sein muß und keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr aufweisen darf, wird zur Prüfung auf Erdalkalien und Magnesium nach den Angaben in Abschnitt 1 und 2 (S. 12–14) weiterbehandelt, wobei eine erneute Zugabe von Ammoniumchlorid nicht nötig ist.

6. Trennung und Nachweis der Alkalien.

Die Hauptmenge des eingengten Filtrates von der Ammoniumcarbonatfällung wird – sofern *Sulfat* und *Borat* abwesend sind – zur Untersuchung auf Alkalien nach Abschnitt b–e (S. 15–17) weiterbehandelt.

Bei Anwesenheit von *Sulfat* oder *Borat* ist es erforderlich, diese Ionen zuerst aus der Lösung zu entfernen, da sie den Lithiumnachweis stören würden. Zu diesem Zweck wird die Hauptmenge des eingengten Filtrates von der Ammoniumcarbonatfällung mit Barytwasser versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht und die Lösung alkalisch reagiert. Man erhitzt zum Sieden und filtriert von dem das *Sulfat* und *Borat* sowie *einen Teil des Magnesiums*¹⁾ enthaltenden Niederschlag ab, der zu vernachlässigen ist. Das Filtrat wird zur Entfernung des überschüssigen Bariums mit Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Man filtriert von dem ausgefallenen *Bariumcarbonat* ab und behandelt das Filtrat zur Untersuchung auf Alkalien nach Abschnitt b–e (S. 15–17) weiter.

II. Aufschluß und Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

Zur Untersuchung des in Salzsäure und Königswasser unlöslichen Rückstandes stellt man sich eine größere Menge²⁾ desselben her, in-

¹⁾ Die *Fällung des Magnesiums* ist nicht vollständig, da es durch das anwesende Ammoniumchlorid teilweise in Lösung gehalten wird. Der Nachweis der Alkalien wird hierdurch jedoch nicht gestört.

²⁾ Die nach S. 106 oder 107 erhaltene Menge an unlöslichem Rückstand reicht meistens für seine Untersuchung nicht aus.

dem man 2—5 g Substanz zuerst einige Minuten mit verdünnter Salzsäure und dann ebenso lange mit Königswasser kocht¹⁾ (*Abzug!*). Man verdünnt mit Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus²⁾ (Filtrat und Waschwässer sind zu vernachlässigen).

Störung.

Ferrocyanid, Ferricyanid (*Aufspaltung des Komplexions beim Kochen mit Salzsäure; dadurch Ausfällung von Berlinerblau. Dies würde dazu führen, daß einerseits die Entfernung aus dem unlöslichen Rückstand, wie nachfolgend angegeben, durchgeführt werden muß, sowie andererseits dazu, daß fälschlich Eisen als Kation gefunden wird.* — Bei Anwesenheit von Ferrocyanid oder Ferricyanid (nachgewiesen im Sodauszug) ist die Substanz vor der Behandlung mit heißer verdünnter Salzsäure zunächst mit kalter verdünnter Salzsäure auszulaugen und die entstehende Lösung durch Filtration oder Dekantieren abzutrennen, um das Ferro- bzw. Ferricyanid zu beseitigen, ohne daß eine Spaltung eintritt. Erst dann wird die Substanz, wie angegeben, mit heißer Salzsäure weiterbehandelt.

Bemerkung.

Ist elementarer Schwefel oder Phosphor zugegen, oder liegen Stoffe vor, aus denen bei der Behandlung mit Säure Schwefel gebildet wird (Sulfid, Thiosulfat, Rhodanid), so empfiehlt es sich, die Behandlung mit Königswasser längere Zeit fortzusetzen oder den mit Königswasser verbliebenen Rückstand nochmals in der Hitze mit konz. Salpetersäure zu behandeln, um den Schwefel und Phosphor durch Oxydation vollkommen in Lösung überzuführen. — Größere Mengen Schwefel lassen sich auch durch vorhergehende Extraktion der Substanz mit Schwefelkohlenstoff entfernen.

Der unlösliche Rückstand kann folgende Stoffe enthalten:

Berlinerblau ³⁾	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	blau.
Kupferferrocyanid	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	braun,
Silberchlorid	AgCl	weiß,
Silberbromid	AgBr	gelblich-weiß,
Silberjodid ⁴⁾	AgJ	hellgelb,

¹⁾ Wurde bei der Auflösung der Substanz zwecks Untersuchung der Lösung nach S. 107 Salpetersäure verwendet, so ist auch an dieser Stelle Salpetersäure anzuwenden.

²⁾ Es empfiehlt sich zur Zeitersparnis, die Herstellung, die im feuchten Zustand durchzuführenden Operationen und die Trocknung des unlöslichen Rückstandes schon während der Untersuchung der salzsauren Lösung auf Kationen vorzunehmen.

³⁾ Es ist nur Berlinerblau (*Ferriferrocyanid*) angeführt, da nach neteren Untersuchungen *Turnbullsblau* hiermit wahrscheinlich identisch ist oder allmählich in Berlinerblau übergeht.

⁴⁾ Sonstige schwer lösliche Silbersalze wie *Silbercyanid*, *-rhodanid*, *-ferrocyanid*, *-ferricyanid* gehen bei der Behandlung mit Salzsäure und Königswasser unter den angegebenen Arbeitsbedingungen im allgemeinen vollständig in Silberchlorid über, so daß mit ihrer Anwesenheit im unlöslichen Rückstand nicht zu rechnen ist. Auch bei Silberbromid wird die Umwandlung in den meisten Fällen vollständig sein, so daß es im unlöslichen Rückstand nur selten vorliegt.

<i>Bleisulfat</i>	PbSO_4	weiß.
<i>Kohlenstoff</i>	C	schwarz,
<i>Bariumsulfat</i>	BaSO_4	weiß,
<i>Strontiumsulfat</i>	SrSO_4	weiß,
<i>Chromioxyd</i>	Cr_2O_3	grün,
<i>Ferrioxyd</i>	Fe_2O_3	rotbraun,
<i>Aluminiumoxyd</i>	Al_2O_3	weiß,
<i>Zinndioxyd</i>	SnO_2	gelblich-weiß,
<i>Antimonoxyde</i>	z. B. Sb_2O_3	gelblich-weiß,
<i>Kieselsäure</i>	z. B. H_2SiO_3	weiß,
<i>Silicate¹⁾</i>	z. B. KAlSi_3O_8	meist weiß,
<i>Erdalkalifluoride²⁾</i>	z. B. CaF_2	weiß.

Die genannten Stoffe lassen sich in 2 Gruppen einteilen, von denen die eine Gruppe solche Stoffe umfaßt, die durch geeignete Lösungsmittel in Lösung gebracht werden können, während die Bestandteile der zweiten Gruppe durch Schmelzen mit Aufschlußmitteln der Untersuchung zugänglich gemacht werden müssen.

Man entfernt zunächst ohne vorhergehende Trocknung alle in Lösungsmitteln löslichen Stoffe, indem man den gesamten Rückstand aufeinanderfolgend mit den angegebenen Flüssigkeiten behandelt. Sodann trocknet man den Rückstand, glüht nötigenfalls zur Verbrennung des Kohlenstoffs und führt mit Teilproben des verbliebenen Restes die angegebenen Aufschlüsse durch.

Die Behandlung des unlöslichen Rückstandes ist im wesentlichen auf die Ermittlung der Kationen gerichtet, da die noch im Rückstand vorhandenen Anionen meist schon an anderer Stelle nachgewiesen worden sind. Aus diesem Grunde ist auch der Aufschluß und Nachweis der *Kieselsäure* im unlöslichen Rückstand im allgemeinen entbehrlich. Nur wenn mit der Anwesenheit *unlöslicher Silicate* gerechnet werden muß, ist die in Abschnitt d (S. 120) angegebene *Sodaschmelze mit nachfolgender Salzsäurebehandlung* durchzuführen.

Ein gesonderter Aufschluß der *Erdalkalifluoride* ist aus diesem Grunde ebenfalls nicht erforderlich, da Fluorid bei den Reaktionen aus der Substanz erkannt wird und die an Fluorid gebundenen Erdalkalien stets auch in der salzsauren Lösung nachgewiesen werden können. Muß jedoch die Sodaschmelze zum Aufschluß der unlöslichen *Erdalkalisulfate* ausgeführt werden, so treten die im unlöslichen Rückstand als Fluoride enthaltenen Erdalkalien hier in Erscheinung.

¹⁾ Von den *Silicaten* werden manche bei der Behandlung mit Salzsäure und Königswasser nur langsam und unvollständig zerlegt; andere werden überhaupt nicht angegriffen. Bei Übungsanalysen (mit Ausnahme der Gesteinsanalysen) werden üblicherweise nur solche *Silicate* ausgegeben, die bei genügender Behandlung mit Säuren ganz oder zum größten Teil in die löslichen *Chloride der Kationen* und unlösliche *Kieselsäure* aufgespalten werden, so daß in diesem Fall die an Silicat gebundenen Kationen üblicherweise in der salzsauren Lösung nachweisbar sind.

²⁾ Bei der Behandlung mit Salzsäure und Königswasser können *Erdalkalifluoride* teilweise im unlöslichen Rückstand verbleiben. Die Menge des löslichen Anteils genügt jedoch in den meisten Fällen, um die ursprünglich an Fluorid gebundenen Kationen in der salzsauren Lösung nachzuweisen.

1. Behandlung mit Lösungsmitteln.

a) Entfernung und Nachweis von Berlinerblau und Kupferferrocyanid.

Nur auszuführen, wenn der unlösliche Rückstand gefärbt ist und im Sodauszug *Ferrieyanid* oder *Ferrocyanid* nachgewiesen wurde.

Ausführung nach Abschnitt a (S. 63).

Bemerkung.

Enthält der unlösliche Rückstand Kieselsäure, so kann diese als Natriumsilicat ganz oder teilweise in Lösung gehen. Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure zwecks Prüfung auf Ferrocyanid und Ferrieyanid kann dann eine weiße voluminöse Fällung von Kieselsäure auftreten, die vor der weiteren Untersuchung abfiltriert wird. Eine Störung tritt dadurch nicht ein.

b) Entfernung und Nachweis von Silberchlorid und Silberbromid.

Ist der unlösliche Rückstand weiß, so benetzt man einen kleinen Teil desselben zunächst mit Ammoniumsulfid. Tritt hierbei keine Schwarzfärbung ein, so ist *Silberchlorid*, *Silberbromid*, *Silberjodid* und *Bleisulfat* abwesend¹⁾ und die Prüfung darauf kann unterbleiben. Anderenfalls verfährt man wie folgt.

Der nötigenfalls nach Abschnitt a (oben) von komplexen Cyaniden befreite unlösliche Rückstand wird in der Kälte einige Minuten mit 25%igem Ammoniak digeriert und die Mischung sodann filtriert.

Im Filtrat prüft man durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure auf Silber. Eine weiße bzw. gelbliche Fällung von *Silberchlorid* oder *Silberbromid* zeigt Silber an.

Fällt die Reaktion positiv aus, so wiederholt man die Behandlung des Rückstandes in gleicher Weise so oft, bis alles Silberchlorid und Silberbromid entfernt ist.

Bemerkung.

Bei Anwesenheit von Silber kann Chlorid, Bromid, Jodid, Ferrocyanid, Ferrieyanid, Cyanid und Rhodanid dem Nachweis im Sodauszug entgehen. Ist Silber nachgewiesen, so prüfe man nach den in Abschnitt 5, Störung 3 (S. 91), Abschnitt 6, Störung 5 (S. 92), Abschnitt 7, Störung 3 (S. 93), Abschnitt 8, Störung 5 (S. 94), Abschnitt 9-10, Störung 3 (S. 95), Abschnitt 11a, Störung 6 (S. 97) gegebenen Anweisungen auf die genannten Ionen.

c) Entfernung und Nachweis von Bleisulfat.

Nur auszuführen, wenn bei der Prüfung mit Ammoniumsulfid nach Abschnitt b (oben) eine Schwarzfärbung des Rückstandes eingetreten ist.

¹⁾ Die Reaktion ist nur dann beweisend, wenn bei der Herstellung des unlöslichen Rückstandes und der etwaigen Entfernung der komplexen Cyanide nach Abschnitt a (oben) **sehr gründlich ausgewaschen** wurde.

Der nötigenfalls nach Abschnitt a und b (oben) vorbehandelte unlösliche Rückstand wird unter gelindem Erwärmen mit einer gesättigten Lösung von Seignettesalz in Ammoniak digeriert und die erhaltene Mischung sodann filtriert.

Im Filtrat prüft man auf Blei, indem man einen Teil mit Ammoniumsulfid, einen zweiten Teil mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Eine schwarze, bei Anwesenheit geringer Mengen von Blei braun erscheinende Fällung von *Bleisulfid* bzw. eine weiße Fällung von *Bleisulfat* zeigt *Blei* an.

Fällt die Reaktion positiv aus, so wiederholt man die Behandlung des Rückstandes in gleicher Weise so oft, bis alles Blei entfernt ist.

Störung.

Berlinerblau, Kupferferrocyanid (bei der Entfernung von Berlinerblau und Kupferferrocyanid aus dem unlöslichen Rückstand durch Kochen mit Sodalösung wird auch *Bleisulfat* teilweise oder – bei Anwesenheit geringer Mengen – vollständig mit aufgeschlossen; es ist dann in der mit Seignettesalz und Ammoniak erhaltenen Lösung gegebenenfalls nicht mehr nachweisbar). – Vgl. Abschnitt a, Bemerkung (S. 64).

d) Entfernung und Nachweis von Silberjodid.

Nur auszuführen, wenn bei der Prüfung mit Ammoniumsulfid nach Abschnitt b (S. 115) eine Schwarzfärbung des Rückstandes eingetreten ist und eine erneute Prüfung mit Ammoniumsulfid an dieser Stelle – also nach Abtrennung von Silberchlorid, Silberbromid und Bleisulfat – wiederum eine Schwarzfärbung ergibt.

Der nötigenfalls nach Abschnitt a bis c (oben) vorbehandelte unlösliche Rückstand wird nach Durchstoßen des Filters mit Wasser in ein Reagensglas gespült, mit der gleichen Menge Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Man filtriert von dem unlöslich verbliebenen Rückstand, der *metallisches Silber* und überschüssiges *Zink* enthält, ab.

Das Filtrat, in welchem sich das ursprünglich an Silber gebundene Jod als *Jodwasserstoff* befindet, wird nach Abschnitt 9–10 (S. 95) mit Chloroform und Chloraminlösung auf Jodion geprüft.

Fällt die Reaktion positiv aus, so wiederholt man die Behandlung des Rückstandes in gleicher Weise so oft, bis alles Silberjodid entfernt ist.

Der gründlich ausgewaschene Filtrerrückstand wird sodann mit heißer verdünnter Salpetersäure behandelt, um das *metallische Silber* in Lösung überzuführen. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und prüft das Filtrat durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf Silber.

Bemerkung.

Bei Anwesenheit von Silber kann Jodid dem Nachweis im Sodaaus-

zug entgehen. Ist Silber nachgewiesen und wurde weder bei der Prüfung des, wie oben angegeben, erhaltenen Filtrates noch bei der Untersuchung des Sodauszuges Jodid gefunden, so prüfe man nach Abschnitt 9–10, Störung 3 (S. 95) auf Jodid.

2. Entfernung und Nachweis des Kohlenstoffs.

Nur auszuführen, wenn der nötigenfalls nach Abschnitt 1 (oben) vorbehandelte Rückstand dunkel gefärbt ist.

Der nötigenfalls nach Abschnitt 1 vorbehandelte Rückstand wird nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser vom Filter abgehoben und getrocknet.

a) Prüfung auf Kohlenstoff.

Eine kleine Probe des getrockneten Rückstandes wird in einem Reagensglas mit der doppelten Menge gepulverten Kupferoxyds gründlich vermischt und sodann bei möglichst senkrechter Haltung über der Flamme des Bunsenbrenners erhitzt. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff entsteht Kohlendioxyd, das sich im unteren Teil des Reagensglases ansammelt. Zu seinem Nachweis hält man einen Tropfen Barytwasser an einem Glasstab in das Reagensglas, ohne dabei die Wandungen zu berühren. Eine weiße Trübung des Barytwassertropfens durch Bariumcarbonat zeigt Kohlendioxyd an und beweist damit die Anwesenheit von Kohlenstoff in der Substanz.

b) Entfernung des Kohlenstoffs.

Ist nach Abschnitt a (oben) der Nachweis des Kohlenstoffs erbracht, so erhitzt man den verbliebenen Rest des nötigenfalls nach Abschnitt 1 vorbehandelten Rückstandes in einem unbedeckten Schmelztiegel zum Glühen, bis der Kohlenstoff vollständig verbrannt ist.

3. Aufschlußverfahren.

Der nötigenfalls nach Abschnitt 1 und 2 (oben) vorbehandelte unlösliche Rückstand wird – sofern dies nicht schon beim Nachweis des Kohlenstoffs nach Abschnitt 2 geschehen ist – vom Filter abgehoben und getrocknet. In Einzelproben des getrockneten Rückstandes führt man sodann folgende Aufschlüsse durch.

a) Sodaschmelze¹⁾.

(Aufschluß von Bariumsulfat und Strontiumsulfat²⁾.)

¹⁾ Reicht die Zeit oder die Menge des verbliebenen Rückstandes zur Ausführung der Sodaschmelze nicht mehr aus, so lassen sich aus der Flammenreaktion behelfsmäßige Anhaltspunkte bezüglich der Anwesenheit von Barium und Strontium erhalten.

²⁾ Durch die Sodaschmelze werden gleichzeitig unlösliche Erdalkali-fluoride mit aufgeschlossen.

Nur auszuführen, wenn die Substanz *Sulfat*, *Sulfid*, *Sulfit*, *Thiosulfat*, *Rhodanid* oder *elementaren Schwefel*¹⁾ enthält. Ist dies der Fall, so überzeugt man sich durch die *Heparprobe* (auszuführen nach Abschnitt 16, Identifizierung, S. 101) davon, ob der unlösliche Rückstand selbst *Sulfat* enthält. Zutreffendenfalls muß die Sodaschmelze ausgeführt werden; im Falle der Abwesenheit von Sulfat ist sie entbehrlich.

Die aufzuschließende Probe des unlöslichen Rückstandes wird in einem Schmelztiegel mit der 4–5fachen Menge eines Gemisches molekularer Mengen von wasserfreiem Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat innig verrieben (Reibschale) und dann 15 Minuten lang erhitzt, wobei die Masse zum Schmelzen kommt. Das Erhitzen erfolgt unter Bedeckung mit einem Porzellandeckel entweder über dem Gebläse oder über dem Bunsenbrenner, wobei im letzteren Fall die Temperatur durch eine WINKLERSche *Tonesse* gesteigert wird.

Die Schmelze, die vollständig homogen sein muß, läßt man erkalten und laugt sie sodann mit heißem Wasser aus, indem man den Tiegel samt Inhalt schrägliegend in einem kleinen Becherglas mit einer nicht zu großen Menge Wasser erwärmt.

Der Rückstand, der *Bariumcarbonat* und *Strontiumcarbonat* enthält, wird abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und mit Essigsäure vom Filter gelöst. In der erhaltenen Lösung prüft man nach Abschnitt a und b (S. 13) auf *Barium* und *Strontium*²⁾.

Störung.

Bertinerblau, Kupferferrocyanid (bei der Entfernung unlöslicher Ferrocyanide aus dem unlöslichen Rückstand durch Kochen mit Sodalösung wird auch *Bariumsulfat* und *Strontiumsulfat* teilweise oder – bei Anwesenheit geringer Mengen – vollständig mit aufgeschlossen; es ist dann in der Sodaschmelze unter Umständen nicht mehr nachweisbar). – Vgl. Abschnitt a, Bemerkung (S. 64).

Bemerkungen.

1. Steht nur wenig Rückstand zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die Sodaschmelze mit dem bei der Pyrosulfatschmelze ungelöst verbliebenen Rückstand, der die Gesamtmenge der unlöslichen Erdalkalisulfate enthält, auszuführen.

2. Durch die Sodaschmelze werden auch Oxyde (z. B. Zinndioxyd, Antimonpentoxyd, Aluminiumoxyd) in geringer Menge aufgeschlossen. Von ihnen geht ein Teil beim Auslaugen mit Wasser in Lösung, während der Rest der aufgeschlossenen Oxyde zu den Erdalkalicarbonaten gelangen kann. Eine Störung wird hierdurch bei der Untersuchung der essigsäuren Lösung auf *Barium* und *Strontium* jedoch im allgemeinen nicht hervorgerufen.

¹⁾ Bei der Auflösung der Substanz in Salzsäure und Königswasser kann aus den genannten Schwefelverbindungen und aus elementarem Schwefel *Sulfat* gebildet werden, das zur Bildung von unlöslichen Erdalkalisulfaten führt.

²⁾ An dieser Stelle kann, falls mit der Anwesenheit unlöslicher Erdalkali-fluoride zu rechnen ist, auch nach Abschnitt c (S. 14) auf *Calcium* geprüft werden.

3. Durch die Sodaschmelze wird auch Kieselsäure in wasserlösliches Alkalisilicat übergeführt; ferner werden unlösliche Silicate unter Bildung von wasserlöslichem Alkalisilicat und in Wasser unlöslichen Carbonaten zerlegt. Eine Störung wird dadurch nicht bedingt. – Dem speziellen Nachweis der an Silicat gebundenen Kationen dient das in Abschnitt d (S. 120) beschriebene Aufschlußverfahren.

b) Pyrosulfatschmelze.

(Aufschluß von Chromioxyd¹), Ferrioxyd,
Aluminiumoxyd.)

Die aufzuschließende Probe des unlöslichen Rückstandes wird mit der 5–10fachen Menge Kaliumpyrosulfat gründlich verrieben (Reibschale) und sodann in einem bedeckten Schmelztiegel (ohne Tonesse) unter allmählicher Steigerung der Temperatur mit der Flamme des Bunsenbrenners (nicht Gebläse) erhitzt, bis die Schmelze durchsichtig geworden ist (etwa 10–15 Minuten) (Abzug!).

Man löst die Schmelze, die die Sulfate des Chroms, Aluminiums und Eisens enthält, nach dem Erkalten in heißem Wasser und filtriert nötigenfalls von dem ungelöst verbliebenen Rückstand, der aus Erdalkalisulfaten, Kieselsäure, unlöslichen Silicaten und etwa nicht vollständig aufgeschlossenen Oxyden bestehen kann, ab.

Das Filtrat wird in der Siedehitze mit Ammoniumchlorid und Ammoniak bis zur eben alkalischen Reaktion versetzt. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Die Fällung kann Chrom, Eisen und Aluminium als Hydroxyde enthalten und wird nach Abschnitt A (S. 28) weiterbehandelt.

c) Soda-Schwefelschmelze.

(Aufschluß von Zinndioxyd²) und Antimonoxyden.)

Die aufzuschließende Probe des unlöslichen Rückstandes wird mit etwa 4 Teilen Kaliumnatriumcarbonat und 2 Teilen Schwefel gründlich verrieben (Reibschale). Hierauf wird die Mischung in einem bedeckten Schmelztiegel zuerst gelinde (nur bis zum Sintern)

¹) Der Nachweis von Chromioxyd läßt sich in einfacher Weise auch durch die Oxydationsschmelze erbringen. Zu diesem Zweck wird an ein Magnesiastäbchen zunächst ein Gemisch von Kaliumnatriumcarbonat und Kaliumnitrat über der Sparflamme des Bunsenbrenners vorsichtig angeschmolzen. Hierauf bringt man eine geringe Menge des grün gefärbten unlöslichen Rückstandes an das Magnesiastäbchen und erhitzt kräftig in der Oxydationsflamme des nicht leuchtenden Brenners, bis die Schmelze homogen geworden ist. Nach dem Erkalten ist die Schmelze bei Anwesenheit von Chrom durch Alkalichromat gelb gefärbt.

²) Der Nachweis von Zinndioxyd läßt sich in einfacher Weise auch durch die Zinnperle erbringen. Zu diesem Zweck wird an ein Magnesiastäbchen zunächst ein Gemisch von Phosphorsalz, Kaliumnitrat und Kupferacetat

erhitzt und dann etwa 15 Minuten über der Flamme eines Bunsenbrenners (*ohne Tonesse!*) stärker geglüht, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert oder verbrannt ist (*Abzug!*).

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, indem man den Tiegel samt Inhalt schrägliegend in einem kleinen Becherglas mit einer nicht zu großen Menge Wasser längere Zeit erwärmt. Man filtriert von dem ungelöst verbliebenen Rückstand ab und säuert das Filtrat, welches *Alkalisulfostannat* und *Alkalisulfoantimonat* enthält, zur Ausfällung der Sulfide mit verdünnter Salzsäure an (*Abzug!*). Der entstandene Niederschlag wird schließlich nach S. 56 weiterbehandelt und nach Abschnitt β (S. 56) und γ (S. 57) auf *Zinn* und *Antimon* untersucht.

Störung.

Eisen (*Bildung von kolloidem Eisensulfid bei Anwesenheit von Ferrioxyd im unlöslichen Rückstand; letzteres wird bei der Soda-Schwefelschmelze meist zu einem geringen Teil mit aufgeschlossen*). – *Ist die wäßrige Lösung nach der Filtration trübe oder schmutzig-grün gefärbt, so kocht man sie entweder mit Kaliumchlorid oder mit Zellstoffbrei (aus $\frac{1}{4}$ Filtrierstofftablette herzustellen) und filtriert nochmals. Das Filtrat soll nach dieser Behandlung klar und gelb gefärbt sein.*

Bemerkung.

Zinndioxyd kann neben geringfügigen Einschlüssen anderer Metalloxyde auch Arsenat und Phosphat enthalten. Liegt viel Zinndioxyd (Metazinnensäure) und wenig Arsenat oder Phosphat vor, so kann es vorkommen, daß Phosphat und Arsen hierdurch dem Nachweis entgehen. Ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen, so prüft man in der Soda-Schwefelschmelze auch auf die genannten Ionen.

Zu diesem Zweck verfährt man, wie oben angegeben, mit dem Unterschied, daß der mit verdünnter Salzsäure erhaltene Sulfidniederschlag auch auf Arsen geprüft wird (Behandlung nach Abschnitt α , S. 54) und daß ferner das salzsaure Filtrat von dem Sulfidniederschlag nach Vertreiben der Hauptmenge Salzsäure und Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure nach Abschnitt γ (S. 75) auf Phosphat geprüft wird.

d) Sodaschmelze mit nachfolgender Salzsäurebehandlung.

(Aufschluß von unlöslichen Silicaten.)

Nur auszuführen, wenn nach Abschnitt 10 (S. 77) Silicat nachgewiesen wurde und die Möglichkeit besteht, daß durch Säure nicht angreifbare Silicate (z. B. Mineralien, Gesteine, Glas, Porzellan) vorliegen.

(Zusammensetzung der Mischung siehe S. 122) über der Sparflamme des Bunsenbrenners vorsichtig angeschmolzen und so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Hierauf bringt man eine geringe Menge des unlöslichen Rückstandes an das Magnesiastäbchen und erhitzt kräftig in der Oxydationsflamme des nicht leuchtenden Brenners, bis die Schmelze homogen geworden ist. Darauf hält man die Probe etwa $\frac{1}{2}$ Minute in den oberen Teil des inneren blauen Reduktionskegels. Bei Anwesenheit von *Zinn* tritt, gelegentlich schon in der Flamme, häufiger erst beim Abkühlen, eine rote, fast durchsichtige Färbung auf.

Die aufzuschließende Probe des unlöslichen Rückstandes wird zunächst, wie in Abschnitt a (S. 118) angegeben, mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen.

Nach dem Erkalten versetzt man die Schmelze nicht mit Wasser, sondern direkt mit verdünnter Salzsäure und dampft die erhaltene Lösung, ohne von den ungelösten Anteilen abzufiltrieren, bis fast zur Trockene ein. Der Rückstand wird sodann noch 2mal mit konz. Salzsäure abgeraucht, um dadurch die letzten Reste von gelöst verbliebener *Kieselsäure* unlöslich zu machen. Schließlich nimmt man den Abdampfrückstand mit verdünnter Salzsäure auf, erwärmt zum beginnenden Sieden und filtriert von dem ungelöst verbliebenen Rückstand, der neben *Kieselsäure* auch *Erdalkalisulfate* und *unlösliche Oxyde* enthalten kann, ab.

Das Filtrat enthält alle Kationen, die ursprünglich an Silicat gebunden waren, und wird der Gesamtanalyse unterworfen. Hierbei sind alle Kationen mit Ausnahme der Alkalien zu berücksichtigen.

Bemerkung.

Eine Prüfung auf Alkalimetalle ist in der Sodaschmelze naturgemäß nicht möglich. Um auf Alkalimetalle zu prüfen, ist es erforderlich, die vorhandene Kieselsäure mit Flußsäure zu verflüchtigen.

Zu diesem Zweck mischt man die Probe in einer Platinschale mit Flußsäure, fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und dampft die breiförmige Mischung vorsichtig bis zur Trockene ein (Abzug!). Hierauf fügt man nochmals Flußsäure und Schwefelsäure hinzu und wiederholt den Vorgang in der gleichen Weise. Der Rückstand wird dann mit heißem Wasser aufgenommen. Man filtriert von dem unlöslich verbliebenen Rest ab und versetzt das Filtrat zur Fällung der Schwefelsäure und aller nicht zu den Alkalien gehörenden Kationen mit so viel Barytwasser, daß die Lösung schwach alkalisch reagiert und bei weiterer Zugabe keine Fällung mehr eintritt. Hierauf wird wieder filtriert und das Filtrat zur Fällung des überschüssigen Bariums mit Ammoniak und überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Man erhitzt zum Sieden, filtriert von neuem, dampft das Filtrat zur Trockene ein, entfernt die Ammoniumsalze durch Glühen und prüft schließlich nach Abschnitt c, d und e (S. 16) auf Alkalien.

Verzeichnis der für die Ausführung qualitativer Analysen benötigten Reagenzien¹⁾.

A. Feste Stoffe.

Ammoniumchlorid	NH_4Cl
Ammoniumrhodanid	NH_4SCN
Arsentrioxyd	As_2O_3
Bleidioxyd, manganfrei	PbO_2
Cadmiumcarbonat	CdCO_3
Calciumfluorid	CaF_2
Calciumhydroxyd	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Chloramin „Heyden“	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{SNNaCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
DEVARDASche Legierung	50% Cu, 45% Al, 5% Zn
Eisensulfat (Ferro-sulfat)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Harnstoff	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Kaliumbisulfat	KHSO_4
Kaliumchlorat	KClO_3
Kaliumcyanid	KCN
Kaliumdichromat	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Kaliumferricyanid	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Kaliumnatriumcarbonat	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
Kaliumnatriumtartrat	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Kaliumnitrat	KNO_3
Kaliumpermanganat	KMnO_4
Kaliumpyroantimonat, saures	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Kaliumpyrosulfat	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
Kupferoxyd (Cuprioxyd)	CuO
Natriumammoniumphosphat, saures	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Natriumcarbonat, wasserfrei	Na_2CO_3
Natriumhydroxyd, Plätzchenform, zur Analyse	NaOH
Natriumkobaltinitrit	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Natriumnitrit	NaNO_2
Nitroprussidnatrium	$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Phosphorsalzmischung zur Herstellung der Zinnperle ²⁾	75% $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 24,9% KNO_3 0,1% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Schwefel	S
Silber (Silbermünze)	Ag
Silbersulfat	Ag_2SO_4
Zink (Zinkstaub, -stangen ³⁾ u. -späne)	Zn

¹⁾ Ein Verzeichnis der benötigten Arbeitsgeräte findet sich im ersten Teil der Anleitung „Praktikum der qualitativen Analyse“ auf S. 126.

²⁾ Herstellung der Phosphorsalzmischung. In einer Reibschale werden 7,5 g Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 2,5 g Kaliumnitrat KNO_3 und 0,01 g Kupferacetat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gründlich verrieben.

³⁾ Mittels einer Zange in Stückchen von 5 bis 10 mm Länge zu zerschneiden.

B. Flüssigkeiten.

Sofern nichts anderes angegeben ist, handelt es sich bei den angeführten Lösungen stets um *wäßrige Lösungen*. Die Prozentangaben bedeuten *Gewichtsz Prozent*.

Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Äther	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
Alizarinlösung	0,1% alizarinsulfosaures Natrium
Alkohol, absolut, unvergällt	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Ammoniak, konzentriert	25% NH_3
Ammoniak, verdünnt	10% NH_3
Ammoniumcarbonatlösung, gesättigt	15–20% $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_2\text{COONH}_4$
Ammoniumchloridlösung	10% NH_4Cl [nach DAB. 6.]
Ammoniummercurirhodanid ¹⁾	55% $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
Ammoniummolybdatlösung ²⁾	3,3% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
	8,8% NH_4NO_3
	13% HNO_3
Ammoniumoxalatlösung	4% $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 3,5% $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$ [nach DAB. 6.]
Ammoniumrhodanidlösung	5% NH_4SCN
Ammoniumsulfatlösung	10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Ammoniumsulfidlösung, farblos oder hellgelb ³⁾	5% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
Ammoniumsulfidlösung, gelb ⁴⁾	4–6% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$
Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
Bariumchloridlösung	5% $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 4,3\% \text{BaCl}_2$
Barytwasser	5% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ = 2,7% $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [nach DAB. 6.]
Bleiacetatlösung	10% $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ = 8,6% $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

¹⁾ *Herstellung der Ammoniummercurirhodanidlösung.* 3 g Mercurichlorid HgCl_2 und 3,3 g Ammoniumrhodanid NH_4SCN werden in der Kälte in 5 ccm Wasser gelöst.

²⁾ *Herstellung der Ammoniummolybdatlösung.* 7,5 g Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst. Sodann gibt man 20 g Ammoniumnitrat hinzu, löst unter Umschwenken und gießt die Lösung sofort unter Umrühren mit einem Glasstab in 100 ccm etwa 34%ige Salpetersäure (1:1). Die nötigenfalls filtrierte Mischung wird in einer braunen Glasstopfenflasche aufbewahrt.

³⁾ *Herstellung der farblosen Ammoniumsulfidlösung.* In 100 ccm 2,5%iges Ammoniak leitet man bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein (nötigenfalls mehrere Stunden) und setzt sodann weitere 100 ccm 2,5%iges Ammoniak hinzu. Die Mischung ist gut verschlossen aufzubewahren.

⁴⁾ *Herstellung der gelben Ammoniumsulfidlösung.* Man läßt farbloses Ammoniumsulfid, welches nach Anmerkung 2 (oben) bereitet oder im Handel bezogen wurde, längere Zeit in einem nicht vollkommen gefüllten Gefäß stehen. Wird gelbes Ammoniumsulfid unmittelbar benötigt, so kann es auch hergestellt werden, indem man 200 ccm farbloses Ammoniumsulfid mit 3 g Schwefel versetzt, unter wiederholtem Umschütteln einige Stunden stehen läßt und schließlich von dem ungelösten Rückstand abfiltriert (*Abzug!*). Die so erhaltene Lösung ist jedoch nur beschränkt haltbar.

Calciumchloridlösung	10% $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ = 5,0% CaCl_2	[nach DAB. 6.]
Chloroform	CHCl_3	
Chlorwasser, gesättigt	etwa 0,7% Cl_2	
Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim), alkoholische Lösung	1% $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{NOH})_2$	
Diphenylcarbazon, alkoholische Lösung	5% $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$	
Eisenchloridlösung (Ferrichlorid)	10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 6\% \text{FeCl}_3$	
Essigsäure, verdünnt	20% CH_3COOH	
Fuchsin-Malachitgrünlösung ¹⁾	0,019% Fuchsin 0,006% Malachitgrün	
Indigokarminlösung ²⁾	0,2% Indigokarmin	[nach DAB. 6.]
Jod-Jodkaliumlösung	0,5% J_2 1,0% KJ	
Jodzinkstärkelösung ³⁾	0,25% ZnJ_2 2% ZnCl_2 0,4% Stärke	[nach DAB. 6.]
Kaliumchloridlösung	20% KCl	
Kaliumchromatlösung	5% K_2CrO_4	[nach DAB. 6.]
Kaliumferrocyanidlösung	5% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ = 4,4% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	[nach DAB. 6.]
Kaliumjodidlösung	5% KJ	
Kaliumpermanganatlösung, konz.	5% KMnO_4	
Kaliumpermanganatlösung, verdünnt	0,3% KMnO_4	
Kupfersulfatlösung	5% $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 3,2\% \text{CuSO}_4$	
Magnesiumchloridlösung	10% $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 4,7\% \text{MgCl}_2$	
Magnesium-Uranylacetatlösung ⁴⁾	10% $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 30% $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 12% Eisessig	
Manganosulfatlösung	30% $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 20\% \text{MnSO}_4$	
Methylalkohol	CH_3OH	
Morin, methylalkoholische Lösung	0,1% Morin	
Natronlauge	15% NaOH	[nach DAB. 6.]
NESSLERS Reagens ⁵⁾	etwa 6% $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ 15% KOH	[nach DAB. 6.]

¹⁾ Herstellung der Fuchsin-Malachitgrünlösung. 0,19 g Fuchsin und 0,06 g Malachitgrün werden in 1000 ccm Wasser gelöst. Die Lösung ist nur einige Monate haltbar. Tritt eine Verfärbung auf, so ist die Lösung verdorben und muß frisch hergestellt werden.

²⁾ Herstellung der Indigokarminlösung. 0,2 g Indigokarmin werden in 100 ccm Wasser gelöst. Erfolgt keine vollständige Lösung, so wird filtriert.

³⁾ Herstellung von Jodzinkstärkelösung. 4 g lösliche Stärke und 20 g Zinkchlorid werden in 100 ccm siedendem Wasser gelöst. Der erkalteten Flüssigkeit wird die farblose, durch Erwärmen frisch bereitete Lösung von 1 g Zinkfeile und 2 g Jod in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Hierauf wird die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt und filtriert.

⁴⁾ Herstellung der Magnesium-Uranylacetatlösung. 10 g Uranylacetat $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 30 g Magnesiumacetat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 12 ccm Eisessig werden mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die nötigenfalls nach 24 Stunden filtrierte Lösung wird in einer braunen Flasche aus Jenaer Glas aufbewahrt.

⁵⁾ Herstellung von NESSLERS Reagens. 5 g Kaliumjodid werden in 5 ccm heißem Wasser gelöst und in kleinen Anteilen mit einer gesättigten Lösung von

Natriumacetatlösung	20% $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ = 13,7% CH_3COONa [nach DAB. 6.]
Natriumcarbonatlösung	20% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ = 7,4% Na_2CO_3
Natriumphosphatlösung, sekundär (Dinatriumphosphat)	10% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ = 6,8% Na_2HPO_4
Natriumsilicatlösung (Wasserglas)	3% $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$
Phenylendiaminlösung, meta ¹⁾	0,5% $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{HCl}$ 0,5% CH_3COOH
Quecksilberchloridlösung (Mercurichlorid)	5% HgCl_2 [nach DAB. 6.]
Salpetersäure, konzentriert	65–68% HNO_3
Salpetersäure, verdünnt	20% HNO_3
Salzsäure, konzentriert	37% HCl [nach DAB. 6.]
Salzsäure, verdünnt	12,5% HCl [nach DAB. 6.]
Schwefelkohlenstoff	CS_2
Schwefelsäure, konzentriert	96% H_2SO_4 [nach DAB. 6.]
Schwefelsäure, verdünnt	16% H_2SO_4 [nach DAB. 6.]
Schwefelwasserstoffwasser schweflige Säure, gesättigt	0,4% H_2S (frisch herzustellen) etwa 10% SO_2
Silbernitratlösung	5% AgNO_3 [nach DAB. 6.]
Stärke ²⁾	1% $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ [nach DAB. 6.]
Strontiumnitratlösung	10% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Titanylsulfatlösung ³⁾	1,3% TiOSO_4 6,6% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 16% H_2SO_4

Mercurichlorid in heißem Wasser versetzt, bis die dabei entstehende Fällung beim Umschwenken eben nicht mehr vollständig in Lösung geht. Hierzu sind 2–2,5 g Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser versetzt und die Mischung mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Hierauf gibt man etwa 0,5 ccm der gesättigten Mercurichloridlösung hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absitzen und gießt die überstehende Flüssigkeit ab. Die Lösung ist in Flaschen mit gut schließendem Gummistopfen aufzubewahren.

¹⁾ *Herstellung der Phenylendiaminlösung.* 0,5 g m-Phenylendiaminhydrochlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 2,5 ccm verdünnter Essigsäure versetzt. Die Lösung ist nur einige Monate haltbar. Man überzeuge sich von Zeit zu Zeit durch einen *Kontrollversuch* mit sehr verdünnter Natriumnitratlösung von der Brauchbarkeit der Lösung.

²⁾ *Herstellung der Stärkelösung.* 2,5 g lösliche Stärke werden mit etwa 10 ccm Wasser angerieben. Hierauf versetzt man mit 250 ccm kochendem Wasser und rührt um. Man erhält eine meist schwach opalisierende Flüssigkeit, die nach dem Erkalten von sehr stark verdünnter Jod-Jodkaliumlösung geläut wird. Entstehen rötlich-violette oder braune Farbtöne, so ist die Stärkelösung verdorben und muß wieder frisch hergestellt werden. Zur Erhöhung der Haltbarkeit kann eine sehr geringe Menge Quecksilberjodid Hg_2J_2 zugegeben werden.

³⁾ *Herstellung der Titanylsulfatlösung.* 0,5 g Titandioxyd werden mit 5 g Kaliumpyrosulfat vermischt und in einem bedeckten Porzellantiegel 20 Minuten lang geschmolzen, ohne daß zu Beginn größere Mengen Schwefelsäureanhydrid entweichen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit 75 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Man erhitzt die Mischung zum Sieden, wobei meist vollständige Auflösung eintritt. Anderenfalls wird die Lösung filtriert.

Wasserstoffperoxydlösung, konz. (Perhydrol), zur Analyse	30% H_2O_2	[nach DAB. 6.]
Wasserstoffperoxydlösung, verdünnt ¹⁾	3% H_2O_2	[nach DAB. 6.]
Zinksulfatlösung	$20\% \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 11,2\% \text{ZnSO}_4$	
Zinnchlorürlösung (Stannochlorid)	$10\% \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 8,5\% \text{SnCl}_2$, gelöst in 6%iger HCl	

¹⁾ *Herstellung der Wasserstoffperoxydlösung.* 10 ccm Perhydrol, zur Analyse, werden mit 90 ccm Wasser versetzt. Die Lösung wird in einer braunen Glasstopfenflasche aufbewahrt.

Sachverzeichnis.

Kationen	Seite	Anionen	Seite	Unlösliche Rückstände	Seite
Ag ⁺	65, 115, 116	AsO ₃ ^{'''}	55, 85, 86	AgBr	115
Al ⁺⁺⁺	32, 35	AsO ₄ ^{'''}	55, 87	AgCl	65, 115
As ⁺⁺⁺	55	BO ₃ ^{'''}	77	AgJ	116
Ba ⁺⁺	13	Br [']	95	Al ₂ O ₃	42, 119
Bi ⁺⁺⁺	59	CH ₃ COO [']	10, 76	BaSO ₄	17, 41, 66, 117
Ca ⁺⁺	14	C ₄ H ₄ O ₆ ^{''}	22, 47, 88	C (elementar)	117
Cd ⁺⁺	60	Cl [']	11, 25, 48, 96	CaF ₂ u. andere Fluoride	114, 117
Co ⁺⁺	30, 37	ClO [']	81	Cr ₂ O ₃	42, 119
Cr ⁺⁺⁺	31, 35	ClO ₃ [']	98	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	63, 113
Cu ⁺⁺	57, 59	ClO ₄ [']	99	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	40, 63, 115
Fe ⁺⁺⁺	29, 33	CN [']	92	Fe ₂ O ₃	42, 119
Hg ⁺⁺	58	CO ₃ ^{''}	9, 19, 72	H ₂ SiO ₃ und Sili- cate	120
K ⁺	16	(COO) ₂ ^{''}	23, 89	P (elementar)	74
Li ⁺	16	CrO ₄ ^{''}	24, 90	PbSO ₄	73, 115
Mg ⁺⁺	14	F [']	71	S (elementar)	79
Mn ⁺⁺	30, 38	[Fe(CN) ₆] ^{'''}	25, 48, 91	Sb ₂ O ₅ u. andere Antimonoxyde	66, 119
Na ⁺	16	[Fe(CN) ₆] ^{'''}	25, 48, 91	SnO ₂	66, 119
NH ₄ ⁺	11, 81	J [']	95	SrSO ₄	17, 41, 66, 117
Ni ⁺⁺	31, 38	MnO ₄ [']	24, 90		
Pb ⁺⁺	58	NO ₂ [']	102		
Sb ⁺⁺⁺	57	NO ₃ [']	12, 26, 49, 101		
Sn ⁺⁺	56	O ₂ ^{''}	10, 20, 73		
Sr ⁺⁺	13	PO ₄ ^{'''}	20, 45, 62, 75, 111		
Zn ⁺⁺	39	S ^{''}	80		
		SbO ₃ ^{'''}	57, 85, 86		
		SbO ₄ ^{'''}	57, 87		
		SCN [']	93		
		SiF ₆ ^{''}	71, 79		
		SiO ₃ ^{''}	77		
		S ₂ O ₃ ^{''}	100		
		SO ₃ ^{''}	9		
		SO ₄ ^{''}	12, 101		