

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 248

Analytische Chemie

Von

Dr. Johannes Hoppe

Leiter des chem. Laboratoriums früher Dr. Bender
und Dr. Hobein, München

II

Gang der qualitativen Analyse

Fünfte, verbesserte Auflage



W a l t e r d e G r u y t e r & C o .

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung
Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

Berlin 1950

**A l l e R e c h t e , i n s b e s o n d e r e d a s U b e r s e t z u n g s r e c h t ,
v o n d e r V e r l a g s h a n d l u n g v o r b e h a l t e n**

Archiv-Nr. 11 02 48

Druck: Schloß-Buchdruckerei, Braunschweig

Printed in Germany

Inhalt

	Seite
Abkürzungen	4
Literaturhinweise	5
Praktische Winke	6
Ausführung der Analyse	19
Vorprüfung	20
Physikalische Eigenschaften	20
Vorproben — Lösen — Aufschließen etc.	26
Herstellung einer Lösung der Analysen-Substanz	28
Übliche saure Lösungs- und Aufschlußmittel	32
Aufzählung der zum Lösen usw. dienlichen Mittel	34
Vorproben zur Untersuchung des unlöslichen Rückstandes	38
Aufarbeitung der Sz. auf trockenem Wege	42
Aufschluß-Technik	43
Prüfungen außerhalb des Analysengangs	51
Störungen des Nachweises von Ionen durch andere	60
Prüfung auf Kationen	63
I. In saurer Lösung fällbare Sulfide: H_2S -Gruppe	70
II. $(NH_4)_2S$ -Gruppe. Fe, Al, Cr—Zn, Mn—Co, Ni	83
a) $BaCO_3$ -Verfahren	95
b) Azetat-Verfahren	99
III. u. IV. Ba, Sr, Ca, Mg (alkal. Erden). Vorbemerkungen	104
III. Ba, Sr, Ca (Ammonkarbonat-Gruppe)	107
IV. Magnesium	110
V. Alkalien	116
Prüfung auf Anionen	119
Trockenes Erhitzen	121
Verhalten gegen H_2O	124
Verhalten gegen OH' kalt und heiß	127
Verhalten gegen Säuren	128
Niederschlag-Reaktionen	134
Die Ba-Fällung	135
Der Zn- (oder Cd-), Pb- und Ag-Niederschlag	137
Der Molybdat-Niederschlag	140
Prüfung auf oxydierende und reduzierende Wirkung	141
Farb-Reaktionen	148
Färbungen mit Molybdat und Amylalkohol	152
Organische Substanzen	154
Nachweis von Nichtmetallen unabhängig von der Form ihres Vor- kommens	156
Beispiel systematischer Prüfung auf Anionen	157
Nachprüfungen (Zusammenstellung der Analysen-Ergebnisse)	159
Register	161

Abkürzungen

- ~ = analog
 (! ?) = Hinweis auf schwer erklärbare Tatsachen
 Klammern wie (I, 16) = vgl. Bd. I, Seite 16
 aq = Wasser (ev. Kristall- od. Konstitutions-W.)
 B. = Basis
 ca. = ungefähr (circa)
 diff. = verschieden von —, Unterschied
 dil. = verdünnt (dilat.)
 El. = Element
 E. S. = Essigsäure
 ev. = gegebenenfalls (eventuell)
 except. = ausgenommen
 F. F. = Faltenfilter
 gtt = Tropfen (gutta)
 hyp. = hypothetisch
 konz. = konzentriert
 Kpkt. = Koch- oder Siedepunkt
 Lt. = Liter
 l. = löslich
 l. l. = leicht löslich
 L. = Löslichkeit
 Me. = Metall
 M. W. = Massenwirkung
 N. = Niederschlag
 $\frac{n}{1}$, $\frac{n}{4}$ oder n-, n/4 = normal, viertel normal
 n. v. B. d. V. = nicht veröffentlichte Beobachtung des Verfassers
 P. S. = Periodisches System
 R. = Reaktion
 S. = Säure
 sicc. = trocken, wasserfrei
 Sp. R. = Spannungs-Reihe
 St. = Stoff
 Sz. = Substanz
 Thio. = Thiosulfat
 unl. = unlöslich
 Vbdg. = Verbindung
 W. = Wertigkeit
 Z. T. = Zimmertemperatur

Literatur-Hinweise

- A. = Liebigs Annalen der Chemie
- Analyt. = Zeitschrift für analytische Chemie
- Angew. = Zeitschrift für angewandte Chemie
- Anorg. = Zeitschrift für anorganische Chemie
- B. = Berliner Berichte d. deutsch. chemischen Gesellschaft
- Biltz = Wilh. Biltz, Ausführung qualitativer Analysen
- Böttg. = W. Böttger, Qual. Analyse v. Standpunkt der Ionenlehre 1913
- C. = Chemisches Centralblatt
- Chem.Z. = Chemiker-Zeitung
- Fres. = Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Auflage, 1919
- Gutb. = A. Gutbier, Lehrbuch d. qual. Analyse 1921
- Hofm. = Lehrbuch d. anorganischen Chemie von K. A. und U. R. Hofmann 1941
- Kck. = Koninck-Meineke, Lehrbuch der qualit. u. quantit. Mineral-Analyse 1899
- Ph. Z. = Pharmazeutische Zeitung
- Rose = Handbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1867
- Werner = Neuere Anschauungen auf d. Gebiet d. anorg. Chemie 1913

Praktische Winke

1. Man bewahre die Analysen-Sz. in verschlossenen Röhrchen im Dunkeln auf (Verhütung von Veränderungen durch Licht und Labor.-Luft).

2. Wieviel nimmt man zur Analyse? — Nicht überflüssig viel, d. h. mehr als zur Erkennung¹⁾ der R'en gerade nötig, da Filtrieren und Auswaschen der N'e lang aufhält und sonst, um Zeit zu sparen, leicht ungenügend ausgewaschen wird (S. 13, Nr. 9).

Maßgebend wäre außer der verfügbaren Gesamtmenge, die nie ganz verbraucht werden soll, und der verschiedenen Empfindlichkeit²⁾ der verschiedenen R'en, die Zahl und Konzentration der Bestandteile, die die Analyse allerdings ja erst feststellen soll. Wenn die Lösungen konzentriert gehalten werden, so genügt aber für Identifizierung eines Elementes und auch noch der meisten Salze der Bruchteil eines mg; für eine Legierung mit 5 Bestandteilen wären also 0,1 g reichlich, wenn von jedem gleich viel, und noch immer genug, wenn von einem nur 0,5 % (= 1/2 mg) vorhanden wären. Wo man die untere Grenze ziehen will, bis zu der man Bestandteile noch nachweisen will, ist natürlich willkürlich. Jedenfalls soll durch Schätzung der N.-Mengen (u. ev. Vergleichfällungen) angegeben werden können, was Haupt- und Nebenbestandteil³⁾ und spurenweise Verunreinigung ist. Die Angabe der letzteren, die nur in besonderen Fällen⁴⁾ Aufgabe der Analyse ist,

¹⁾ Der häufige Gebrauch kleiner Reagiergläser (bis 10 ccm Inhalt) an Stelle der meist gebrauchten, dreimal so großen erzieht zur Sparsamkeit mit Sz. und Reagenzien, und zu genauer Beobachtung (ev. mit Lupe; Reagenszusatz mit pipettenartig spitz ausgezogenen Tropfröhren). Vielfach, z. B. für Farb-R'en eignen sich Uhrgläser (auf weißem Papier als Untergrund) fast besser als Reagiergläser.

²⁾ Steigerung der Empfindlichkeit bei Fällungs-R'en vgl. C. 1920, 4, 497.

³⁾ Der Anteil der Kationen der späteren Gruppen im Analysengang wird oft unterschätzt, weil nicht das ganze Filtrat eines N's einschließlich Waschflüssigkeit zur folgenden Fällung verwandt wird. Stören kann auch die Überempfindlichkeit mancher R'en. Man könnte meinen, daß eine R. gar nicht empfindlich genug sein könne. Wenn sie aber mit Sz.-Spuren schon sehr stark eintritt, wird es unter Umständen unmöglich, noch eine der wachsenden Menge entsprechende Steigerung der Intensität zu erkennen, so daß man Gefahr läuft, Spuren von größeren Mengen nicht unterscheiden zu können: Die R. ist überempfindlich. (Beispiele: Flammenfärbung für Na, Neßler-R für NH₄, Rhodan-R. für Fe, Mo-R. für SiO₂ u. a.)

⁴⁾ Z. B. Prüfung auf Si, C, P, S in Legierungen. — An den Analytiker stellt die Praxis nicht nur die Frage „Woraus besteht die Sz.“, sondern oft auch die speziellere „Enthält die Sz. ein bestimmtes X?“ —

soll gleiche Sicherheit¹⁾ haben, wie die übrigen, und nicht als Deckmantel dienen für nicht ganz geglückte Nachweise. — Für den Gang der Kationenprüfung und für ev. Sodaabkochung zur Anionenprüfung (vgl. S. 61, B) genügt im allgemeinen je $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g. Für Vorprüfungen und Einzelprüfungen der Anionen-Analyse jeweilig winzige Mengen trockener Sz. (genügend feinkörnige, homogene Mischung vorausgesetzt) oder wenige Tropfen einer Lösung.

Die Forderung, daß eine qualitative Analyse von A bis Z nur in Reagiergläsern auszuführen sei²⁾, geht vielleicht etwas weit, zeigt aber jedenfalls ein Ziel, dem bei der Arbeit nachzustreben lohnt.

3. Man stellt im Analysengang auf Kationen jede R. zuerst mit einer winzigen Probe an. Nur wenn sie eintritt, mit der ganzen Analysenlösung. Auf **Vollständigkeit der R.** ist im Filtrat jedesmal eigens zu prüfen durch erneuten Reagenszusatz oder, oft bequemer, durch Nachweis von Reagensüberschuß.

4. Beim **Ausbleiben einer R.** ist zur Kontrolle in einer Probe das, worauf vergeblich geprüft war, zuzusetzen. Nur so ist man sicher, ob die Versuchsbedingungen richtig waren. — N'e können ausbleiben durch Übersättigung. Gegenmittel: Kratzen der Wand

Gehalt und Reinheitsprüfungen, z. B. Ag in Bleierz, J' neben sehr viel Cl', As Spuren in zahlreichen Reagenzien usf. Wenn die Menge, auf die es noch ankommt, wie häufig in solchen Fällen, sehr klein ist, so wird — neben der gewöhnlichen Analyse, wenn auch diese auszuführen — eine entsprechend größere Einwaage in Arbeit genommen zur Auffindung der Spuren, oder man **zwei**gt von der Hauptlösung — bei großer Einwaage — jeweilig etwa $\frac{1}{10}$ ab zur Prüfung auf die Hauptbestandteile. Dem eigentlichen Nachweise der „Spuren“ läßt man oft „Anreicherungen“ vorausgehen, prüft z. B. auf Br' und J' der Alkalien neben viel Cl' im Alkoholextrakt der Sz. Spezial-R'en z. B. auf As nach Marsh, oder Gutzeit kommen für solche Zwecke besonders in Betracht (vgl. Tabelle S. 54).

1) Beobachtet man eine undeutliche, für ein nachzuweisendes X zweifelhafte R., so empfiehlt sich als Kontroll-Versuch (unter genau gleichen Bedingungen anzustellen): Man löst die in der betr. Sz. bereits nachweislich enthaltenen Stoffe in H₂O, einmal mit, einmal ohne Zusatz einer Spur des fraglichen X., versetzt mit Reagens und vergleicht mit dem ersten Befund (Beispiel: Morinfärbung für Al). Spuren Al, Fe, Ca, Na, NH₄, SiO₂, Cl ohne Anwendung besonderer Feinmethoden nachzuweisen, ist unmöglich, da stets damit zu rechnen ist, daß solche aus den Geräten und Reagenzien und der Labor.-Luft in die Sz. gelangen (Glasbestandteile wie Al und Si in allen Laugen, besonders wenn sie nicht ganz frisch bereitet sind; Eisen in Schwefelammon usw.).

2) Vgl. Biltz, Ausführg. qual. Analys.

mit Glasstab (Täuschungsmöglichkeit durch abgekratzte Glas-
teilchen) oder Impfen der Lösung mit einer Spur der gesuchten
Substanz. — Der N. kann ausbleiben, weil er im Überschuß des
zu fällenden Salzes l. ist. Er tritt dann erst mit Reagensüberschuß
auf z. B. bei „umgekehrtem Reagenszusatz“, vgl. 5 (Beispiel:
CN'-Nachweis in KCN mit AgNO₃).

5. Der umgekehrte Reagenszusatz.

Oft ist es zweckmäßiger, die Lösung der Sz. in Reagensüber-
schuß zu gießen, statt wie gewöhnlich umgekehrt. Diesen „um-
gekehrten Reagenszusatz“ in ausgedehntestem Maße anzuwenden
— entsprechend auch bei physikalischen Operationen (s. unten) —,
kann nur empfohlen werden. Erstens erkennt man dabei Täü-
schungen durch Unreinigkeiten der Gefäße und Reagenslösungen,
z. B. wenn beim Prüfen auf Chlorid die ins leere Glas gegossene
Ag-Lösung schon trüb wird. Bei mangelnder Klarheit sind die Re-
agenslösungen zu filtrieren. — Man vermeidet dadurch auch Ver-
unreinigung der Lösungen der Vorratsflaschen wie durch Schwefel-
wasserstoff beim Übergießen von Sulfiden mit S. aus der Vor-
ratsflasche¹⁾. (Die Lösungen dürfen zur Vorsicht niemals in das
Standgefäß zurückgegossen werden!) Es leuchtet weiter ein, daß
es z. B. für die auf dem verschiedenen Verhalten von Al und Fe,
oder Zn und Mn gegen NaOH-Überschuß beruhende Trennung
vorteilhaft ist, es nicht erst zur Bildung von Al(OH)₃ oder
Zn(OH)₂ kommen zu lassen (vgl. S 96), da ein N. einmal ge-
bildet mehr Solvens zur Lösung braucht, als nötig ist, seine
Fällung zu hindern²⁾. Bewirken die ersten in Lauge fallenden
Tropfen Salzlösung keinen N., so ist damit schon die Abwesenheit
von Fe oder Mn bewiesen. Man ist dann nicht in Unsicherheit
über die genügenden Überschuß darstellende, anzuwendende Laugen-
menge. Ein weiteres Beispiel: Für 5 g Substanz seien 100 ccm
eines Lösungsmittels nötig. Setzt man diesen 100 ccm zuerst 1 g
Sz. hinzu, so hat dies anstatt der nötigen 20 g die fünffache
Menge Lösungsmittel zur Verfügung und löst sich entsprechend
schneller. Erst in dem Maße, wie man die letzten Anteile ein-
trägt, erfolgt die Auflösung „schwerer“, d. h. immer langsamer.
Da die nötige Menge ja nun nicht vorher bekannt ist, so verfähre
man in der S. 9 angegebenen Weise. Das Verfahren hilft Zeit
und Lösungsmittel sparen und ist daher, außer für Auflösung der
Ursubstanz, im Analysengang mit Vorteil überall da verwendbar,

1) Anstatt aus einem Reagensglase.

2) Alterungs-Erscheinung, vgl. Hofm. S. 745.

wo N. durch S. gelöst oder ausgezogen werden soll. — Dasselbe trifft zu für N'e, die in Flüssigkeiten verteilt und wieder gelöst werden sollen, z. B. wenn beim Neutralisieren einer sauren Lösung ein N. entstanden ist, der in möglichst wenig S. wieder gelöst werden soll. Auch hier ist es günstiger, wenn man allmählich in das saure konzentrierte Lösungsmittel gießt. Auf die andere Weise wird die Wirkung zugesetzter S. durch Verdünnung geschwächt. Sitzt die Hauptmenge N. von der Lösung einigermaßen gut ab, so wird man diese mitsamt etwa darin schwebenden Teilchen abgießen, den abgessenen N. für sich in S. lösen, und jene Lösung wieder langsam hinzugeben, in dem Maße wie das Ganze klar wird. Würde man zur ganzen Masse (Flüssigkeit + N.) S. setzen, so wäre unter Umständen die zehnfache Menge nötig, um hinreichende Säurekonzentration zu erreichen, oder der N. wird überhaupt nicht in Lösung zu bringen sein, weil man bei der vorhandenen Menge Wasser die S. nicht stark genug machen kann. Nach diesen Regeln sollte man z. B. stets verfahren, um die Lösung für die Na-Azetat-Trennung oder die PO_4 -Abscheidung als FePO_4 gut zu „neutralisieren“¹⁾ (vgl. S. 89), und in anderen Fällen, wo Reagens zuzusetzen ist, „solange sich der entstehende N. eben noch löst“.

Man wird deswegen zweckmäßig auch eine aufzuschließende Sz. dem Überschuß des Schmelzmittels allmählich zusetzen. Mischt man die trockenen Pulver vorher, so entsteht viel schneller gleichmäßige Mischung, wenn man dem in geringer Menge vorhandenen allmählich den Überschuß des anderen, in kleinen Anteilen, unter Verreiben zusetzt. —

Der immer erforderliche Reagens-Überschuß ist bei umgekehrtem Reagens-Zusatz gleich von Anfang gegeben. Man fängt also mit den günstigsten Bedingungen an zur Erkennung, ob und wie die R. erfolgt.

Lösungen dampft man zweckmäßig ein in Schalen, deren Größe der erwarteten Menge Rückstand, nicht der der Flüssigkeit entspricht. Zuerst nur einen kleinen Teil. Auf den Trockenrückstand gießt man eine neue Menge usw. — Auch das Zerstören organischer Sz. bewirkt man nicht durch allmählichen Zusatz von H_2SO_4 zur ganzen Substanzmenge, sondern umgekehrt. Auch wenn größere Mengen N. zu glühen sind (z. B. alkali- und NH_4 -Salzhaltige), tut man dies vorteilhaft in kleinen Teilmengen.

1) Richtiger „Entsäuern“.

Will man eine größere, vielleicht 150 ccm betragende Menge Lösung zum Kochen erhitzen ¹⁾ (z. B. bei der Na-Azetat-Trennung), so nehme man dies zuerst mit höchstens 5 ccm vor ²⁾. Der Kochpunkt wird schnell erreicht, und wenn der gewünschte N. entsteht und klar filtriert, nimmt man eine zweite Portion in Arbeit. Will man umgekehrt eine Lösung abkühlen, so unterkühlt man einen kleinen Teil stark und gibt den Rest unter weiterer Kühlung allmählich zu, so daß immer viel kalte mit wenig warmer Flüssigkeit zusammenkommt. — Der Hauptvorteil des Verfahrens ist, daß, wenn die geplante Veränderung an dem kleinen Teile nicht wie gewünscht ausfällt, immer noch Zeit für Gegenmaßregeln ist. Bei R'en mit starken Nebenerscheinungen (Wärmeabgabe oder Gasentwicklung) ist es leichter, die Herrschaft über die R. in der Hand zu behalten, wenn man wie angegeben verfährt, so daß nicht zu starke Erhitzung, zu starkes Aufbrausen usw. eintreten kann. — Während man die an der Probe versuchte Veränderung (z. B. Niederschlagbildung) mit der Hauptmenge ausführt, kann gleichzeitig die Probe filtriert und der nächsten Veränderung unterworfen werden, so daß man mit der Probe immer einen Schritt weiter ist als mit der Hauptmenge.

6. **Allzustarke Reagensüberschüsse** sind tunlichst zu **meiden**. Es ist sehr verkehrt zu meinen, auch große Überschüsse saurer oder alkalischer Reagenzien könne man ja jederzeit ohne Nachteil durch Neutralisieren entfernen. Insbesondere darf die langsame Löslichkeit gewisser Stoffe (z. B. Abrauch-Rückstände mit konz. H_2SO_4) nicht dazu verleiten, mit ungeheuren Mengen konz.

1) Auf gewöhnlichem Drahtnetz, nicht solchen mit Asbest-Einlage, die vielmehr dazu dienen, Flüssigkeiten längere Zeit auf mäßig hohe Temp. zu erhitzen. Der Brenner stehe auf der eisernen Grundplatte eines Stativs, nicht unter einfachem Dreifuß auf der hölzernen Tischplatte, die sonst durch strahlende Wärme beschädigt wird.

2) Angenommen, man erhitzte alles auf einmal und muß nach Verlauf mehrerer Minuten, die die Erreichung des Siedepunktes erfordert, erkennen, daß der gewünschte N. nicht eintritt, die Lösung also für die Hydrolyse nicht genügend vorbereitet, z. B. noch zu sauer war, dann muß für die nötige Entsäuerung die ganze Lösung zuvor wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, was längere Zeit beansprucht. Diese ganze Zeit ist unnütz vergeudet, da man denselben Zweck in vielleicht 1 Minute erreichen kann, wenn man erst eine kleine Probe erhitzt. — Aber auch wenn sich dabei ein richtiger, heiß gut filtrierbarer N. abscheidet, könnte man von den 150 ccm doch nur einen kleinen Teil aufs Filter bringen, der Rest müßte währenddessen, nur um heiß zu bleiben, weiter erhitzt werden, wobei er zudem oft noch an Filtrierbarkeit einbüßt und schleimig wird.

Säure zu erhitzen und Gestank zu verbreiten. Man verwende umgekehrten Reagenszusatz und überlasse die Lösung der Zeit bei nicht ganz erreichter Siedetemperatur. Die Analysenlösung soll mit möglichst wenig Fremdstoffen, Ammonsalze nicht ausgenommen, beschwert werden. Denn einmal sind viele N'e in Neutralsalzen, z. B. solchen des Ammons, leichter löslich als in Wasser, weiter können aus Glasgefäßen stammende Verunreinigungen der Reagenzien, bei Verwendung von viel Reagens, sich unliebsam anhäufen. — Vor allem spare man mit konzentrierten S'en. Bei Zerstören der organischen Sz., Fluoridaufschließung der Silikate, Abscheidung von Pb mit H_2SO_4 u. ä. pflegen Anfänger ungeheure Überschüsse konzentrierter Säure zu nehmen. Für die üblich angewandte Substanzmenge pflegen 10 bis höchstens 20 Tropfen zu genügen. — Reagensüberschuß kann rückgängig gemacht werden:

a) durch Eindampfen¹⁾, wenn das zugesetzte Reagens flüchtig ist (z. B. Säureüberschuß; HCl erst von 20 % Gehalt an aufwärts flüchtig; vgl. S. 94, Akg. 6);

b) durch **Neutralisieren** von S. mit Ammoniak²⁾ oder (wenn nicht noch auf Alkalien zu prüfen ist) mit Soda. Am besten so: Teilen der sauren Flüssigkeit in zwei Teile $\frac{3}{4} + \frac{1}{4}$; Überneutralisieren des ersten mit der Basis (vgl. 7) und Rückneutralisieren des Alkaliüberschusses durch Eingießen in das zurückbehaltene saure Viertel; dieselbe Methode ist oft anwendbar, z. B. bei der Entfärbung der blauen Cu-KCN-Lösung (S. 80);

c) durch Ausfällen (z. B. Bariumüberschuß mit H_2SO_4 oder Ammonkarbonat).

7. **Zu starke Verdünnung.** Bisweilen sind, namentlich wenn es gegen die Einzelreaktionen zu geht, die Lösungen so verdünnt worden, daß die R'en sehr geschwächt werden oder überhaupt ausbleiben. Man kann dem vorbeugen durch Verwendung fester Substanz statt der Lösungen; z. B. beim „Essigsauer machen“ mit festem Natriumazetat³⁾. Mit festen Salzen zu fällen, ist aber im allgemeinen nicht ratsam⁴⁾. — Außer der Verhinderung zu starker

1) Das Eindampfen geschehe in der bei der Trennung der Alkalien von NH_4 beschriebenen Weise (vgl. S. 116). Eindampfen im Reagensglase ist sehr wenig praktisch.

2) Die Probe mit Lakmuspapier darf nicht unterlassen werden. → Der Geruch nach NH_3 ist nicht, wie häufig angegeben, maßgebend, da der über einer noch sauren Flüssigkeit stehende Gasraum NH_3 -Dampf enthalten kann.

3) bis Fuchsinpapier nicht mehr entfärbt wird.

4) In zweifelhaften Fällen versäume man nicht zu prüfen, ob das zugesetzte feste Salz klar in Wasser löslich ist.

Verdünnung der Lösungen dient richtige Verwendung von Reagens in fester Form auch zur Verhinderung unnötiger Überschüsse: Zur Neutralisation des $\frac{3}{4}$ Teils einer sauren Flüssigkeit (vgl. 6) gibt man einen großen Sodakristall hinein. Sobald beim Umschwenken entstehende Flocken sich eben nicht mehr lösen, gießt man schnell in ein bereitgehaltenes Gefäß ab und nimmt den N. weg mit dem zurückbehaltenen noch sauren Viertel. Ebenso verfährt man bei Zusatz von KCN zur Cu-Cd- und zur Co-Ni-Lösung (S. 80 und 101).

8. Das **Filtrieren** soll, wo nicht anders bemerkt, kochend-heiß geschehen¹⁾. Der Besitz gut filtrierender Trichter ist von größter Bedeutung, um so mehr, als die Trichter des Handels leider zum großen Teil schlecht sind. Man verwendet, wo es auf den N. ankommt, glatte, wo nur auf das Filtrat, die schneller filtrierenden Faltenfilter²⁾. Die Größe des glatten Filters ist zu bemessen nach der Menge des N's, nicht nach der der Flüssigkeit; es soll nur zu $\frac{2}{3}$ mit N. erfüllt sein³⁾; man sucht möglichst viel N. auf kleinem Raum zu haben, denn viel Papier hält viel Salze des Filtrats zurück, die ausgewaschen werden müssen. Auch das Loslösen des N's vom Papier wird erschwert. Zur Erkennung sehr kleiner Mengen heller N'e gibt es schwarze Filter im Handel. Das Filter soll so anliegen, daß das untere Trichterrohr beim vorbereitenden Anfeuchten mit Wasser ganz erfüllt und frei von Luftblasen ist. Peinliche Sorgfalt dabei macht sich durch schnelles Filtrieren reichlich bezahlt. Geht die Flüssigkeit trüb durchs Filter (auch durch ein doppeltes), so ist entweder das Kristallkorn zu klein, oder der N. ist amorph, kolloidal und schleimig (Sulfide, Hydroxyde usw.); Gegenmittel: Längeres kräftiges Erhitzen unter Ergänzung verdampfenden Wassers, ev. unter Zusatz indifferenten Salze (z. B. NH_4NO_3 ; frisches Filter mit dessen Lösung gleich durchfeuchten) oder wenn nichts hilft, von Papierbrei („Pülpe“)⁴⁾. Man kann auch versuchen den N. wieder zu lösen und unter veränderten Bedingungen (Aziditätsstufe z. B.) wieder zu fällen. — Erst wenn an kleinen Mengen ausprobt, wie N. und Flüssigkeit

1) Minderung der Viskosität, dichtere Beschaffenheit der N'e, daher schnelleres Filtrieren.

2) Die Stellen in der Analyse, wo Anwendung eines Faltenfilters am Platz ist, sind durch (F. F.) bezeichnet.

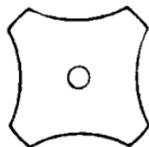
3) Fast allgemein pflegen Anfänger Filter und Trichter zu groß zu wählen. Die üblichen Trichtergrößen (20 ccm Inhalt etwa) sind schon für N'e bei Gruppentrennungen reichlich groß, noch viel mehr für die bei Identitäts-R'en.

4) Nicht Papierstückchen, wie man häufig sieht.

sich gut trennen, behandle man die Hauptmenge ebenso, lasse völlig absitzen¹⁾, gieße die Hauptmenge der Lösung vorsichtig durch ein F. F. und erst dann den N. mit der wenigen übrigen Flüssigkeit aufs glatte Filter. — In keinem Falle benutze man eine Saugpumpe, deren Anwendung nur die Verstopfung der Papierporen befördert. Gute Dienste dagegen leistet ein schleifenförmig gebogenes langes Glasrohr, welches durch Gummischlauch mit dem Trichter verbunden oder besser angeschmolzen wird.

9. Das Auswaschen geschehe mit möglichst wenig Flüssigkeit vom Trichterrande aus und unter möglichstem Abtropfenlassen der aufgegossenen, an den zu entfernenden Stoffen konzentrierten Flüssigkeit²⁾ (Wasserstrahl nicht senkrecht auf die Papierfläche, sondern nahezu parallel mit ihr; häufiges Hineinblasen; viele wieder aussetzende kurze Strahlen³⁾). Hat man Überfluß an N., so kann man alles in ein Becherglas spritzen, bis oben mit H₂O anfüllen, absitzen lassen und „dekantieren“, wodurch der Zweck des Auswaschens viel schneller erreicht wird. Da hierbei natürlich zum Schluß reichlich Waschwasser im N. zurückbleibt, so verwendet man dann die zur Lösung nötige S. vorsichtig in konzentrierter Form. Man müßte auswaschen, bis sicher die letzten Spuren gelöster Substanz entfernt sind. Praktisch wäscht man bis eben zum Verschwinden der Lakmus-R. Zweck des Auswaschens ist, alle löslichen Stoffe (in der Regel Elektrolyte aus

1) In jedem Falle (besonders bei der Schwefelammonfällung) beginne man mit Filtrieren erst, nachdem der Niederschlag sich möglichst vollständig von der Flüssigkeit getrennt hat. Vorsichtig abgegossen („dekantiert“) läuft diese dann schnell durchs Filter. — Eine einfache Vorrichtung, N'e in schräg liegenden Gefäßen gut absitzen zu lassen, ist ein mit Rillen versehenes Hartholz-Brett (etwa 15 cm □) in das Reihen von Löchern gebohrt sind, in die sehr genau passend Holzstäbe verschiedener Länge (5 mm dick) eingesetzt werden können. Zwei Stäbe genügen für Becher, Kolben und Reagiergläser. Mit dreien können auch Schalen in jeder beliebigen Lage festgehalten werden. Noch einfacher ist ein in Form eines Garnwickels geschnittenes Blech, das man mit Hilfe eines zentralen Loch gesteckten Stabes (Bleistift) als schrägliegende Stütze des Glases aufstellt.



2) Die Waschwässer werden in der qualitativen Analyse weggegossen, allerdings mit dem Erfolg, daß die Mengen der gegen Ende des Analysenganges auftretenden N'e kein vergleichsweise richtiges Bild geben. (Vgl. S. 6, Akg. 3.)

3) Außer der großen dickwandigen Spritzflasche (die nicht erhitzt werden darf) halte man vorrätig eine kleine dünnwandige zu 100 ccn mit sehr feinem kapillarem Spritzrohr.

dem N. zu entfernen. Wäscht man unnötigerweise noch länger aus, so gehen manche N'e kolloidal durchs Filter, z. B. AgCl.

10. **Lösen und Ausziehen** fester Substanzen (Niederschläge).
Hauptsache: Sparen mit Lösungsmittel (vgl. S. 9, 6).

- a) Zur Lösung auf dem Filter befindlicher N'e kann man heißes Lösungsmittel aus einem Reagensglas aufgießen, in einem zweiten auffangen, aufs Filter zurückgießen, wieder im ersten auffangen usw.
- b) Man durchstößt das Filter und spült den N. mit dem Lösungsmittel (sparsam!) in Reagensglas oder Schale.
- c) Bei reichlich vorhandenem N. bringt man die Hauptmenge mit Glasstab oder Porzellanlöffel oder -spatel vorher in überschüssiges Lösungsmittel. Ist der N. hinreichend trocken, kann man auch das herausgenommene Filter entfalten und den kegelförmigen Klumpen in die Löseschale fallen lassen.
- d) „**Abklatschmethode**“. Man preßt das entfaltete Filter mit der Kuppe eines breiten Reagensglases auf den Boden einer Schale gleichmäßig an, saugt durch Betupfen mit Filtrierpapierschnitzeln Wasser heraus und kann dann vorsichtig das Papier abziehen, während der N. am Porzellan haftet. (Ähnlich wie bei „Abziehbildern“.)
- e) Sehr praktisch sind Trichter mit angescholzenem Glasbahn. In Ermangelung ihrer, Verstopfen des Trichterrohres mit sog. Glasstabverschlüssen.

Beweis der Vollständigkeit der Extraktion: eine neue Menge aufgegossenen Lösungsmittels nimmt nichts mehr auf. (Probe!)

11. Bei Aufnahme von **Silikatschmelzen** mit HCl, auch vom Abdampfrückstand der Legierungen mit HNO₃, bilden sich leicht an der Oberfläche ausgelaugte schleimige Schichten, die den unangegriffenen Kern vor weiterer Einwirkung schützen. Man ver säume nicht, dies durch Zerdrücken zu verhüten.

Zur Aufweichung von Schmelzen hängt man den Tiegel umgekehrt über das kleine Schenkelende eines heberförmig gebogenen Glasrohres und stellt das Ganze ruhig in ein enges Becherglas mit Lösungsmittel. Die gebildete schwere Lösung sinkt zu Boden, und die feste Sz. bleibt immer mit leerem Solvens in Berührung. — Löst sich die trockene Schmelze leicht — bei vorsichtigem schwachen Drücken der Wandung — aus dem Pt-Tiegel, so zer kleinert man sie im Mörser und behandelt wie üblich. Leichte Loslösung fördert man durch „Abschrecken“ des heißen Tiegels. Man taucht plötzlich in kaltes Wasser und bewegt darin hin und her (NB. zu enge Glasgefäße können dabei explosionsartig zer-

rissen werden), oder man stellt auf eine kalte dicke Metallplatte oder in ein Gefäß mit Eisenpulver. Man kann auch zum Schluß der Schmelzung mit dem Tiegel kreisende Bewegungen ausführen, wobei die Masse in dünner, leicht abblättrender Schicht an den Wandungen erstarrt.

12. Eine zum Kochen zu erhitzende Flüssigkeit siedet, sich selbst überlassen, in Gefäßen mit völlig glatter Wandung unregelmäßig unter Stoßen¹⁾ und Spritzen, besonders wenn sie feste Anteile enthält, die zu Boden sinken; man schwenkt sie darum oft um oder rührt mit einem Glasstab²⁾; die hineingerührte Luft hindert das Entstehen eines Siedeverzuges.

13. **Ökonomische Einteilung** der Analysenarbeit. Die Zeit des Filtrierens und Auswaschens der N'e, die langwierigste Arbeit der Analyse, ist für andere Nebenarbeiten zu benutzen. Beim gleichzeitigen Erledigen mehrerer Arbeiten, namentlich aber, wenn die Arbeit mittendrin abgebrochen werden muß, ist es unbedingt nötig, den Inhalt der Gefäße durch Aufschrift zu bezeichnen (Papieretiketten oder Fettstift). Irrtümer sind auch bei dem geübtesten Analytiker nicht ausgeschlossen. Wenn Befunde auffallen, oder zwei sich nur im geringsten widersprechen, sind die R'en ungesäumt zu wiederholen³⁾. Jeder Nachweis werde durch mehrere Methoden erbracht, mindestens durch zwei⁴⁾.

14. Der Analytiker lasse zuerst nur die R'en sprechen, protokolliere diese während der Arbeit genau [nicht, oder doch nur mit einem Fragezeichen, die Deutung, die er der Beobachtung gibt⁵⁾], er vermeide streng, sich gleich anfangs festzulegen auf

1) Kleine Becher können auf diese Weise geradezu vom Gestell herunterspringen. Sicherstes Gegenmittel: Erhitzen im H₂O-Bade. Ev. auch „Siedesteine“, z. B. ein abgebrochenes Zündholzstück (natürlich ohne Kopf).

2) Man benutze nur dünnste Glasstäbe (oder enge Reagensröhren) zum Rühren. Der Gebrauch der üblichen dickeren Sorten führt nur zu häufigem Bruch der Bechergläser, besonders wenn diese dünnwandig, d. h. gut sind.

3) Auch mit unglücklichen Zufällen (Verwechslung der Reagenzien bei Gebrauch oder schon beim Füllen der Flaschen) ist zu rechnen!

4) Dies gilt, um Irrtümer auszuschließen, bei positivem wie bei negativem Befund. Bei positivem, denn ein N. kann etwas anderes sein, als was an der Stelle erwartet wird. Es soll daher nie unterlassen werden, die Identität der N'e nachzuprüfen, wo dies durch weitere Veränderung des N's leicht geschehen kann (Beispiel: $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_4$, S. 76).

5) Dies gilt besonders für die Anionen-R'en. (Vgl. Beispiel für Protokoll und Deutung S. 158.) Auf Grund des jeweiligen Befundes suche man Antwort auf die Fragen: Welche Anionen sind a) sicher vorhanden, b) sicher nicht vorhanden, c) möglicherweise vorhanden. Die Mehrzahl der R'en wird Sicherheit nicht gleich für ein bestimmtes

eine bestimmte Deutung. Erst wenn mehrere einwandfrei beobachtet sind, oder der Grund des Ausbleibens festgestellt ist, darf der nunmehr sichere Schluß gezogen werden, daß irgendein X nachgewiesen ist. Es trete z. B. ein roter N. auf bei der H_2S -Fällung. Der Anfänger läßt sich häufig von dem voreiligen Schluß, daß Sb vorhanden sei, nicht abbringen, auch wenn der spätere Verlauf der Analyse nur eine sehr zweifelhafte Bestätigung dafür liefert.

15. Das Prinzip „Des Guten kann man nie zu viel tun“, dem zu folgen Anfänger gern geneigt sind, ist für chemische Arbeit gefährlich. Selbst wenn es heißt „man setze einen starken Überschuß . . . zu“, so bedeutet das doch nicht, daß man die Reagensmengen ad libitum vermehren könnte, oder daß die Wirkung gar proportional der zugesetzten Menge wäre. Es ist immer gedacht an Zusätze in „vernünftigen Grenzen“. Ausdrücke wie „längere Zeit erhitzen“ u. ä. tragen ihre Unbrauchbarkeit an der Stirn. Ganz vermeiden lassen sie sich immerhin schwer. Es muß manches dem chemischen Taktgefühl überlassen bleiben.

16. Die Analyse soll kein systemloses Herumprobieren sein. Andererseits ist die Idee, sie zu einem festen Schema zu gestalten, dessen schablonenmäßige Anwendung zwangsläufig erschöpfend richtige Resultate verbürge, ein wenn auch vielleicht nicht völlig unerreichbares, so doch bisher unerreichtes, und vielleicht insofern nicht einmal wünschenswertes Ziel, als man offenen Auges das jeweilig Zweckmäßigste zu erkennen lernen und dabei wohl auch vor einem Herumprobieren nicht zurückschrecken soll. -- Das hindert natürlich nicht, daß ein Buch versuchen muß, nach Möglichkeit dem Zustand jener Zwangsläufigkeit nahe zu kommen. Ganz erreicht werden wird er nie. Analysesubstanzen lassen sich immer so zusammensetzen, daß die beste Analysenvorschrift irgendwo versagt, wenn der Ausführende nur mechanisch dem Buch folgt, ohne genau zu beobachten und selbständig zu denken.

Aufgaben, die an die Analyse der „Trümmer eines explodierten Drogengeschäfts“¹⁾ erinnern, kommen in praxi gewiß überaus selten vor. Es ist trotzdem erforderlich, daß eine Anleitung zur Analyse den Schüler auch auf die Erkennung heterogener

Anion erbringen, sondern dafür, daß Vertreter einer Gruppe vorhanden sind. Anwesenheit störender Stoffe (S. 83) kann die Sicherheit von b in Frage stellen. Sonst ist aber die Bedeutung negativer Befunde besonders groß, weil sie ganze Gruppen mit einem Schlage ausschalten.

1) Biltz, Ausführung qualit. Analysen.

Mischungen, wie sie im Unterricht bisweilen als Aufgabe gestellt werden, vorzubereiten trachtet.

17. Als **Reaktionsgefäße** finden Verwendung: Reagensgläser, Bechergläser, Kochflaschen (Kölbchen), Erlenmeyerkolben¹⁾, Porzellanschalen (und Tiegel), Platingefäße.

Eine besonders praktische Form der „Erlenmeyer“ ist die mit sehr weiter Öffnung (Philip-Becher), da sie die Vorteile des Becherglases (leichtes Ausspülen) vereinigt mit denen der gewöhnlichen Kölbchen. Kochen und Eindampfen bei möglichst großer Oberfläche²⁾; weites Becherglas; Abdampfen zur Trockne: Porzellanschale mit möglichst flachem Boden. Absitzenlassen bei möglichst kleiner Oberfläche [Reagensglas oder hohes enges Becherglas, schräg zu legen³⁾], da sich sonst der N. verschiebt und Teilchen in die Flüssigkeit gewirbelt werden, wenn man den Becher neigt, um abzugießen].

18. Platingefäße:

Das Metall verbindet sich mit den freien Halogenen, mit S, P, C, Si und mit vielen Metallen (besonders As, Sb, Sn, Pb, Bi, Hg, Ag). Es wird dabei entweder gelöst oder brüchig (Vorstufe: stumpfgraue Farbe) oder bildet leicht schmelzbare Legierungen, so daß Löcher entstehen. In der Glühhitze ist es durchlässig für Gase, z. B. das reduzierende, schwefelhaltige Leuchtgas. Man darf es darum nie anders als etwas oberhalb des inneren Kegels der Bunsenflamme⁴⁾ erhitzen. Man meide seinen Gebrauch:

Überall wo freies Halogen entstehen kann (Aufnehmen von Chloriden in Salpeter-S., von Nitraten in Salz-S., Königswasser), Besonders dürfen stark alkalische Oxydationsschmelzen nicht im Pt-Tiegel vorgenommen und mit HCl aufgenommen werden.

Wenn langes Erhitzen kohlehaltiger Substanzen nötig ist. Das Platin wird sonst brüchig. Man erhitze nie mit rußender Flamme.

1) „Erlenmeyer“ sind im allgemeinen widerstandsfähiger als Bechergläser. — Kochkölbchen für Schüttel-R'en (BaCO₃-Fällung).

2) Sehr beschleunigt durch schnellen Abzug der Dämpfe, während weitverbreitetem Irrtum entgegen eine Verstärkung der Heizflamme, unter einem Wasserbad, wenn das W. einmal zum Kochen gekommen ist, zwecklos ist und z. B. die Gefahr schnellen Leerdampfens und somit der Beschädigung der W.-Bäder vergrößert. — Erhitzen im Luftbad s. S. 112.

3) Vgl. S. 13, A. 1.

4) Bei Gebrauch der sog. Meker-Brenner ist eine Zerstörung durch Leuchtgas überhaupt ausgeschlossen.

Wenn Gelegenheit zu Legierungen gegeben ist. Man kann zwar Salze der obengenannten Schwermetalle, z. B. reines PbO , mit richtig gestellter Flamme ungefährdet im Platintiegel erhitzen, doch bedeutet dies wegen der möglichen Anwesenheit von Reduktionsmitteln (Staub, Leuchtgas) immer eine gewisse Gefahr. Alkalische Schmelzen As^3 -haltiger Sz. machen das Metall schnell rissig ($\text{As}^3 \rightarrow \text{As}^5 + \text{As-Metall}$).

Wenn Phosphate und Silikate neben Reduktionsmitteln (Kohle, Papier u. a.) erhitzt werden.

Auch durch schmelzendes KOH wird das Metall angegriffen, merkbar, wenn KNO_3 zugegen.

Beim Schmelzen von Schwefelalkalien (Schwefel + Soda) und anderen Sulfiden findet Einwirkung statt, ebenso beim Glühen von KCN und anderen organischen Substanzen.

Will man sicher gehen, so versuche man im Zweifelsfalle die Schmelze erst mit dem billigeren Platinblech.

Man benützt zweckmäßig für
Soda- und KCN -Schmelzen Porzellantiegel,
Ätzkali-Schmelzen Ag^{-1}), Ni -, Fe -Tiegel.

alle nicht alkalischen Schmelzen bei Abwesenheit von Fluor Quarz-Tiegel ²⁾,

Erhitzen Fluor-haltiger Sz. (ev. auch für Sodaschmelzen) Platintiegel. Man reinigt die Tiegel zuerst chemisch mit S ., dann durch Ausschmelzen mit Borax (auch KHSO_4), schließlich mechanisch mit feinstem rundkörnigen Seesand und wenig Wasser.

19. Schlagwortartig seien noch einige Arbeitsregeln angedeutet:
Standflaschen sofort nach Gebrauch an ihren (bestimmten) Platz zurück.

Öfteres Abspülen derselben unter der Wasserleitung (besonders Natronlauge, konz. H_2SO_4 , Eisenchlorid u. ä.).

Stopfen der Flaschen bei Gebrauch nie auf den Tisch, sondern in der Hand behalten. (Die Rechte hält die Flasche — Etikett stets den Augen zugekehrt. — Die Linke Stopfen und Reagierglas. Bei Linkshändigen umgekehrt.)

Entnahme fester Stoffe mit trockenem, sauberem Hornlöffel (schmale in Reagiergläser passende Form), danach

1) Ag -Tiegel dürfen nicht im Gebläse erhitzt werden.

2) Gegen Temp.-Wechsel sehr widerstandsfähig, für alkalische Schmelzen natürlich nicht benutzbar, weil selbst dadurch aufgeschlossen.