

# Qualitative Analyse

- von

**Dr. Helmut Hofmann**

Referent im Deutschen Normenausschuß (DNA)

und

**Dr. Gerhart Jander †**

ehem. o. Professor, Direktor des Anorg.-Chemischen Instituts  
der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

3., durchgesehene und verbesserte Auflage

Mit 5 Abbildungen



Sammlung Göschen Band 247/247 a

Walter de Gruyter & Co. · Berlin 1967

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

©  
Copyright 1967 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche  
Verlagshandlung — J. Guttentag Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer —  
Karl J. Trübner — Veit & Comp., Berlin 30. — Alle Rechte, einschl. der  
Rechte der Herstellung von Photokopien und Mikrofilmen, vom Verlag  
vorbehalten. — Archiv-Nr. 7761 679. — Satz und Druck:  
Thormann & Goetsch. Berlin 44. — Printed in Germany.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abkürzungen .....	6
Literatur .....	7
A. Einleitung .....	8
B. Allgemeine Arbeitshinweise .....	10
C. Kationen .....	21
I. Die lösliche Gruppe .....	21
Natrium .....	22
Kalium .....	24
Ammonium .....	26
Lithium .....	29
Magnesium .....	31
II. Die Ammoniumcarbonatgruppe .....	35
Calcium .....	36
Strontium .....	39
Barium .....	40
III. Die Ammoniumsulfidgruppe .....	42
Zink .....	42
Mangan .....	45
Nickel .....	51
Kobalt .....	55
IV. Die Urotropingruppe .....	58
Eisen .....	60
Chrom .....	65
Aluminium .....	71
Beryllium .....	76
Titan .....	78
Zirkonium .....	81
Vanadin .....	83
Wolfram .....	87
Uran .....	91
Scandium, Yttrium, Lanthan und Seltene Erden .....	94
V. Die Schwefelwasserstoffgruppe .....	97
Quecksilber .....	98
Blei .....	103
Wismut .....	107
Kupfer .....	110
Cadmium .....	117

	Seite
Arsen .....	120
Antimon .....	125
Zinn .....	131
Molybdän .....	135
Germanium .....	140
VI. Die Reduktionsgruppe .....	142
Gold .....	143
Selen .....	145
Tellur .....	148
VII. Die Salzsäuregruppe .....	150
Silber .....	151
D. Anionen .....	154
I. Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe .....	154
Borsäure und Borate .....	155
Kohlensäure und Carbonate .....	157
Oxalsäure und Oxalate .....	159
Weinsäure und Tartrate .....	161
Fluorwasserstoffsäure und Fluoride .....	164
Hexafluorokieselsäure und Fluorosilicate .....	167
Kieselsäure und Silicate .....	168
Orthophosphorsäure und Phosphate .....	172
Schweflige Säure und Sulfite .....	175
II. Die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe .....	177
Schwefelsäure und Sulfate .....	178
Peroxodischwefelsäure und Peroxodisulfate .....	180
Bromsäure und Bromate .....	182
Jodsäure und Jodate .....	183
III. Die $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe .....	184
Schwefelwasserstoff und Sulfide .....	184
Cyanwasserstoffsäure und Cyanide .....	188
Hexacyanoeisen(II)-säure und Hexacyanoferrate(II) .....	190
Hexacyanoeisen(III)-säure und Hexacyanoferrate(III) .....	192
IV. Die $\text{AgNO}_3$ -Gruppe .....	193
Thioschwefelsäure und Thiosulfate .....	193
Thiocyanwasserstoffsäure und Thiocyanate .....	194
Chlorwasserstoffsäure und Chloride .....	196
Bromwasserstoffsäure und Bromide .....	198
Jodwasserstoffsäure und Jodide .....	200
V. Die lösliche Gruppe .....	203
Chlorsäure und Chlorate .....	203
Perchlorsäure und Perchlorate .....	205
Salpetrige Säure und Nitrite .....	207
Salpetersäure und Nitrate .....	211
Essigsäure und Acetate .....	214
Wasserstoffperoxid und Peroxide .....	217
Unterchlorige Säure und Hypochlorite .....	219

	Seite
E. Der systematische Gang der qualitativen Analyse .....	220
I. Vorproben .....	221
a) Flammenfärbung und Spektralanalyse .....	222
b) Die Lötrohrprobe .....	224
c) Erhitzen im Glühröhrchen .....	225
d) Phosphorsalz- bzw. Boraxperle .....	229
e) Erhitzen mit verd. $H_2SO_4$ .....	230
f) Erhitzen mit konz. $H_2SO_4$ .....	231
II. Kationentrennungsgang .....	233
Abtrennung störender Ionen .....	234
Fällung und Trennung der HCl-Gruppe .....	235
Fällung und Trennung der Reduktionsgruppe .....	237
Fällung und Trennung der $H_2S$ -Gruppe .....	238
Fällung und Trennung der Urotropingruppe .....	243
Fällung und Trennung der Ammoniumsulfidgruppe .....	250
Fällung und Trennung der Ammoniumcarbonatgruppe ..	253
Die lösliche Gruppe .....	256
Tabellen .....	258
III. Anionentrennungsgang .....	266
Die $Ca(NO_3)_2$ -Gruppe .....	270
Die $Ba(NO_3)_2$ -Gruppe .....	271
Die $Zn(NO_3)_2$ -Gruppe .....	272
Die $AgNO_3$ -Gruppe .....	273
Die lösliche Gruppe .....	275
Tabellen .....	276
IV. Aufschlüsse schwerlöslicher Verbindungen .....	291
Der saure Aufschluß mit $KHSO_4$ .....	293
Der basische Aufschluß mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ .....	294
Der Freiburger Aufschluß .....	296
Der oxydierende Aufschluß .....	297
Übliche Konzentration der wichtigsten Lösungen .....	298
Tabelle der Atomgewichte .....	300
Sachregister .....	303

## Abkürzungen

Außer einigen allgemein verständlichen Kürzungen, die keiner Erklärung bedürfen, werden folgende Wortkürzungen und Zeichen verwendet.

Abb.	Abbildung	M	Metall (nur als Formelsymbol)
absol.	absolut		Mikrogramm = 10 <sup>-6</sup> Gramm
AG	Atomgewicht	µg	
allg.	allgemein		
bes.	besonders	Meth.	Methode
best.	bestimmen, bestimmt	Min.	Minute(n)
Best.	Bestimmung	ml	Milliliter
Bldg.	Bildung	mol.	molar
bzgl.	bezüglich	MWG	Massenwirkungsgesetz
D.	spezifisches Gewicht	n	normal (nur als Konzentrationsbezeichnung)
Darst.	Darstellung	nachst.	nachstehend
ø	Durchmesser	Nachw.	Nachweis
EG	Erfassungsgrenze	Nd.	Niederschlag
Eig.	Eigenschaft	PSE	Periodensystem der Elemente
Einfl.	Einfluß		reduzieren, reduziert
Einw.	Einwirkung	red.	Reduktion
Entw.	Entwicklung	Red.	Reduktion
entspr.	entsprechend	Rk.	Reaktion
F.	Filtrat, Zentrifugat	S.	Seite
Fp.	Schmelzpunkt (Angabe stets in Grad Celsius)	SA	Sodauszug
		SE	Seltene Erden
gesätt.	gesättigt	sog.	sogenannte
ggf.	gegebenenfalls	Temp.	Temperatur
Ggw.	Gegenwart	u. U.	unter Umständen
GK	Grenzkonzentration	UV	Ultraviolett
Gl.	Gleichung	Verb.	Verbindung
Herst.	Herstellung	verd.	verdünnt
HM	Halbmikro	Verf.	Verfahren
Konz.	Konzentration	Verh.	Verhalten
konz.	konzentriert	Vol.	Volumen
Kp.	Siedepunkt (Angabe stets in Grad Celsius)	vorst.	vorstehend
krist.	kristallisieren, kristallisiert, kristallin	W.	Wasser
		wss.	wäßrig
lös.	löslich	Z	Ordnungszahl eines Elementes im PSE
Lösungsm.	Lösungsmittel	Zus.	Zusammensetzung
Lsg.	Lösung	z. T.	zum Teil

Außer diesen Kürzungen werden stets die Endbuchstaben „isch“ gekürzt, z. B. spezif. = spezifisch. Der Plural wird bei Kürzungen durch Verdoppelung des Endkonsonanten ausgedrückt, z. B. Lsgg. = Lösungen, Temp. = Temperaturen usw.

## Literatur

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Buches wurden neben den einschlägigen Zeitschriften der analytischen Chemie folgende Bücher benutzt:

- G. Jander und H. Wendt, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 3. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- F. Feigl, Spot Tests, 4. completely revised English Edition, Volume I, Inorganic Applications, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, New York 1954.
- H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 9. Auflage, Vereinigte Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig KG., Leipzig 1957/1959.
- A. F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, W. de Gruyter & Co., Berlin 1957.
- K. L. Maljarow, Qualitative Anorganische Mikroanalyse, 2. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin 1954.
- W. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Springer Verlag Berlin.
- R. C. Weast, S. M. Selby, C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 45. Ausgabe, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1964.

## A. EINLEITUNG

Das Ziel der qualitativen Analyse ist die Identifizierung der Art der Bestandteile einer unbekanntes Substanz. Diese Substanz kann im Falle der anorgan. Analyse ein Element (Metall), eine Legierung, ein Salz oder eine sonstige anorgan. Verb. bzw. ein Gemisch oder eine Lsg. einer oder mehrere dieser Substanzgruppen sein. Um dieses Ziel in einer bzgl. Zeit- und Materialaufwand rationellen Weise zu erreichen, sind eine ganze Reihe von systemat. Analysengängen ausgearbeitet worden, von denen der in diesem Buch beschriebene in seinem Prinzip auf R. Fresenius zurückgeht und im Zuge der Entwicklung der analyt. Chemie bes. in den letzten Jahren von G. Jander und seiner Schule verbessert und erweitert wurde.

Das Prinzip aller Analysengänge beruht darauf, die einzelnen Komponenten eines Gemisches zunächst auf systemat. Weise möglichst weitgehend voneinander zu trennen und dann, in mehr oder minder reiner Form, durch geeignete chem. Rkk., in einigen Fällen auch vermittels spezieller physikal. Eigg. (Spektrum, Magnetismus, Radioaktivität) zu identifizieren. Die Notwendigkeit einer Trennung zumindest in gewisse Gruppen von Ionen vor einer Identifizierung einzelner Ionen bzw. Elemente wird dadurch bedingt, daß die Mehrzahl, vor allem der klass. Nachweisrkk. auf anorgan. Basis, weder sonderlich selektiv noch spezifisch<sup>1)</sup> sind. Durch die zunehmende Einführung organ. Spezialreagenzien von großer Selektivität ist es heute in gewissen Fällen möglich, unter Vermeidung

---

1) Eine Rk. ist spezifisch, wenn sie unter bestimmten Versuchsbedingungen auch bei Ggw. beliebiger sonstiger Ionen nur mit einem bestimmten Ion positiv verläuft. — Eine Rk., die unter den möglichen Ionen eine gewisse Auswahl zuläßt, heißt selektiv.

umfangreicher Trennungen bestimmte interessierende Ionen direkt neben den sonstigen Bestandteilen der Substanz zu identifizieren. Sollen jedoch alle Komponenten einer Analysesubstanz mit einer großen Anzahl von Bestandteilen erfaßt werden, so wird man auch bei Verwendung von Spezialreagenzien im allg. nicht auf eine vorherige Trennung verzichten können, bes. dann, wenn über die Art des Gemisches nichts bekannt ist.

Eine analyt. verwertbare chem. Rk. muß, um leicht und schnell wahrnehmbar zu sein, entweder zur Bldg. eines nach Form, Farbe oder Bildungsbedingungen charakterist. Nd. oder einer charakterist. Färbung der Lsg. oder schließlich zur Entw. von Gasen führen, die ihrerseits wieder mit geeigneten Reagenzien charakterist. Fällungen oder Färbungen geben oder auch an ihrem Geruch und ihrer Eigenfarbe erkannt werden können. Da die Mehrzahl der Trenn- und Nachweisrkk. nicht für ein bestimmtes Element, sondern für ein bestimmtes Ion charakterist. sind, setzt die Durchführung der systemat. Analyse das Vorliegen einer wss. Lsg. voraus. Daneben gibt es aber auch eine ganze Reihe von Rkk., die mit der festen trockenen Substanz durchgeführt werden und die — meist als Vorproben oder Aufschlußverff. — eine wichtige Ergänzung zu den Rkk. in wss. Lsg. darstellen. — Die richtige und verständnisvolle Durchführung einer qualitativen Analyse setzt die Kenntnis von theoret. Grundlagen und Zusammenhängen voraus, von denen das *Periodensystem der Elemente*, *Oxydation* und *Reduktion*, *Theorie der elektrolyt. Dissoziation*, *Säure-Basen-Theorie*, *elektrochem. Spannungsreihe*, *Massenwirkungsgesetz*, *Hydrolyse*, *Löslichkeit* und *Theorie der Komplexe* von bes. Wichtigkeit sind.

Da diese theoret. Grundlagen im Rahmen der Sammlung Göschen bereits in den Bänden Nr. 37 (Anorganische Chemie von *W. Klemm*), 71 bzw. 698/698a (Allgemeine und Physikalische Chemie von *W. Schulze*) und 221/221a (Maßanalyse von *G. Jander* und *K. F. Jahr*) eingehend behandelt werden, ist in diesem Band auf ihre neuerliche

zusammenhängende Darstellung zugunsten einer möglichst ausführlichen Behandlung der Elemente und ihrer analyt. Rkk. verzichtet worden. Kurze Hinweise auf theoret. Zusammenhänge, Erklärungen von Begriffen usw. werden an geeigneter Stelle im Text gebracht.

### B. ALLGEMEINE ARBEITSHINWEISE

Die Analysensubstanz ist stets gut verschlossen aufzubewahren, da sie durch Luft, Feuchtigkeit,  $\text{CO}_2$  und sonstige Labordämpfe ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  usw.) unerwünschte Veränderungen erfahren kann. Feste Substanzen müssen möglichst fein gepulvert werden. Handelt es sich um Metalle, so sind Bohrspäne mit möglichst großer Oberfläche am geeignetsten. Zur Durchführung der einzelnen Vorproben und Trennungsgänge benutze man stets nur einen Bruchteil der gesamten Substanz, um im Falle von unklaren Ergebnissen die gesamte Operation wiederholen zu können. Dem Arbeiten mit größeren Substanzmengen sind die heute allg. üblichen *Halbmikroverfahren* mit Mengen von ca. 50—100 mg für die Durchführung des Trennungsganges eindeutig überlegen, da sie Zeit und Reagenzien sparen und in der Ausführung sauberer sind.

Saubere Geräte und reinste Chemikalien sind eine unerläßliche Voraussetzung für richtiges Arbeiten.

Jede Rk. sollte zuerst mit einem kleinen Bruchteil der Gesamtsg. oder -substanz ausgeführt werden, nur wenn sie positiv verläuft, mit der gesamten Lösung. Beim Ausbleiben einer Rk. oder bei Anwendung sehr empfindlicher Reagenzien sind *Blindproben* zu empfehlen. Die Art der Durchführung von Blindproben richtet sich nach folgenden Gesichtspunkten:

- a) Negativer Verlauf eines Nachw.: Man setzt das gesuchte Ion unmittelbar dem Gemisch aus Probelsg. und Reagens zu, um sich davon zu überzeugen, ob unter den herrschenden Reaktionsbedingungen überhaupt eine positive Rk. möglich ist. Bleibt die positive Reaktion auch dann aus, so sind entweder die Re-

aktionsbedingungen ( $p_H$ , Temp., Konz., Ggw. von Störionen usw.) falsch oder die Reagenslg. ist unbrauchbar. Letzteres kann vor allem bei leicht zersetzlichen organ. Reagenzien eintreten.

- b) Große Empfindlichkeit einer Rk.: Man wiederholt den Nachweis unter Verwendung sämtlicher Reagenzien und Lösungsm. in gleicher Menge wie bei Prüfung der Substanz aber unter Ausschluß der Substanz. Tritt dabei bereits eine positive Rk. ein, so kann man häufig durch Vgl. der Niederschlagsmengen bzw. Farbintensität usw. entscheiden, ob die positive Rk. der Analysesubstanz lediglich auf geringe Verunreinigungen der Reagenzien (bes. häufig durch  $SiO_2$ , Fe, Alkalien,  $CO_2$ ,  $Cl^-$ ) oder auch auf Ggw. des gesuchten Ions in der Substanz zurückzuführen ist.

Sämtliche, im Verlauf der Analyse getroffenen Maßnahmen und dabei gemachten Beobachtungen sind sorgfältig in einem Arbeitsprotokoll zu notieren. Die hier beschriebenen Rkk. und Trennungsgänge sind kein narrensicheres Schema, sondern verlangen eine sinnvolle Koordinierung der in ihrem Verlauf gemachten Einzelbeobachtungen, um zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen.

Bei der Durchführung der eigentlichen Nachweisrkk. sind neben einigen, auf spezielle Fälle beschränkten Verff., wie z. B. Phosphorsalzperlen, Lötrohrproben, Schmelzen usw., auf die an entspr. Stellen im Text eingegangen wird, prinzipiell folgende Ausführungsarten zu unterscheiden:

- a) Rk. im Reagenzglas
- b) Tüpfelreaktion
- c) Kristalloskop. oder mikrochem. Nachweis.

Im experimentell einfachsten Falle a) werden die Reaktionspartner im Reagenzglas gemischt und der Eintritt der Rk. (Auftreten eines Nd., einer Färbung oder eines Gases) visuell — gelegentlich unter Zuhilfenahme einer Lupe — festgestellt. Diese klass. analyt. Arbeitsweise tritt heute beim Arbeiten mit Halbmikromengen zunehmend in den Hintergrund, da sie zu einer einwandfreien Aus-

wertung zu große Substanzmengen und Flüssigkeitsvolumina erfordert.

Im Falle b) wird das Reagenzglas durch eine Tüpfelplatte ersetzt. Letztere ist gewöhnlich eine rechteckige Glas- oder Porzellanplatte, die meist 6 kreisförmige, muldenartige Vertiefungen aufweist. In einer dieser flachen Mulden werden einige Tropfen der Reaktionspartner gemischt. Durch die flache Form der Mulde, die geringe Flüssigkeitsmenge und vor allem den Kontrast der Lsg. zu ihrer Umgebung und dem durchscheinenden Untergrund infolge der Eigenfarbe der Platte (weiß bei farbigen Lsgg. oder Ndd., schwarz bei weißen Ndd.; bes. vorteilhaft sind Platten aus Glas, da deren Farbe durch Unterlegen von weißem oder schwarzem Papier variiert werden kann) ist eine wesentlich sicherere Beurteilung des Reaktionsbildes als bei Ausführung im Reagenzglas möglich. Außerdem erlaubt die Anordnung mehrerer benachbarter Mulden einen besseren Vgl. bei Blindproben, Vergleichsrkk. usw. — Eine äußerliche Variante dieser Art des Tüpfelns ist das Tüpfeln auf Filterpapier. Hierbei wird ein Tropfen der Lsg. auf trockenes weißes Filterpapier aufgetragen und der feuchte Fleck mit Reagenzlg. nachgetüpfelt, wobei die Reihenfolge des Auftragens auch umgekehrt werden kann. Gelegentlich wird der feuchte Fleck auch vor Anwendung der Reagenslg. getrocknet oder mit anderen Lösungsmitteln nachgetüpfelt, oder die Probelsg. wird auf mit Reagenzlg. vorbehandeltes und getrocknetes Papier aufgetüpfelt.

Hierbei tritt häufig eine merklich gesteigerte Empfindlichkeit der Rk. gegenüber ihrer Ausführung auf der Tüpfelplatte ein. Die Gründe hierfür sind in folgenden Einflüssen des Papiers auf den Reaktionsablauf zu suchen:

Zunächst wird die Fl. vom Papier kapillar aufgesaugt, wobei in den durchfeuchteten Teilen Diffusionsvorgänge in der Weise stattfinden, daß leichter bewegliche Ionen oder Moleküle größeren und schwerer beweglichen voraneilen.

Sofern W. als Lösungsm. vorhanden ist, wird dieses jedoch nicht nur kapillar, d. h. physikal., aufgenommen, sondern in gewissem Umfange auch komplex vom Papier gebunden. Die Bldg. dieser sog. Cellulose-Wasser-Komplexe ist dadurch möglich, daß die Cellulose in bestimmten Bereichen als kristallisiertes Polysaccharid vorliegt, welches mit Wasser quillt. Dadurch können in den freien Gitterräumen der Moleküle intermicellar relativ beträchtliche Wassermengen eingelagert werden, die durch die zahlreichen OH-Gruppen der Cellulose ziemlich fest komplex gebunden werden. Eine gelöste Substanz wird nun je nach ihrer Natur mehr oder weniger fest von diesem Komplex aufgenommen. Diese Trennung kann als vielstufiger Verteilungsprozeß in dem zweiphasigen System Cellulose-Wasser-Komplex—Kapillarwasser gedeutet werden.

Unabhängig davon können auch z. T. irreversible Adsorptions- bzw. Chemisorptionsvorgänge an der Celluloseoberfläche stattfinden. Sie treten bes. häufig bei organ. Farbstoffen auf, die mit Metallionen Lacke und Innerkomplexverb. bilden, und sind daher bei Tüpfelrk. im Gegensatz zur Papierchromatographie von erheblicher Bedeutung.

Schließlich kann an freien Carboxylgruppen der Cellulose auch Ionenaustausch stattfinden, wobei die Cellulose etwa einem schwachen Kationenaustauscher entspricht.

Diese Erscheinungen sind im Rahmen der Papierchromatographie systemat. untersucht und teilweise auch theoret. begründet worden. Auf Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden. Für die prakt. Durchführung von Tüpfelrk. genügt die Tatsache, daß es in günstigen Fällen bei Ggw. mehrerer Ionen infolge Überlagerung solcher Vorgänge zu einer fast quantitativen Entmischung (Zonenbldg.) innerhalb des feuchten Tüpfelflecks kommt. Das gesuchte Ion findet sich dann entweder im Zentrum oder am Rande relativ angereichert vor und kann dort durch Nachtöpfeln mit einer geeigneten Rea-

genzlg. identifiziert werden. Gelegentlich findet die Entmischung erst nach dem Auftüpfeln des Reagenzes infolge der veränderten Eigg. der aus Reagenz und Ionen gebildeten Verbb. statt. Dies gilt bes. für Komplexbildungen. Unlösliche Ndd., z. B. Hydroxide usw., werden vom Papier festgehalten, während die lösl. Bestandteile nach außen wandern. Auf diese Weise können z. B. farbige Ndd. neben farbigen gelösten Komponenten elegant nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit des Nachw. kann mitunter durch Verwendung von Filterpapier, das mit einer geeigneten Reagenzlg. getränkt und getrocknet wurde, wesentlich gesteigert werden. Bes. bei Fällungsreakk. kommt es zur Bldg. eines sehr scharf begrenzten Nd. auf dem Papier, aus dem die in Lsg. verbliebenen Bestandteile herauswandern und in Ringzonen außerhalb des Nd. durch weitere Reagenzien nachgewiesen werden können. Zum Tränken des Papiers eignen sich bes. wasserunlös. Reagenzien gelöst in  $\text{CCl}_4$ , Alkohol, Benzol usw., da deren konzentr. Verteilung auf dem Papier beim Auftragen von wss. Lsgg. nicht verändert wird. — Allg. ist das Tüpfeln auf Papier bes. dann zu empfehlen, wenn die Konz. des gesuchten Ions in der Lsg. sehr klein ist und wenn störende Ionen zugegen sind, da die Nachweisempfindlichkeit durch die relative Konzentrationserhöhung oft um Zehnerpotenzen erhöht und der störende Einfl. der Fremdionen durch die Entmischungsvorgänge auf dem Papier ohne umständliche Trennoperationen ausgeschaltet wird.

Unabhängig davon bietet das Arbeiten auf Filterpapier insofern Vorteile, als viele analyt. Operationen (Filtern, Trocknen, Gaseinwirkung usw.) bes. einfach und schnell ausführbar und farbige Reaktionsprodukte gut sichtbar sind. Als Tüpfelpapiere sind bes. weiche, löschpapierartige Sorten geeignet.

Die Kristalloskop., von verschiedenen Autoren auch exklusiv als mikrochem. bezeichnete Arbeitsweise ist nur auf Reaktionen anwendbar, die zur Bldg. von Ndd. mit charakterist. Kristallformen führen. Hierbei werden sämtliche Ar-

beitsoperationen wie Fällen, Abtrennen des Nd., Konzentrieren durch Eindampfen usw. auf einem Objektträger ausgeführt. Die Beobachtung des gebildeten Nd. geschieht durch ein Mikroskop, wobei für die üblichen Nachweise Mikroskope mit etwa 40facher, 80—100facher und 200facher Vergrößerung erforderlich sind. Zur Züchtung größerer Kristalle bzw. zum Einengen zu stark verd. Lsgg. wird die auf den Objektträger (übliches Format  $76 \times 26$  mm) gebrachte Lsg. mit einem Infrarotstrahler eingedampft. Keinesfalls über freier Flamme erwärmen, da hierbei der Objektträger meist springt! Überschüssige Fl. entfernt man von dem gebildeten Nd. durch Absaugen mit Filterpapier. Sind zur Beobachtung stärkere Vergrößerungen erforderlich, so wird der Nd. mit einem Deckglas (Format  $20 \times 20$  mm) zum Schutze des Mikroskopobjektivs abgedeckt. Da viele mikrochem. auswertbare Ndd. nicht im eigentlichen Sinne schwerlös. sind, ist es in diesen Fällen gelegentlich zweckmäßiger, das Reagenz in fester Form zu der vorher stark eingeeengten Probelsg. zuzugeben, um Verdünnungen zu vermeiden. Da Form und Größe der Kristalle häufig sehr stark von den Wachstumsbedingungen (Temp.,  $p_H$ , Konz. der Lsg., Ggw. von Fremdionen usw.) beeinflußt werden, letztere aber unter den Bedingungen der qualitativen Analyse vielfach schwer kontrollierbar sind, setzt die Beurteilung von Mikrokk. häufig größere Erfahrung als die von Tüpfel- oder Reagenzglasrkk. voraus.

### Sonstige Arbeitsoperationen

#### Prüfung von Gasen:

Zur Identifizierung von Gasen ist bes. die in der Abb. 1 beschriebene Apparatur geeignet, die im Prinzip von Schölander entwickelt und von den Autoren etwas modifiziert wurde. Die Handhabung geschieht in folgender Weise: Die Analysensubstanz oder deren Lsg. wird in das Generatorrohr G gefüllt und in das abgenommene Einleitungs-

rohr E eine zur Gasentbindung geeignete Reagenzlg. (z. B. verd.  $H_2SO_4$  zur Prüfung auf  $CO_2$ ) gesaugt. Die angesaugte Lsg. wird durch Sperren des Schliffhahnes S festgehalten und E außen mit Filterpapier getrocknet. G wird durch ein Stück Schlauchverbindung mit dem konisch verjüngten Gasableitungsrohr A verbunden und letzteres in ein Reagenzglas V als Vorlage eingeführt. V ist mit soviel einer zum Nachw. bzw. zur Absorption des zu prüfenden Gases geeigneten Lsg. (z. B. Barytwasser zum Nachw. von  $CO_2$ ) gefüllt, daß deren Höhe im Glas etwa 2 cm beträgt. Nun wird E fest (Gummistopfen bzw. -schlauch) auf G aufgesetzt und am oberen Ende an eine Trägergasanlage (Preßluft,  $N_2$ -Bombe) angeschlossen. Zur besseren Regulierung des Gasstromes dient die über S angebrachte Öffnung O, deren Ventilwirkung durch Druck mit dem Daumen leicht reguliert werden kann. Man läßt nun zuerst etwas Trägergas durch O austreten, öffnet dann S und verschließt O mit dem Daumen soweit, daß die Reagenzlg. in G hineingedrückt wird und die Gasblasen in V mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Gasbläschen/Sekunde austreten. Durch das Trägergas wird das in G entbundene Gas quantitativ nach V überspült, dort absorbiert und mittels geeigneter Rkk. nachgewiesen. Als universell anwendbares Trägergas ist reiner Stickstoff (Bombe) geeignet. Bei Verwendung von Luft (Preßluft oder Gebläse) ist zu beachten, daß bei der Prüfung auf  $CO_2$  die Luft wegen ihres Eigengeh. an  $CO_2$  mit 33%iger KOH-Lsg. (2 Gaswaschflaschen) gewaschen werden muß.

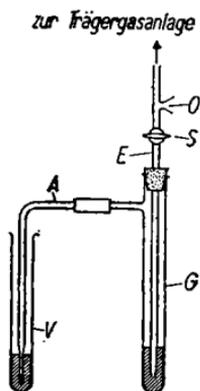


Abb. 1

Zum Nachw. nicht zu kleiner Gasmengen genügt im allg. das in der Abb. 2 wiedergegebene, wesentlich einfacher zu handhabende Gerät. Hierbei wird das Gas in

einem kleinen Reagenzglas entwickelt und in dem nach Art des Gärröhrchens arbeitenden Aufsatz durch eine geeignete Lsg. absorbiert.

Zum Nachw. sehr kleiner Gasmengen oder schwer flüchtiger Dämpfe ( $J_2$ ,  $CrO_2Cl_2$ ) eignet sich auch die in ihrer Handhabung sehr einfache Mikrogaskammer der Abb. 3. Sie besteht aus 2 Objektträgern, die durch einen plangeschliffenen Glasring von ca. 10 mm Höhe und 15 mm  $\varnothing$  getrennt sind. Das Gas, das sich aus dem Tropfen auf dem unteren Objektträger entwickelt, steigt innerhalb des Glasringes hoch und wird von einem Tropfen einer geeigneten Reagenzlg. absorbiert, der von dem oberen Objektträger in den Glasring hineinhängt. Das Gerät ist sinngemäß auch

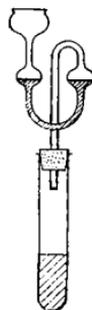


Abb. 2

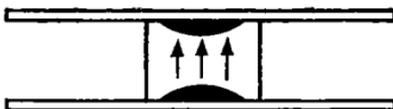


Abb. 3

zur Prüfung sublimierender Substanzen geeignet. Das erforderliche Erwärmen des unteren Objektträgers geschieht am besten durch ein Luftbad.

### Filtrieren, Zentrifugieren:

Das Filtrieren mit Trichter und Filterpapier ist nur beim Arbeiten mit größeren Mengen angebracht. In der HM-Analyse geschieht das Abtrennen von Ndd. wegen der adsorbierenden Eigg. des Papiers besser durch Zentrifugieren oder mittels der weiter unten beschriebenen Geräte.

Das Filtrieren soll, wo nicht anders bemerkt, in der Siedehitze geschehen. Das Filterpapier soll so anliegen, daß das Trichterrohr beim vorbereitenden Anfeuchten ganz mit W. gefüllt und frei von Luftblasen ist. Die Größe des Filters ist nach der Menge des Nd., nicht der Fl., zu bemessen, wobei die Größe des Trichters so zu wählen

ist, daß ca. 1 cm des Randes über dem Papierrand frei bleibt. Beim Filtrieren soll der vom Papier gebildete Kegel nur zu  $\frac{2}{3}$  der Kegelhöhe mit Fl. gefüllt sein. Das Filtrieren von schleimigen Ndd. [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  usw.] kann durch eine Schicht Filterpapierbrei im Trichter erleichtert werden. Keinesfalls benutze man eine Saugpumpe, da deren Anwendung nur die Verstopfung der Papierporen fördert. Die Wahl des Filterpapiers richtet sich nach dem Dispersionsgrad des Nd.; kolloidale Lsgg. lassen sich am elegantesten durch ein Membranfilter filtrieren, dessen Verwendung jedoch eine Absaugvorrichtung (Filtertiegel oder -platte, Wittscher Topf, Saugpumpe) erfordert.

Das Auswaschen des Nd. geschieht mit möglichst wenig Fl. und wird solange wiederholt, bis das abtropfende Waschwasser frei von Elektrolytgeh. ist. Zum Auswaschen benutzt man Spritzflaschen, deren Spritzrohr zur Erzeugung eines dünnen Flüssigkeitsstrahles kapillar ausgezogen ist.

Das Lösen des gesamten Nd. oder die Extraktion eines seiner Bestandteile geschieht am einfachsten durch Auftropfen des Lösungsm. auf den im Filter befindlichen Nd., den man beim Auswaschen durch geeignete Anwendung des Flüssigkeitsstrahles der Spritzflasche von den Wänden in die Spitze des Papiertrichters gespült hat. Man verwende stets so wenig Lösungsm. als möglich. Steht kein geeignetes Lösungsm. zur Verfügung, so durchstößt man das Filter und spült den Nd. mit möglichst wenig W. in ein Reagenzglas oder eine Schale. Größere Niederschlagsmengen können auch durch „Abklatschen“ entfernt werden. Dazu preßt man das entfaltete Filter mit einem Mörserpistill gleichmäßig an den Boden einer Porzellanschale, saugt Feuchtigkeit durch Betupfen mit trockenem Filterpapier ab und zieht dann vorsichtig nach Art eines „Abziehbildes“ das Papier ab, so daß der Nd. am Boden der Schale haftet.

Beim Zentrifugieren bedient man sich einer Handzentrifuge oder einer wirksameren, elektr. betriebenen Zentrifuge. Die erforderlichen Zentrifugengläser (möglichst aus

Jenaer Geräteglas) müssen dickwandig sein und eine langausgezogene konische Spitze besitzen. Die Gläser dürfen nur im Wasserbad erwärmt werden, um ein Springen beim Zentrifugieren zu vermeiden. Zur Schonung der Zentrifuge müssen beide Zentrifugengläser gleiches Gewicht haben. Das Auswaschen des Nd. geschieht sinngemäß wie oben beschrieben unter Verwendung mehrerer kleiner Portionen an Waschwasser, wobei man das Auswaschen durch Aufrühren des Nd. mit einem spitz ausgezogenen Glasstab fördert. Sofern der Nd. nicht direkt im Zentrifugenglas gelöst werden kann, wird er am besten im Glas getrocknet (Wasserbad, Digerieren mit Alkohol und danach mit Äther) und durch Klopfen oder vorsichtiges Herauskratzen entfernt.

Zur Abtrennung von sehr schwer absitzenden Ndd. oder kolloidalen Suspensionen, die durch Zentrifugieren nicht zum Absitzen gebracht werden können, bedient man sich der von O. Hahn entwickelten Filternutsche nach Abb. 4. Die Nutsche ist zerlegbar und besteht aus dem zylindr. Aufsatzrohr A, der Filterplatte B ( $\varnothing$  ca. 10 mm) aus Sinterglas und dem trichterartigen Aufsatz C für die Filterplatte. Die Filterplatten sind in den genormten Porenweiten  $G 1 > G 2 > G 3 > G 4$  im Handel. Von der Größe G 4 werden auch feinste Ndd., wie z. B.  $BaSO_4$ , zurückgehalten. Für kolloidale oder schleimige Ndd. [ $Fe(OH)_3$  usw.], die die Poren verstopfen, wird ein passend zurechtgeschnittenes Stück Membranfilter auf die Filterplatte gelegt. Der Zusammenhalt der Teile A, B und C erfolgt durch den Unterdruck, der sich beim Betätigen der Wasserstrahlpumpe in dem ganzen System einstellt. Die übrigen Teile der Apparatur bedürfen keiner weiteren Erklärung. Nach dem Abstellen der Pumpe lassen sich A, B und C leicht auseinandernehmen und die auf B oder dem zwischen-

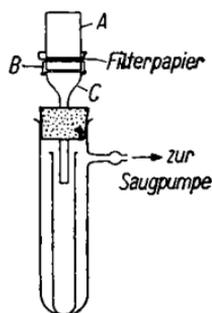


Abb. 4

gelegten Membranfilter gesammelten Ndd. abspülen oder mit einem Spatel abheben. Darin besteht ihr Vorteil gegenüber den herkömmlichen Glasfiltertiegeln, die gleichfalls in HM-Ausführung im Handel sind.

Beim Arbeiten mit HM-Mengen kommt es häufig vor, daß bei Rkk., die nur mit einem Tropfen durchgeführt werden, eine Filtration notwendig wird. Dazu bedient

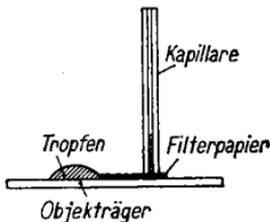


Abb. 5

man sich des in Abb. 5 wiedergegebenen Kapillarfiltersystems, das auf folgender Arbeitsweise beruht: Ein Tropfen der Probelsg. wird auf dem Objektträger der Rk. unterworfen, in deren Verlauf der Nd. auftritt. Dann wird an den Rand des Tropfens das eine Ende eines Streifens Filterpapier gelegt und auf dessen anderes Ende ein plangeschliffenes Kapillarrohr fest aufgesetzt. Nun wird die Lsg. vorsichtig in das Rohr eingesaugt, wobei der Nd. vom Filterpapier zurückgehalten wird. Die filtrierte Lsg. kann dann auf eine Tüpfelplatte oder einen Objektträger geblasen und weiter geprüft werden.

### E i n d a m p f e n

Zum Eindampfen sind zur Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit Gefäße mit möglichst großer Oberfläche zu verwenden. Im allg. sind Porzellanschalen am besten geeignet. In der HM-Analyse lassen sich auch Kochbecher von ca. 30 mm  $\varnothing$  und 50 mm Höhe mit gewölbtem Boden vorteilhaft verwenden, da sie auch mit direkter Flamme (Abrauchen) erhitzt werden können. Zum Abstellen dienen Holzklötzchen mit entspr. Bohrungen. Das Eindampfen sollte stets auf dem W.- oder Luftbad vorgenommen werden, um ein Verspritzen von Fl. durch Siedeverzug oder Zersetzung der Substanz infolge lokaler Überhitzung zu vermeiden.

Einige weitere spezielle Arbeitsoperationen (Aufschlüsse, Perlen, Lötrohrproben usw.) werden an den entspr. Stellen im Text beschrieben. An sonstigen Geräten, die keiner weiteren Erklärung bedürfen, werden beim analyt. Arbeiten benötigt: Reagenzgläser (HM-Format ca. 8—10 mm  $\varnothing$  und 80—100 mm Länge), mehrere Porzellanschalen verschied. Größe, Porzellantiegel (ca. 15 mm  $\varnothing$ , 20 mm Höhe), 1 Spritzflasche aus Polyäthylen (500 ml), 1 Spritzflasche aus Glas (100 ml, zum Erhitzen), Uhrgläser verschied. Größe, Bechergläser verschied. Größe, Wäggläschen, Meßzylinder, Tropfpipetten, Glasstäbchen, Wasserbad mit Aufsatz zum Einstecken von Kochbechern, Reagenzgläsern und Porzellanschalen (muß selbst angefertigt werden), Glühröhrchen, Magnesiarinne, Magnesiastäbchen, Platindraht, Platinblech, Spatel aus Nickel oder besser Edelstahl, verschiedene Sorten Filterpapier, Reagenz-papiere, Pinzette, Watte, Zylinderbürsten, Brenner mit Regulierung der Luftzufuhr und Sparflamme, Mikrobrenner mit Regulierung der Luftzufuhr, Wasserstrahlpumpe, Handgebläse (oder Preßluftanlage bzw. -bombe), Gaswaschflaschen, Glasrohr, Gummischlauch verschiedener  $\varnothing$ , Vakuumschlauch, Infrarotstrahler oder Luftbad, Mikroskop, Handspektroskop, verschiedene Gummi- und Korkstopfen, Holzgestelle bzw. Blöcke zum Abstellen von Reagenzgläsern, Kochbechern, Pipetten usw. (müssen selbst angefertigt werden). Als Reagenzienflaschen sind solche aus Polyäthylen mit aufgesetztem Tropfrohr bes. zu empfehlen, da sie eine sehr elegante und sparsame Dosierung der Lsg. ermöglichen, unzerbrechlich sind und die Lsgg. nicht kontaminieren.

## C. KATIONEN

### I. Die lösliche Gruppe

Die lösl. Gruppe (auch Alkaligruppe genannt) umfaßt die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Ferner gehören auch die Ionen  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in diese Gruppe, die jedoch wegen ihrer Seltenheit hier nicht besprochen werden. Die

Ionen dieser Gruppe besitzen kein gemeinsames Fällungsreagenz und bleiben daher am Schluß des Kationentrennungsganges in Lsg., wo sie durch Einzelrkk. nachzuweisen sind. Sie sind ausnahmslos farblos und bilden nur mit farbigen Anionen gefärbte Salze (z. B.  $\text{KMnO}_4$ ). Einzelheiten vgl. S. 256.

### Natrium, Na, AG = 22,9898, Z = 11

Natrium (im Engl. „sodium“) ist ein sehr unedles, silberweißes, weiches Leichtmetall, D. 0,97, Fp.  $97,8^\circ$ , Kp.  $892^\circ$ , das mit W. und feuchter Luft lebhaft reagiert (Bldg. von NaOH) und daher unter Petroleum aufbewahrt werden muß. Das Metall wird durch Schmelzelektrolyse aus NaCl hergestellt und findet zur Herst. von Natriumhydrid, NaH, Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , Natriumamid,  $\text{NaNH}_2$ , und Natriumcyanid, NaCN, sowie für Natriumdampfentladungslampen, als Legierungsbestandteil für Lagermetalle und bei der Herst. von Bleitetraäthyl, der Red. organ. Ester und der Darst. organ. Verb. techn. Verwendung. Größte techn. Bedeutung besitzen Na-Verbb. (Glas-, Seifen-, Papier-, Zellstoff-, Textil- und Waschmittelindustrie, organ. Industrie usw.). In der Natur sind Na-Verbb. weit verbreitet. Die wichtigsten Vorkommen sind *Steinsalz*, NaCl, *Glaubersalz*,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , *Soda*,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , *Chilesalpeter*,  $\text{NaNO}_3$ , und *Borax (Tinkal)*,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Ferner ist Na häufiger Bestandteil zahlreicher Silicate.

Na hat in allen seinen Verb. die Oxydationszahl<sup>1)</sup> +1, bildet in wss. Lsg. das farblose  $\text{Na}^+$ -Ion und zeigt kaum Neigung zur Komplexbildung. Das Metall verbrennt im  $\text{O}_2$ -Strom zu Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (daneben Natriumoxid,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), bildet mit  $\text{H}_2$  bei höheren Temp. festes Natriumhydrid, NaH, und reagiert auch mit den meisten übrigen Elementen verhältnismäßig leicht direkt unter Bldg. entspr. Verb. oder Legierungen. Fast alle Na-Verbb. sind in W. leicht löslich. Prakt. unlösl. sind nur die Gläser und natürlichen Silicate. Wegen des stark bas. Charakters von NaOH reagieren die Na-Salze schwacher Säuren in wss. Lsg. infolge Hydrolyse alkalisch.

<sup>1)</sup> Die Oxydationszahl oder elektrochem. Wertigkeit eines Elementes kennzeichnet die Ladung seines Ions bzw. Atoms im Molekül unter der Annahme, daß das Molekül nur von Ionen gebildet wird.

Reaktionen des Na<sup>+</sup>-Ions

1. *Flammenfärbung*: Na-Verbb. erteilen der nichtleuchtenden Bunsenflamme eine intensiv gelbe Farbe. Im Spektroskop erkennt man bei 589,3 m $\mu$  eine gelbe Linie. Da diese Linie schon bei unwägbareren Spuren auftritt, ist analyt. nur eine intensive, einige Min. andauernde Flammenfärbung verwertbar. Auch als Vorprobe geeignet.

2. *Mikrochem. Nachw. als NaUO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>*: Uranylacetat bildet mit Na<sup>+</sup> in neutraler bis schwach essigsaurer Lsg. blaßgelbe Tetraeder, deren Kanten bei schnellem Wachstum der Kristalle u. hohem Na-Geh. häufig abgerundet auftreten. Da die Rk. nicht sehr empfindlich ist, muß die Probelsg. im allg. durch Einengen konz. werden. EG: 0,1  $\mu$ g Na; GK: 1 : 20 000<sup>1)</sup> K- u. NH<sub>4</sub>-Salze in größerem Überschuß können die Kristallisation stören. Wesentlich empfindlicher (EG ca. 0,05  $\mu$ g) ist die Rk., wenn außerdem noch Mg<sup>2+</sup>-, Zn<sup>2+</sup>- oder Ni<sup>2+</sup>-Ionen zugegen sind. Hierbei bilden sich gelbe bis blaßgrüne Oktaeder der Zus. NaMg(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>9</sub> · 9 H<sub>2</sub>O bzw. NaZn · (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>9</sub> · 6 H<sub>2</sub>O bzw. NaNi(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>9</sub> · 9 H<sub>2</sub>O.

3. *Mikrochem. Nachw. als Natriumwismutsulfat* 3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: Na<sup>+</sup> bildet mit einer Lsg. von bas. Bi-Nitrat in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim vorsichtigen Erhitzen charakterist., schmale, prismat. Nadeln von ca. 25—

1) Die Grenzkonz. GK gibt die Konz. des nachzuweisenden Stoffes an, bei der die Rk. in einem nach oben beliebigen Volumen der Lsg. gerade noch positiv verläuft. Die GK drückt stets das Verhältnis von 1 g des Stoffes zur Anzahl ml der Lsg. aus. Eine GK von 1 : 10<sup>6</sup> sagt aus, daß der gesuchte Stoff noch bei einer Konz. von 1 g in 10<sup>6</sup> ml Lsg. nachweisbar ist. Dagegen bezeichnet die Erfassungsgrenze EG die Menge des gesuchten Stoffes, die bei der ermittelten GK gerade noch nachweisbar ist. Sie wird gewöhnlich in Mikrogramm =  $\mu$ g =  $\gamma$  ausgedrückt. Gelingt z. B. bei der GK 1 : 10<sup>6</sup> der Nachw. noch mit 0,05 ml Lsg., dann enthält dieser Lösungstropfen  $0,05/10^6 = 0,000\ 000\ 05\text{ g} = 0,05\ \mu\text{g}$  des nachzuweisenden Stoffes, die EG beträgt also 0,05  $\mu$ g. Bei Rkk. mit fester Substanz ist die Angabe einer GK sinnlos; die EG bezieht sich hier auf die Menge der reinen Substanz, mit der ein Nachw. gerade noch möglich ist. Die angegebenen EG- und GK-Werte gelten für die reinen Lsgg. des betr. Stoffes. Anwesende Fremdionen verringern im allg. die Empfindlichkeit der Rk., in einigen Fällen kann aber auch der umgekehrte Effekt auftreten. Es handelt sich dann meist um prakt. wichtige, induzierte Rkk. oder katalyt. Effekte.

60  $\mu$  Länge.  $K^+$  bildet unter gleichen Bedingungen ebenfalls ein Doppelsulfat in Form von 6eckigen Plättchen, die jedoch wesentlich später erscheinen und an ihrer Form leicht von dem Na-Doppelsulfat zu unterscheiden sind. EG: 0,05  $\mu$ g.

Außer den genannten Verbb. bildet Na u. a. noch folgende schwerlösl. oder charakterist. Salze, die zum analyt. Nachw. Verwendung finden können:  $Na_2[SiF_6]$ ;  $Na_6Cs_9Bi_5 \cdot (NO_2)_{30}$ ;  $Na_2C_2O_4$ ;  $Na[Sb(OH)_6]$ .

### Kalium, K, AG = 39,102, Z = 19

Kalium (im Engl. „potassium“) ist wie Na ein sehr unedles, silberweißes, weiches Metall, D. 0,862, Fp. 63,65°, Kp. 774°, das mit W. und feuchter Luft noch lebhafter als Na unter Bldg. von KOH reagiert und daher unter Petroleum aufbewahrt werden muß. Das Metall wird durch Schmelzelektrolyse aus KCl hergestellt und besitzt nur untergeordnete Bedeutung für lichtelektr. Zellen sowie als Reduktionsmittel. K-Verbb. besitzen dagegen große wirtschaftliche Bedeutung vor allem als Düngemittel. Zu den wichtigsten K-Salzen gehören KOH, KCl,  $K_2CO_3$ , KBr, KCN, KJ,  $KCrO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  und  $K_2SO_4$ . — In der Natur kommen K-Verbb. u. a. als *Sylvin*, KCl, *Kainit*,  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3 H_2O$ , *Carnallit*,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ , *Kalispeter*,  $KNO_3$ , und in zahlreichen Silicaten vor.

K hat in allen Verbb. die Oxydationszahl +1, bildet in wss. Lsg. das farblose  $K^+$ -Ion und zeigt kaum Neigung zur Bldg. von Komplexen. Beim Verbrennen des Metalls entsteht vorzugsweise orangegelbes Kaliumperoxid,  $KO_2$ , daneben bildet K noch ein gelblich-weißes Oxid,  $K_2O$ . Auch mit den meisten anderen Elementen reagiert K verhältnismäßig leicht direkt unter Bldg. entspr. Verbindungen. Die meisten K-Salze sind noch relativ leicht lösl., immerhin ist die Zahl der schwerlösl. Verbb. bereits merklich größer als beim Na. Prakt. unlösl. sind gleichfalls die Kaligläser und natürlich vorkommende K-Silicate. KOH ist eine sehr starke Base; daher reagieren auch die wss. Lsgg. der K-Salze schwacher Säuren infolge Hydrolyse alkalisch.

Da  $NH_4^+$  in den meisten Fällen die gleichen analyt. Rkk. wie  $K^+$  gibt, müssen vor der Prüfung auf K die  $NH_4$ -Salze durch Abrauchen (vgl. S. 28) entfernt werden.

**Reaktionen des K<sup>+</sup>- Ions**

4. *Flammenfärbung*: K-Verbb. färben die nichtleuchtende Bunsenflamme violett. Im Spektroskop treten bei 769,9 und 766,5 m $\mu$  eine rote Doppellinie und — wesentlich schwerer zu beobachten — bei 404,4 m $\mu$  eine violette Linie auf. Da bereits geringe Na-Mengen die Flammenfärbung verdecken, beobachtet man durch ein blaues Kobaltglas, das das gelbe Na-Licht absorbiert, während das rotviolette K-Licht durchscheint. Auch als Vorprobe geeignet.

5. *Nachw. als KClO<sub>4</sub>*: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen fällen aus kalten, wss. Lsgg. KClO<sub>4</sub> als weiße, rhomb., stark lichtbrechende Säulen, die in warmem W. merklich lösl. sind (bei 20° 1,98 %, bei 100° 18,4 %). Der Nachw. wird am sichersten mikrochem. ausgeführt. Durch Zugabe von Alkohol kann die Fällung vervollständigt werden. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in nicht zu großem Überschuß stört nicht. Außer K bilden nur Rb und Cs in saurer Lsg. schwerlösl. Perchlorate. Der Nachw. ist daher bei Fällung mit HClO<sub>4</sub> in Abwesenheit von Rb und Cs für K spezifisch.

6. *Nachw. als K<sub>2</sub>Na[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]*: Natriumhexanitrocobaltat(III), Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], fällt aus neutralen oder schwach-essigsäuren Lsgg. gelbes K<sub>2</sub>Na[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> gibt einen ähnlichen Niederschlag. Der Nachw. ist in Ggw. von Ag<sup>+</sup> noch empfindlicher, da sich dabei das schwerer lösl. K<sub>2</sub>Ag[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] bildet. Im letzteren Falle müssen Halogenidionen, CN<sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup> abwesend sein oder vor Zugabe von Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] durch AgNO<sub>3</sub> im Überschuß gefällt und abfiltriert werden. EG: ca. 1  $\mu$ g K; GK: 1:12500.

7. *Nachw. als K<sub>2</sub>CuPb(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>*: NaNO<sub>2</sub> fällt aus neutralen bis schwach essigsäuren Lsgg. K<sup>+</sup> in Ggw. von Cu-Acetat und Pb-Acetat als Tripelnitrit, K<sub>2</sub>CuPb(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, in Form von schwarzbraunen Würfeln. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> geben ähnliche Niederschläge. Größere Mengen von Schwermetallen sind vorher zu entfernen (Trennungsgang). EG: 0,2  $\mu$ g K; GK: 1:10<sup>5</sup> bei mikrochem. Ausführung.

Außer den genannten Salzen bildet K u. a. noch folgende schwerlös. bzw. charakterist. krist. Verb., die z. T. zum Nachw. verwendet werden können:

*Kaliumwismutsulfat*,  $3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (weiß)

*Kaliumhexachloroplatinat*,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (gelbe Oktaeder)

*Kaliumthiosulfatobismutat*,  $\text{K}_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  (weiß)

*Kaliumhexafluorosilicat*,  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$  (weiß)

*Kaliumhexafluorozirconat*,  $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$  (weiß)

*Kaliumtetraphenylborat*,  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (weiß)

*Kaliumhydrogentartrat*,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (weiß)

*K-Salz der Pikrinsäure (Trinitrophenol)*,

$\text{KC}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$  (gelb)

*K-Salz des Pikramins (Hexanitrodiphenylamin)*,

$\text{KC}_{12}\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_{12}$  (orangerot)

*Kaliummolybdatophosphat*,  $\text{K}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{aq}$  (gelb)

*Kaliummolybdatosilicat*,  $\text{K}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{aq}$  (gelb)

*Kaliumwolframatophosphat*,  $\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{aq}$  (weiß)

#### Ammonium, $\text{NH}_4^+$

Das Ammoniakmolekül  $\text{NH}_3$  hat auf Grund seiner Elektronenkonfiguration eine starke Protonenaffinität (vgl. Lehrbücher), die zur Bldg. des komplexen Ammoniumkations  $\text{NH}_4^+$  nach der Gl.  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NH}_4]^+$  führt. Freies  $\text{NH}_3$  ist nicht bekannt, jedoch kann durch Elektrolyse von  $\text{NH}_4$ -Salzen an Hg-Kathoden ein Ammoniumamalgam als graue, schwammige Masse erhalten werden.

$\text{NH}_3$ , spezif. Gew. 0,5963 bezogen auf Luft = 1, schmilzt bei  $-77,9^\circ$  und siedet bei  $-33,4^\circ$ , liegt also bei Raumtemp. als Gas vor, das mit Luft im allg. nicht brennbar ist (ganz bestimmte Mischungsverhältnisse sind entzündlich). In W. löst es sich reichlich (1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert bei  $0^\circ$  1300, bei  $20^\circ$  700 Voll.  $\text{NH}_3$ ), wobei in geringem Umfange Ammoniumhydroxid,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , gebildet wird. Letzteres liegt stets prakt. vollständig in  $\text{NH}_4^+$  u.  $\text{OH}^-$  dissoziiert vor, ist also eine starke Base. Trotzdem reagiert die wss. Lsg. von  $\text{NH}_3$  nur schwach bas., da der weit überwiegende Teil des  $\text{NH}_3$  nicht als Koordinationsverb.  $[\text{NH}_4] \text{OH}$ , sondern als Ammoniakhydrat  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Letzteres vermag jedoch nicht in nennenswertem Umfange  $\text{OH}^-$ -Ionen abzusoziiieren. Die wss. Lsg. von  $\text{NH}_3$  besitzt infolge ihrer Fähigkeit, einmal sämtliche Me-

talle mit Ausnahme der Alkali- u. Erdalkalimetalle als Hydroxide zu fällen, andererseits aber viele Schwermetallhydroxide durch Bldg. von Ammincomplexen<sup>1)</sup> wieder zu lösen, eine große Bedeutung in der analyt. Chemie. Die  $\text{NH}_4$ -Salze weisen in fast allen Eig. große Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen auf, unterscheiden sich von diesen jedoch grundsätzlich durch ihre Flüchtigkeit in der Hitze u. ihre Zers. durch starke Basen (Alkali- u. Erdalkalihydroxide), wobei  $\text{NH}_3$  gasförmig entweicht. Auf diesen beiden Eig. basieren fast alle analyt. Verff. zum Nachw., zur Trennung und zur Best. von  $\text{NH}_4^+$ .

In der Natur kommt  $\text{NH}_3$  meist nur in geringen Mengen, vor allem in der Nähe von Vulkanen, vor. Ferner bildet es sich stets bei der Zers. von N-haltigen organ. Stoffen (Urin, Faeces usw.). Techn. wird es neben der Gewinnung aus dem Gaswasser von Kokereien u. Braunkohlenschwelereien heute fast ausschließlich durch katalyt. Drucksynthese aus  $\text{H}_2$  u.  $\text{N}_2$  nach mehreren Verfahren (Haber-Bosch-Verf., Claude-Verf., Verf. von Fauser u. Casale, Mont-Cenis-Verf.) gewonnen.  $\text{NH}_4$ -Salze finden vor allem als Düngemittel, daneben auch in der chem. Industrie ausgedehnte Verwendung. Verflüssigtes  $\text{NH}_3$  spielt wegen seiner hohen Verdampfungswärme in der Kältetechnik eine gewisse Rolle. Im Haushalt dient die wss. Lsg. als Reinigungsmittel (Salmiakgeist).

Die Lsgg. von  $\text{NH}_4$ -Salzen starker Säuren reagieren durch Hydrolyse sauer, die der Salze sehr schwacher Säuren ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  u. a.) basisch; letztere riechen bereits deutlich nach  $\text{NH}_3$ . Königswasser<sup>2)</sup> und auch in alkal. Lsg. stark oxydierend wirkende Stoffe, wie Hypohalogenite u.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oxydieren  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

In seinem analyt. Verh. ähnelt das  $\text{NH}_4^+$ -Ion bes. dem  $\text{K}^+$ -Ion, so daß es mit diesem die meisten Fällungsrkk. gemeinsam

<sup>1)</sup> Infolge der Elektronenkonfiguration des  $\text{NH}_3$ -Moleküls (einsames Elektronenpaar) und seines hohen Dipolmomentes besitzt  $\text{NH}_3$ , wie  $\text{H}_2\text{O}$  eine große Neigung, sich an andere Ionen oder Ionen-Gruppen anzulagern. Diese Addukte mit Metallkationen werden als Ammincomplexe (Ammine) oder Ammoniakate, entspr. Verbb. mit  $\text{H}_2\text{O}$  an Stelle von  $\text{NH}_3$  als Aquo-complexe oder Hydrate, gelegentlich auch Aquate bezeichnet. Dagegen heißen Verbb., die die  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthalten, Aminoverbb. oder einfach Amine!

<sup>2)</sup> Als Königswasser bezeichnet man ein Gemisch von 1 Teil konz.  $\text{HNO}_3$  mit 3 Teilen konz.  $\text{HCl}$ , das nach der Gl.  $\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl} = \text{NOCl}_2 + 2 \text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$  elementares Chlor und Nitrosylchlorid entwickelt.  $\text{NOCl}_2$  und bes. Chlor im naszierenden (atomaren) Zustande wirken sehr stark oxydierend und vermögen neben den meisten anderen Edelmetallen auch Gold, den König der Metalle, aufzulösen. Daher der Name Königswasser.

hat. Da im Verlauf der Analyse größere Mengen von  $\text{NH}_4$ -Salzen als Reagenzien eingeschleppt werden, müssen vor der Prüfung auf  $\text{K}^+$   $\text{NH}_4$ -Salze quantitativ entfernt werden. Dies geschieht am besten durch Oxydation mit Königswasser und Abrauchen des Rückstandes, wobei auch letzte Reste nicht oxydierter  $\text{NH}_4$ -Salze verflüchtigt werden. Aus dem gleichen Grunde muß  $\text{NH}_4^+$  auch stets vor dem Kationentrennungsgang nachgewiesen werden.

### Reaktionen des $\text{NH}_4^+$ -Ions

Da im Verlauf des analyt. Trennungsganges häufig  $\text{NH}_4$ -Salze als Reagenzien verwendet werden, muß  $\text{NH}_4^+$  vor dem eigentlichen Trennungsgang gesondert nachgewiesen werden. Dies geschieht am einfachsten durch Erwärmen eines Teils der Analysesubstanz mit wss. NaOH-Lösung. Dabei wird  $\text{NH}_3$  verflüchtigt und kann mit einer der nachst. Rkk. in den Dämpfen oder deren wss. Lsg. nachgewiesen werden. Dabei ist zu beachten, daß sich auch aus Metallamiden und solchen Nitriden, die sich formal vom  $\text{NH}_3$  ableiten, durch Einw. von W. oder Alkalilauge  $\text{NH}_3$  bildet! Als Metallamide bezeichnet man Verbb., bei denen 1 H-Atom des  $\text{NH}_3$  durch Metall ersetzt ist,  $\text{NH}_3$  also formal als einbasige Säure fungiert, z. B.  $\text{NaNH}_2$  = Natriumamid; Nitride sind Verbb. des Stickstoffs mit stärker elektropositiven Elementen, z. B.  $\text{Li}_3\text{N}$  = Lithiumnitrid,  $\text{BN}$  = Bornitrid usw. (Dagegen heißen Salze der allg. Formel  $\text{MN}_3$  Azide; sie leiten sich von der Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{HN}_3$ , ab.) Ferner kann  $\text{NH}_3$  durch Red. aus Nitraten und Nitriten entstehen, wenn die Analysesubstanz unedle Metalle, z. B. Zn, Al, bestimmte Legierungen (Devardasche Legierung) enthält, die mit NaOH oder auch mit Säuren unter  $\text{H}_2$ -Entw. (Bldg. von naszierendem, d. h. atomarem u. daher bes. reaktionsfähigem Wasserstoff) reagieren.

8. *Nachw. mit Indikatorpapieren:*  $\text{NH}_3$ -Dämpfe färben feuchtes rotes Lakmuspapier blau, gelbes Universalindikatorpapier blaugrün bis hellblau, infolge der alkal. Rk. des am feuchten Papier gebildeten  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Mit Quecksilber(I)-nitrat getränktes Papier wird durch  $\text{NH}_3$ -Dämpfe schwarz gefärbt, vermutlich infolge Bldg. von metall. Hg, das in feinverteilter Form schwarz aussieht, und von weißem Quecksilber(II)-amidonitrat  $[\text{OHg}_2 \cdot (\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ . Eine solche Rk., bei der eine mittlere Wertigkeitsstufe, hier Hg(I), in eine höhere und eine tiefere Wertigkeitsstufe, hier Hg(0) und Hg(II), überführt werden, heißt Disproportionierung. Häufig kann  $\text{NH}_3$  bereits an dem typ. Geruch der Dämpfe identifiziert werden. Ein mit konz. HCl befeuchteter Glasstab bildet mit  $\text{NH}_3$ -Dämpfen weiße Nebel von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**9. Nachw. mit Nessler's Reagenz:**  $\text{NH}_3$  bildet mit einer stark alkal. Lsg. von Kaliumjodomercurat(II),  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ , dem sog. Nessler'schen Reagenz, eine **Braunfärbung** bzw. einen braunen Nd. eines schwerlösl. Jodids der Formel  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{J}$ , das als eine Verb. vom Typ eines substituierten Ammoniumsalzes aufzufassen ist. Die Rk. ist außerordentlich empfindlich und daher auch zum Nachw. von  $\text{NH}_3$  im Trinkwasser geeignet.

Als Reagenz dient eine Lsg. von  $\text{HgJ}_2$  (aus 6 g  $\text{HgCl}_2$  in 50 ml W. und 7,4 g KJ in 50 ml W., Dekantieren und Auswaschen des Nd. bis zur Cl-Freiheit) und 5 g KJ in wenig W., Zugabe von 20 g festem NaOH und Auffüllen auf 100 ml. Diese Lsg. wird von ggf. gebildeten Ndd. dekantiert und gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt.

### Lithium, Li, AG = 6,939, Z = 3

Lithium kommt in der Natur nicht allzu häufig und meist nur in geringen Mengen vor. Die wichtigsten Minerale sind *Spodumen*,  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , *Triphylin*, (Li, Na) (Fe, Mn)  $[\text{PO}_4]$ , *Petalit* (Li, Na)  $\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , sowie komplizierter zusammengesetzter *Lithiumglimmer* (*Lepidolith*, *Zinnwaldit*). Ferner kommt es ziemlich reichlich (bis zu 50 mg/Liter) in einigen Heilquellen vor. Auch in einigen Pflanzen, z. B. im Tabak, finden sich geringe Li-Mengen. Li-Metall wird in steigendem Maße zur Veredelung von Legierungen (Pb-Lagermetalle, Skleron u. a.), in der Kerntechnik und für organ. Synthesen verwendet. Von seinen Verbb. dienen bes. das Citrat, Salicylat und Carbonat als Heilmittel gegen Gicht. Li-Stearat besitzt als Schmiermittel Bedeutung, LiCl und LiBr dienen wegen ihrer hygroskop. Eig.

als techn. Trockenmittel, weitere Li-Verbb. werden zur Herst. von Spezialgläsern u. für Trockenbatterien verwendet.

Li ist das leichteste aller Metalle, D. 0,534, Fp. 179°, Kp. 1317°; es schwimmt auf Petroleum, ist silberweiß, weich und wird an der Luft sehr schnell zu Lithiumoxid,  $\text{Li}_2\text{O}$ , oxydiert. Mit W. reagiert es auch in der Kälte ziemlich lebhaft, aber nicht mehr so heftig wie die übrigen Alkalimetalle, unter Bldg. von  $\text{LiOH}$ . Mit  $\text{H}_2$  bildet es bei gelindem Erhitzen Lithiumhydrid,  $\text{LiH}$ , das von W. unter Bldg. von  $\text{LiOH}$  und  $\text{H}_2$  zersetzt wird. Mit  $\text{N}_2$  findet bereits bei Raumtemp. langsam, schneller beim Erwärmen, Bldg. von Lithiumnitrid,  $\text{Li}_3\text{N}$ , statt, das von W. zu  $\text{LiOH}$  und  $\text{NH}_3$  zersetzt wird.

Das analyt. Verhalten des Lithiums ist durch dessen Stellung im PSE bedingt. Als Spitzenelement der Gruppe der Alkalimetalle steht es hinsichtlich seiner Eigg. zwischen diesen und den Erdalkalimetallen. So ist z. B.  $\text{LiOH}$  bereits merklich weniger wasserlösl. als etwa  $\text{NaOH}$ , und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{F}_2$  sowie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  besitzen in Analogie zu den entspr. Ca-Verbb. schon durchaus den Charakter schwerlösl. Salze. Diese Besonderheit des Li, in seinen Eigg. zu der nächst höheren Elementengruppe des PSE überzuleiten, gilt für alle Spitzenelemente einer Hauptgruppe und ist durch den Atombau bedingt. Näheres vgl. Lehrbücher der anorgan. Chemie.

### Reaktionen des $\text{Li}^+$ -Ions

10. *Flammenfärbung*: Li-Verbb. färben die Bunsenflamme karmesinrot. Durch Na kann die Flamme verdeckt werden. Im Handspektroskop rote Linie bei 670,8  $\mu\text{m}$  u. gelborange Linie bei 610,3  $\mu\text{m}$ . Bester Nachw. für Li. Auch als Vorprobe geeignet.

11.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fällen aus konz., Li-Salzlsgg. in der Hitze  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als weißen, pulvrigen Niederschlag. Die Fällung unterbleibt in Ggw. beträchtlicher Mengen von Alkalichloriden oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

12.  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$  fällt aus ammoniakal. Lsgg. langsam weißes gelatinöses  $\text{Li}_2\text{F}_2$ .

13. *Kaliumaluminat* fällt aus alkal. Li-Salzlsgg. ( $\text{pH} > 13$ ) weißes, mikrokrist.  $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Löslichkeit  $1,2 \cdot 10^{-4}$  Mol/Liter bei 25°). In schwächer alkal. Lsgg. kann

$\text{Al}(\text{OH})_3$  ausfallen! In Säuren ist das Aluminat löslich. Da alle übrigen Alkalialuminate lösl. sind, kann Li mittels dieser Rk. von ihnen getrennt werden.

14. *Kaliumhexahydroxoantimonat(V)* bildet mit Li-Salzen in neutraler oder schwach alkal. Lsg. einen krist. weißen Nd. von  $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , der allerdings merklich löslicher als der entspr. Nd. mit Na ist.

15. *Dinatriumhydrogenphosphat*,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , fällt aus alkal. Lsgg. einen weißen Nd. von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , leicht lösl. in verd. Säuren.

16. *Nachw. mit Eisenperjodatreagenz*:  $\text{Li}^+$  gibt mit einer Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  und Kaliumperjodat,  $\text{KJO}_4$ , in 2n KOH einen schwerlös. gelblichweißen Nd. von wechselnder Zus., dessen Bldg. nach Entfernen von  $\text{NH}_4^+$  innerhalb der lösl. Gruppe für Li spezif. ist. EG: 0,1  $\mu\text{g}$  Li; GK:  $1 : 10^5$ . Reagenz: 2 g  $\text{KJO}_3$  werden in 10 ml frisch bereiteter 2n KOH gelöst. Die Lsg. wird mit W. auf 50 ml verd., mit 3 ml 10%iger  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. versetzt und mit 2n KOH auf 100 ml aufgefüllt. Die Lsg. ist stabil.

17. Zur Abtrennung von Li von den übrigen Alkalien ist die Löslichkeit seines Chlorids (wasserfrei) in Amylalkohol geeignet; NaCl u. KCl sind in Amylalkohol unlöslich!

### Magnesium, Mg, AG = 24,312, Z = 12

Mg-Verbb. sind in der Natur sehr zahlreich vertreten. Die wichtigsten Minerale sind *Magnetit*,  $\text{MgCO}_3$ , *Dolomit* ( $\text{MgCa} \cdot \text{CO}_3$ ), *Brucit*,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , *Kieserit*,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Carnallit*,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , *Olivin*,  $(\text{FeMg})_2\text{SiO}_4$ , *Spinell*,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , *Asbest*, *Serpentin* und viele andere komplizierte Silicate. Ferner spielt Mg als Bestandteil des Chlorophylls eine wichtige Rolle im Pflanzenreich.

Mg ist ein silberweißes, sehr unedles Leichtmetall, D. 1,74, Fp.  $650^\circ$ , Kp.  $1100^\circ$ , das sich an der Luft mit einer grauweißen Oxidhaut überzieht und dadurch gegen weitere Korrosion auch durch Wasser relativ gut geschützt wird. Es besitzt als Bestandteil von Leichtmetalllegierungen (Elektron, Magnalium u. a.) große techn. Bedeutung. Bei höheren Temp. verbrennt es mit blendend weißem Licht zu Magnesiumoxid,  $\text{MgO}$  (Blitzlichtpulver). Ferner besitzt es in der präparativen organ. Che-

mie Bedeutung (Grignardverbindungen). Von Mg-Verbb. besitzen das Oxid, Chlorid, Citrat und Sulfat pharmazeut. Bedeutung, MgO auch zur Herst. feuerfester Erzeugnisse. Seine Herst. erfolgt durch Schmelzelektrolyse aus reinem, entwässerten Carnallit oder ähnlichen Salzmischungen bei Temp.  $>700^\circ$ . In seinen Verbb. hat Mg stets die Oxydationszahl + 2. Mit W. reagiert Mg in der Kälte nur sehr langsam, in der Siedehitze aber bereits merklich unter  $H_2$ -Entw. u. Bldg. von  $Mg(OH)_2$ . In  $N_2$  verbrennt Mg zu  $Mg_3N_2$ , das mit W. unter Bldg. von  $Mg(OH)_2$  und  $NH_3$  reagiert. Mg bildet wie die Erdalkalien in neutraler bzw. alkal. Lsg. schwerlös. Oxid, Hydroxid, Carbonat, Phosphat und Fluorid, dagegen ist das Sulfat und Chromat leicht löslich. Auch geben Mg-Salze keine Flammenfärbung. Für das analyt. Verh. des Mg ist die Tatsache bedeutsam, daß viele Fällungen, bes. die des Mg-Carbonats und Hydroxids, in Ggw. von  $NH_4$ -Salzen unvollständig sind oder sogar ganz ausbleiben. Dieses Verh. erklärt sich einmal aus dem MWG:  $NH_4$ -Salze, z. B.  $NH_4Cl$ , sind als Salze weitgehend in  $NH_4^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen dissoziiert. Dadurch wird die Konz. der  $NH_4^+$ -Ionen in der  $NH_4OH$ -Lsg. erhöht. Damit nun das Dissoziationsgleichgewicht des  $NH_4OH$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K \text{ erhalten}$$

bleibt, muß die  $OH^-$ -Konz. sinken, und zwar unter Bldg. von undissoziierten  $NH_4OH$ -Molekülen. Dies kann schließlich so weit führen, daß die zur Fällung von  $Mg(OH)_2$  erforderliche  $OH^-$ -Konz. unterschritten wird, die Fällung also ausbleibt. Im gleichen Sinne wirkt die Bldg. lösl. Mg-Amminkomplexe, die die Konz. der zur Fällung verfügbaren  $Mg^{2+}$ -Ionen vermindert. Die Mehrzahl der Nachweise für Mg werden durch Schwermetall- und Erdalkalikationen sowie  $Li^+$  gestört. Bes. häufig wird durch verschlepptes Mangan oder Zink die Anwesenheit von Mg vorgetäuscht.

#### Reaktionen des $Mg^{2+}$ -Ions

18. *Alkalihydroxide*,  $NH_4OH$  und  $Ba(OH)_2$  fällen weißes  $Mg(OH)_2$ , unlösl. im Überschuß des Fällungsmittels, lösl. in verd. Säuren. Bei Ggw. von viel  $NH_4$ -Salzen ist die Fällung unvollständig oder bleibt ganz aus.

19.  $Na_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  fällen bei Abwesenheit von  $NH_4$ -Salzen *bas. Mg-Carbonat* von wechselnder Zus., lösl. in verd. Säuren und  $NH_4Cl$ -Lösung.

20.  $HgO$  fällt aus schwach ammoniakal. Lsg.  $Mg(OH)_2$  quantitativ. Die Rk. ist vor allem zur Trennung von Mg–Li nach vorheriger Fällung der Erdalkalicarbonate (s. Trennungsgang) geeignet. Ammoniumsalze müssen vorher durch Abrauchen entfernt werden. Zur Entfernung von überschüssigem  $HgO$  wird der Nd. verglüht. Dabei zersetzt sich  $HgO$  (Bldg. von metall.  $Hg + O_2$ ) und verdampft. Der Glührückstand wird zur Prüfung auf Mg in verd.  $HCl$  gelöst.

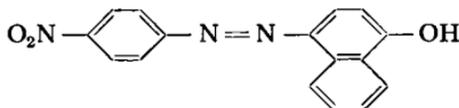
21. Wss. Lsgg. von  $Mg(NO_3)_2$  und  $MgCl_2$  bilden beim Eindampfen und stärkerem Erhitzen der Rückstände wasserunlös. bas. Salze. Diese Rkk. sind zur Abtrennung des Mg von den Alkalien einschließlich Li geeignet. Man erhitzt z. B. die salpetersaure Probelsg. bis zur Trockne und weiter solange mit freier Flamme, bis keine nitrosen Gase ( $NO_2$ , braunrot) mehr entweichen. Aus dem Rückstand werden die Alkalien durch Digerieren mit W. herausgelöst. Es bleibt bas. Mg-Nitrat zurück, lösl. in verd.  $HCl$ .

22. *Alkalihypoiodit* (Lsgg. von  $J_2$  in  $KOH$  bzw.  $NaOH$ ) reagiert mit frisch gefälltem  $Mg(OH)_2$  unter Bldg. einer rotbraunen Adsorptionsverb. aus  $Mg(OH)_2$  und Jod. Bei Ggw. von  $KJ$  oder  $KOH$  ( $NaOH$ ) im Überschuß verblaßt die Farbe bald. Auch durch organ. Lösungsm. für  $J_2$  sowie durch Sulfit und Thiosulfat wird der Nd. entfärbt. Dieser selektive und empfindliche Nachw. für Mg (EG 0,3  $\mu g$ ) gelingt am besten mit frisch bereiteter Hypoioditlsg., die nach Zugabe der Probelsg. durch überschüssiges Jod braun gefärbt sein muß. Erst nach kurzem Stehen wird gerade soviel  $KOH$  zugegeben, daß die Lsg. gelb gefärbt ist, wobei der braunrote Nd. gut sichtbar wird. Da nur Schwermetalle, die gefärbte Hydroxide bilden, sowie Al- und  $NH_4$ -Salze stören, kann Mg ohne Trennung von Li und den Erdalkalien nachgewiesen werden!

23.  $Na_2HPO_4$  fällt aus schwach ammoniakal. Lsg. einen weißen krist. Nd. von  $MgNH_4PO_4$ . Die Kristalltracht hängt sehr von den Fällungsbedingungen ab. Bei langsamer

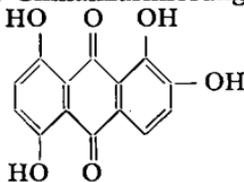
Kristallisation aus verd. Lsgg. bilden sich einfache rhomb. Prismen, deren Formen an Sargdeckel erinnern. Bei schneller Kristallisation aus konz. Lsgg. erhält man meist kompliziertere Formen, von denen kleine, sechsstrahlige Sternchen bes. charakterist. sind. Da auch Schwermetalle, Erdalkalien u. Li schwerlösliche Phosphate bilden, ist selbst nach sorgfältiger Durchführung des Trennungsganges die Prüfung des Nd. unter dem Mikroskop unerlässlich. Bes. Zn u. Mg geben ähnlich kristallisierte Niederschläge. EG 0,02  $\mu\text{g}$  Mg; GK 1 : 10<sup>5</sup>.

24. *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol (Magneson) gibt mit  $\text{Mg}^{2+}$  in stark alkal. Lsg. einen gallertartigen, kornblumenblauen Farblack. Zahlreiche Schwermetalle, Al, Be, Ca und  $\text{NH}_4$ -Salze stören. Die Rk. darf nicht auf Filterpapier ausgeführt werden, da letzteres durch Adsorptionserscheinungen ähnliche Blaufärbungen gibt. EG 0,19  $\mu\text{g}$  Mg; GK: 1 : 2 500 000. Reagenz: 0,001 g Magneson/100 ml 2n NaOH.



Magneson  
(*p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol)

25. Chinalizarin in alkohol. Lsg. bildet mit Mg bei Zugabe von NaOH einen kornblumenblauen Farblack. Zahlreiche Kationen bilden mit Chinalizarin gleichfalls gefärbte Lacke, Alkalien und Erdalkalien stören jedoch nicht! EG 0,25  $\mu\text{g}$  Mg; GK: 1 : 200 000 Reagenz: 0,01 bis 0,02 %ige alkohol. Chinalizarinlösung.



Chinalizarin  
(1.2.5.8.-Tetrahydroxyanthrachinon)