

Qualitative Analyse

Fehlerquellen während des Trennungsganges I

Immer wieder kommt es vor, daß ein Praktikant erstaunt und etwas enttäuscht das korrigierte Ergebnis seiner Analyse in Händen hält und ratlos über die gemachten Fehler ist. Der Trennungsgang der qualitativen Analyse erscheint auf den ersten Blick eindeutig und klar, so daß Fehler bei sorgfältigem Arbeiten fast unmöglich sind. Daß doch immer wieder eine Reihe von Fehlern gemacht werden, hat seine Ursache darin, daß eine Anzahl von entscheidenden „Kleinigkeiten“ nicht berücksichtigt werden.

Versuchen wir nun diese Fehlerquellen aufzuspüren, indem wir dem Analysengang vom Lösen der Substanz bis zu den Einzelnachweisen der Kationen und Anionen folgen.

Das Interesse des Praktikanten ist natürlich darauf gerichtet, die Analysen-

substanz möglichst vollständig in Lösung zu bringen, um bei der Ausführung der Trennung alle Kationen zu erfassen. Zunächst versucht man also in verdünnter, dann in konzentrierter HCl zu lösen. Verbleibt ein Rückstand, wird nun meist der erste Fehler gemacht, indem man versucht, den Rückstand in HNO₃ oder Königswasser (im folgenden als KW bezeichnet) zu lösen. Mit HNO₃ oder KW zu arbeiten ist nur dann angebracht, wenn es möglich erscheint, daß die schwerlösliche Substanz in eine oxydierte und dadurch leichtlösliche Form übergeführt werden kann! Es ist also z. B. unsinnig, BaSO₄ mit KW zu behandeln, da Barium und Schwefel schon in der höchstmöglichen Oxydationsstufe vorliegen.

Sobald sich stark oxydierend wirkende Verbindungen wie HNO₃ oder KW in der Analysen-Lösung befinden, wird beim Einleiten von H₂S-Gas sofort Schwefel ausfallen, der je nach dem vorliegenden

Medium verschieden gefärbt sein kann (farblos-gelb-orange). Meist bildet sich eine milchig-trübe Lösung durch kolloidalen Schwefel, wodurch die folgenden Fällungen der Sulfide der H₂S-Gruppe verschleiert werden. Der kolloid verteilte Schwefel kann aber auch sofort koagulieren (zusammenballen), fällt dann wie die zu erwartenden Sulfide aus und ist gelb-gelborange gefärbt. Dadurch wird sehr leicht die Anwesenheit von As-, Cd- und Sb-Sulfid vorgetäuscht.

Zusammenfassend müssen wir feststellen: Die Analysesubstanz wird zunächst in verdünnter oder konzentrierter HCl gelöst. Vermutet man in einem erhaltenen Rückstand oxydable Substanzen, dann versucht man mit HNO₃ oder KW zu lösen (solche Substanzen sind z. B. schwerlösliche Sulfide, die sich durch ihre Farbe zu erkennen geben).

Hat man HNO₃ oder KW als Lösungsmittel benutzen müssen, so muß die Salpetersäure aus oben genannten Gründen unbedingt durch mehrmaliges Abdampfen zerstört werden. In einer Abdampfschale wird zu diesem Zweck die Lösung bis zum Verdampfen der Flüssigkeit erhitzt und mehrere Male zunächst mit konzentrierter HCl, dann mit verdünnter HCl versetzt und weiter erhitzt. Erst hiernach darf diese Lösung der salzsauren Analysenlösung zugefügt werden. Mit den vereinigten Lösungen wird darauf der Trennungsgang ausgeführt.

Die Tabelle gibt über Aufschlußmöglichkeiten für einige schwerlösliche Verbindungen Auskunft. Befinden sich Silber- und Bleiverbindungen im Rückstand, wird mit den in der Tabelle angegebenen Methoden zuerst die Ag-, dann die Pb-Verbindung in Lösung gebracht. Diese Reihenfolge ist einzuhalten, da sonst die Möglichkeit besteht, Ag und Pb zu verwechseln.

Vor Beginn des Trennungsganges ist darauf zu achten, daß die Lösung möglichst konzentriert ist. Hat man viel

Verbindung	Aussehen	Aufschlußverfahren oder Lösungsmittel	lösliche Form des Kations
BaSO ₄	weiß	Soda-Pottasche	BaCO ₃
SrSO ₄	weiß	Soda-Pottasche	SrCO ₃
CaSO ₄	weiß	Soda-Pottasche	CaCO ₃
Al ₂ O ₃	weiß	K ₂ S ₂ O ₇ -Aufschluß	Al ₂ (SO ₄) ₃
Fe ₂ O ₃	braunrot	K ₂ S ₂ O ₇ -Aufschluß	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Cr ₂ O ₃	grün	K ₂ S ₂ O ₇ -Aufschluß	Cr ₂ (SO ₄) ₃
SnO ₂	weiß	Na ₂ CO ₃ + S-Aufschluß	Na ₂ SnS ₃
AgCl	weiß	lösen mit NH ₃	[Ag(NH ₃) ₂]Cl
PbSO ₄	weiß	lösen mit NH ₃ + Weinsäure	Pb-Tartrat-Komplex

Lösungsmittel verwenden müssen, sollte unbedingt das Volumen der Lösung durch Eindampfen verringert werden. Wichtig dabei ist, daß nicht bis zur Trockene eingedampft wird, da Hg- und As-Verbindungen leicht flüchtig sind. Sollte dies einmal aus Unachtsamkeit passieren, muß eine neue Lösung der Analysesubstanz hergestellt werden.

Vor dem Einleiten von H₂S-Gas muß die Lösung stark sauer sein, da As-Sulfid nur in stark saurer Lösung fällt (pH 1 bis 2). Wird die Konzentration an S²⁻-Ionen zu hoch, bilden sich lösliche Komplexe, z. B. AsS₄³⁻. Ist As-Sulfid ausgefallen, verdünnt man nach einiger Zeit mit H₂S-Wasser, um den pH-Wert der Lösung heraufzusetzen, denn CdS fällt nur in schwach saurer Lösung quantitativ aus (pH 5 bis 6). Ist die Fällung der H₂S-Gruppe vollständig gewesen, führt die weitere Auftrennung und Identifizierung der Kationen meist ohne größere Schwierigkeiten zu richtigen Ergebnissen.

Eines sei noch zur Trennung in der H₂S-Gruppe gesagt. Um die Arsen-

Gruppe von den übrigen Sulfiden abzutrennen, wird meist gelbes Ammoniumsulfid benutzt. Aus den Sulfiden bilden sich Thio-Verbindungen, z. B. AsS_3^{3-} , Thioarsenit und AsS_4^{3-} , Thioarsenat, die leicht löslich sind. Während Arsen sowohl in der Oxydationsstufe III als auch V diese Verbindungen bilden kann, gelingt dies bei Zinn nur in der Oxydationsstufe IV. Das heißt, daß man eventuell vorhandenes Sn(II) zum Sn(IV) oxydieren muß. Benutzt man nun gelbes Ammoniumsulfid, so wirkt der gebundene Schwefel als Oxydationsmittel, wobei er selbst zu S^{2-} reduziert wird. Gelbes Ammoniumsulfid hat man sich wie folgt vorzustellen:



Jetzt ist leicht einzusehen, daß man nur frisches Ammoniumsulfid verwenden sollte. Angemerkt sei noch, daß HgS nicht nur schwarz fällt, sondern auch weiß (farblos) und sich erst beim Digerieren

mit Ammoniumsulfid die schwarze Modifikation bildet.

Nach der Fällung der Sulfide ist es erforderlich, sich von der Vollständigkeit dieser Fällung zu überzeugen. Eine Probe des Filtrates der H_2S -Gruppe wird entnommen und mit dem dreifachen Volumen frischen H_2S -Wassers versetzt. Bleibt die Lösung farblos klar, ist die Fällung vollständig; sollte eine Färbung auftreten, muß nochmals H_2S -Gas eingeleitet und der pH-Wert der Lösung weiter gesteigert werden, eventuell mit einigen Tropfen NH_3 . Eine ständige pH-Wert-Kontrolle bei dieser Operation ist natürlich selbstverständlich.

Die Beobachtung der einzelnen Färbungen der Fällungen ist wichtig und läßt manchen Schluß auf das Vorhandensein des einen oder anderen Kations zu, doch mache man sich klar, daß z. B. eine braune Fällung nicht unbedingt auf Bi_2S_3 hinweisen muß, es kann sich durchaus um eine Mischfarbe handeln (gelb + schwarz = braun!). P. Faerber