

Fehlerquellen während des Trennungsganges (IV)

Nachdem in den Folgen I—III der Kationentrennungsgang behandelt wurde, soll nun einiges über den Nachweis der häufigsten Anionen gesagt werden.

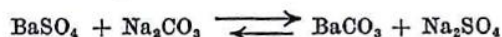
Obwohl in Analogie zu den Kationen auch Trennungsgänge für Anionen ausgearbeitet worden sind, werden die Anionen in den meisten Fällen durch spezifische Reaktionen in einem „Anionen-Gemisch“ nachgewiesen. Dieses Verfahren ist zeit- und arbeitssparend, doch birgt es eine Reihe von Fehlerquellen, die durch die Anwesenheit zahlreicher Anionen in der Lösung hervorgerufen werden können.

Zunächst muß die Analysesubstanz in geeigneter Weise aufbereitet werden. Da man die Anionen in wäßriger Lösung nachweist, müssen die vorliegenden Salze, die oft nur unzureichend wasserlöslich sind, in eine gut lösliche Form gebracht werden. Das geschieht durch den sogenannten Sodaauszug, wobei man sich die gute Wasserlöslichkeit der meisten Alkali-Salze (Na-K-Salze) zu Nutzen macht. Die in den Salzen ursprünglich vorhandenen Metall-Ionen werden zum größten Teil als Metallcarbonate oder Metallhydroxide gefällt und abfiltriert und stören so die weiteren Reaktionen nicht. Zum Beispiel:



Die Fällung der unerwünschten Metalle (s. obiges Beispiel Ba, Mn) erreicht man nur angenähert. Metalle, die dazu neigen komplexe Anionen zu bilden, wie AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} , MnO_4^- und CrO_4^{2-} , gehen ebenfalls in Lösung, wie auch teilweise die stärker amphoteren Hydroxide des Sb^{5+} , Sb^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Be^{2+} , Pb^{2+} und in geringerem Maße auch Cu^{2+} als blau gefärbtes $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$. Diese letztgenannten Beispiele sind oft für eine Färbung des Sodaauszuges verantwortlich. Neutralisiert man den Sodaauszug, so fallen die oben genannten Ionen quantitativ wieder aus, meist als Hydroxide.

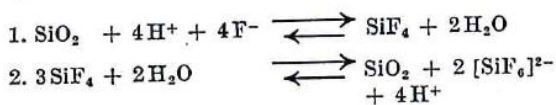
Sind Salze wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Carbonate oder Hydroxide, so verbleiben die Anionen im Rückstand des Sodaauszuges, z. B. HgS , As_2S_5 und BaSO_4 . Man hilft sich in diesen Fällen, indem man durch eine Soda-Pottasche-Schmelze die CO_3^{2-} -Ionenkonzentration stark erhöht und damit das Gleichgewicht der Reaktion



nach der rechten Seite verschiebt. Durch

einen 5fachen Überschuß an Na_2CO_3 werden z. B. 60% des vorliegenden BaSO_4 in BaCO_3 und Na_2SO_4 umgewandelt. Man setzt dem Schmelzgemisch etwas K_2CO_3 zu, da der Schmelzpunkt des Gemisches bedeutend niedriger ist als der der reinen Komponenten. Der Schmelzkuchen wird mit H_2O ausgelaugt, wobei Na_2SO_4 in Lösung geht und das SO_4^{2-} -Anion in dieser Lösung nachgewiesen werden kann.

Einzelnachweise der Anionen können der Tabelle entnommen werden. Einige Anionen können direkt aus der Ursubstanz nachgewiesen werden, hierzu gehören: F^- , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , S^{2-} , SiO_2 und CH_3COO^- . Zunächst soll auf den Nachweis des F^- -Ions und des SiO_2 näher eingegangen werden, da sich diese Nachweise ergänzen. Das F^- -Ion wird aus der Ursubstanz mit der Wassertropfenprobe nachgewiesen. Folgende Reaktionen liegen diesem Nachweis zugrunde:



In einen Bleitiegel, der mit einem durchbohrten Deckel verschlossen wird, gibt man eine Probe der Ursubstanz, dazu SiO_2 und konzentrierte H_2SO_4 , verschließt mit dem Deckel, dessen Loch man mit einem feuchten Stück schwarzem Papier abgedeckt hat. Aus vorhandenen Fluoriden wird zunächst durch die Schwefelsäure Fluorwasserstoff freigesetzt, der sich nach Gleichung 1 umsetzt. Das leichtflüchtige Siliciumtetrafluorid steigt auf und reagiert mit dem Wasser des schwarzen Papiers zu weißem SiO_2 . Umgekehrt kann man natürlich auch SiO_2 mit CaF_2 nachweisen, was leicht einzusehen ist. Da bei einer Analyse mit der Anwesenheit von F^- und SiO_2 zu rechnen ist, wird zunächst der Nachweis ohne Zusatz von CaF_2 und SiO_2 ausgeführt. Fällt die Probe positiv aus, ist in der Substanz sowohl F^- als auch SiO_2 vorhanden;

ist der Nachweis negativ, so kann F^- oder SiO_2 vorliegen, worauf man nun durch Zusatz von SiO_2 bzw. CaF_2 prüft. CaF_2 darf nur wenig zugesetzt werden, da ein Überschuß an CaF_2 einen Überschuß an HF bedingt, der folgende Reaktion eingeht:



$[\text{SiF}_6]^{2-}$ wird nicht hydrolysiert, es bildet sich trotz Anwesenheit von SiO_2 kein weißer Fleck auf dem schwarzen Papier. Hier liegt ein häufiger Fehler des SiO_2 -Nachweises. Zum anderen kann ein weißer Fleck auch vorgetäuscht werden durch eine Reihe von leicht sublimierbaren Substanzen, wie etwa As_2O_3 . Durch diese Verbindungen entsteht lediglich ein weißer Beschlag, während SiO_2 einen körnigen Niederschlag bildet, der in konz. HCl beständig ist. Borat setzt sich leichter als SiO_2 mit HF um und stört daher den Silicat-Nachweis. Lösliches Silicat, z. B. Na_2SiO_3 , wird durch Abrauchen mit konz. HCl in SiO_2 übergeführt und in dieser Form nachgewiesen.

Borat wird mit Methylalkohol und konz. H_2SO_4 zum Borsäuremethylester umgesetzt, der leicht flüchtig ist und mit leuchtend grüner Flamme verbrennt. Auch wenig Borat vermag so die Flamme über einen beachtlichen Zeitraum hinweg grün zu färben. Cu -Halogenide, die ebenfalls die Flamme grün färben, vermögen dies nur für kurze Zeit.

Phosphat wird nach der H_2S -Fällung in stark HCl -saurer Lösung mit ZrOCl_2 als $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ nachgewiesen. Auch bei anderen Nachweisreaktionen des PO_4^{3-} -Ions ist es empfehlenswert, die H_2S -Gruppe zunächst abzutrennen, da Arsen analoge Reaktionen eingeht und so einen positiven Nachweis vortäuscht.

Aus Sulfiden wird mit Salzsäure H_2S freigesetzt und mit Bleiacetat-Papier als PbS

Anion	Sodauszug	Soda-Pottasche-Aufschluß	Ursubstanz	Reagens	Nachweis als	Störung	Umgehung der Störung	spezielles Reagens
Chlorid Cl ⁻	×			HNO ₃ + AgNO ₃	AgCl ↓ weiß; löslich in (NH ₄) ₂ CO ₃ -Lsg.			×
Bromid Br ⁻	×			HNO ₃ + AgNO ₃	AgBr ↓ leicht gelb; löslich in NH ₄ OH		+ Chlorwasser + CHCl ₃ → CHCl ₃ -Phase: gelb-braun	
Jodid J ⁻	×			HNO ₃ + AgNO ₃	AgJ ↓ gelb; in NH ₄ OH nicht löslich		+ Bromwasser + CHCl ₃ → CHCl ₃ -Phase: violett	×
Carbonat CO ₃ ²⁻			×	verd. Säure; CO ₂ auffangen in Ba(OH) ₂	BaCO ₃ ↓ weiß			
Sulfat SO ₄ ²⁻	×	×		HCl + BaCl ₂	BaSO ₄ ↓ weiß			×
Sulfid S ²⁻			×	HCl; Pb-Acetat	PbS ↓ schwarz			×
Sulfit SO ₃ ²⁻	×		×	KHSO ₄ verreiben	Geruch: SO ₂ ↑	S ₂ O ₃ ²⁻	Neutralisieren + Formaldehyd + Phenolphthalein	
Thiosulfat S ₂ O ₃ ²⁻	×			HCl	Lsg. trübt sich → S ↓ Geruch nach SO ₂ ↑			×
Fluorid F ⁻			×	SiO ₂ + H ₂ SO ₄	SiO ₂ , weiß, körnig	s. diesen Artikel		×
Silicat SiO ₃ ²⁻ SiO ₂			×	CaF ₂ + H ₂ SO ₄	SiO ₂ , weiß, körnig	s. diesen Artikel		
Nitrat NO ₃ ⁻	×			CH ₃ COOH + Zn-Staub + Lunges Reagens	Rotfärbung	s. diesen Artikel		×
Nitrit NO ₂ ⁻	×			CH ₃ COOH + Lunges Reagens	Rotfärbung	s. diesen Artikel		×
Phosphat PO ₄ ³⁻			×	HCl + ZrOCl ₂	Zr ₃ (PO ₄) ₄ ↓ weiß, gallertartig	Arsen	Nachweis nach der H ₂ S-Fällung	
Acetat CH ₃ COO ⁻			×	KHSO ₄ , verreiben	Geruch: Essigsäure ↑	SO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃ + As ₂ O ₃ → Kakodyloxid	
Oxalat C ₂ O ₄ ²⁻	×			CH ₃ COOH + CaCl ₂	CaC ₂ O ₄ ↓ weiß			
Borat BO ₃ ³⁻			×	CH ₃ OH + H ₂ SO ₄	B(OCH ₃) ₃ ↑ grüne Flammenfärbung	s. diesen Artikel		

(schwarz) nachgewiesen. Man kann sich durch Zusatz von Zinkperlen den Nachweis erleichtern. Der aus HCl und Zink gebildete Wasserstoff reißt das entstehende H₂S-Gas mit, so daß es schnell zum Pb-Acetat-Papier gelangt und reagieren kann. Diese Methode bietet darüber hinaus den Vorteil, daß auch aus schwerlöslichen Sulfiden auf diesem Wege H₂S freigesetzt wird und nachgewiesen werden kann.

Nitrat und Nitrit werden mit *Lunges*-Reagens*) nachgewiesen. Dieses Reagens reagiert nur mit Nitrit. Aus diesem Grunde muß Nitrat vor dem Nachweis mit Zinkstaub zu Nitrit reduziert werden. Der Nachweis von Nitrit neben Nitrat bietet von daher keine Schwierigkeit. Im umgekehrten Falle muß Nitrit vorher entfernt werden. Hierzu eignet sich gut die Umsetzung mit Amidosulfonsäure:



Zum Abschluß seien einige Bemerkungen in eigener Sache gestattet. Leser mit analytischer Erfahrung werden schon gemerkt haben, daß gerade in dieser letzten Folge eine Reihe von Hinweisen, speziell auf Störungsmöglichkeiten der Nachweisreaktionen, fehlen. Hierzu folgendes:

1. Die Artikelreihe war für Anfänger bestimmt.
2. Behandelt werden sollte die einfachste Form des Schultrennungsganges.
3. Es lag nicht in der Absicht des Verfassers, eine Arbeitsanleitung zu erstellen.

Es sollten mit der Artikelreihe einige Probleme des Trennungsganges aufgegriffen und wenn möglich in einem größeren Zusammenhang behandelt werden. Diese letzte Folge ist unter zwei Voraussetzungen zu lesen: Die Analyse umfaßt nur die in der Tabelle aufgeführten Anionen; von den drei genannten Halogenen ist nur je-

weils eines in der Analyse vorhanden. Zu einer umfassenderen Information wird auf die in der Februar-Beilage 1968 zusammengestellte Literatur verwiesen.

Jene Leser, die auch an theoretischen Problemen der Analytik interessiert sind, seien auf das 1967 erschienene *Anorganikum* aufmerksam gemacht. Zur Tabelle ist noch folgendes zu sagen. Befindet sich ein Kreuz in der letzten Spalte (spezielle Reagentien) eines Anions, heißt das, daß für dieses Anion ein organisches Reagens vorhanden ist. Näheres erfährt man in dem von der Firma *E. Merck AG* erhältlichem Büchlein *Organische Reagentien für die organische Analyse*.

Der Bitte um Stellungnahme und Tips aus dem Leserkreis sind einige Leser nachgekommen. Hier einige Anregungen von Lesern:

Herr *J. Martens*, Darmstadt, macht darauf aufmerksam, daß Zink schon bei einem pH-Wert von 5 mit H₂S als ZnS ausfällt. Darauf ist zu achten, wenn man die CdS-Fällung durch Erhöhung des pH-Wertes der Lösung beschleunigen will.

Herr *W. W. Krapp*, Frankfurt, stellt folgende Vorschläge zur Diskussion:

1. Der Rückstand des Sodaauszuges sollte neben der Ursubstanz zum Kationentrennungsgang mitverwendet werden.
2. Statt zu prüfen, ob die Anwendung von Königswasser notwendig ist, sollte man stets eine diskrete Menge H₂O₂ zur Salzsäure zusetzen, mit der man die Ursubstanz in Lösung bringen will. HgS und As₂O₃₍₅₎ werden gelöst, der Überschuß an H₂O₂ wird verkocht.

P. Faerber

*) *Lunges*-Reagens ist eine Lösung aus Sulfanilsäure und α -Naphthylamin. Sulfanilsäure wird in saurer Lösung durch NO₂⁻ diazotiert und kuppelt mit α -Naphthylamin zu einem roten Azofarbstoff.