

⁴ NEU, R.: Naturwissenschaften **44**, 181 (1957). — ⁵ NEU, R.: diese Z. **176**, 343 (1960). — ⁶ NEU, R.: Mikrochim. Acta (Wien) **1961**, 32. — ⁷ PEŠKOVA, V. M., V. M. BOŠKOVA u. E. K. ASTACHOVA: Ž. anal. Chim. **16**, 596 (1961); vgl. diese Z. **193**, 202 (1963). — ⁸ SCHRAUZER, G. N.: Chem. Ber. **95**, 1438 (1962). — ⁹ SPICER, G. S., u. J. D. H. STRICKLAND: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 231 (1958); vgl. diese Z. **166**, 138 (1959). — ¹⁰ SPICER, G. S., u. J. D. H. STRICKLAND: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 523 (1958); vgl. diese Z. **166**, 139 (1959).

Prof. Dr. F. UMLAND, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster,
44 Münster i. Westf., Hindenburgplatz 55

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
Saarbrücken

Analytik im Eisessig-System (I)

Möglichkeiten der qualitativen Schnellanalyse

Von

HORST-DIETRICH HARDT und MANFRED ECKLE

(Eingegangen am 4. April 1963)

(1) Allgemeines

(10) Der Gedanke, qualitativ-analytische Nachweisreaktionen mit Eisessig als Lösungsmittel auszuführen, hat sich aus dem Wunsch ergeben, dadurch zugleich ein Bild der präparativen Möglichkeiten in diesem Medium zu erhalten. Inzwischen hat sich gezeigt, daß viele Reaktionen dieses Bereichs so einfach auszuführen und vielfach genügend selektiv sind, daß sie als qualitative Nachweisreaktionen, insbesondere als Ergänzung zu den bekannten Methoden der „Schnellanalyse ohne Trennungsgang“ nach CHARLOT³ vorgeschlagen werden können.

(11) Was einer solchen Analytik im nichtwäßrigen Medium Essigsäure entgegenzustehen scheint, sind vor allem die folgenden Faktoren:

die oftmals geringe Löslichkeit der reinen Schwermetallacetate (z. B. Fe^{3+} : etwa $1,4 \cdot 10^{-2}$ Mol Fe/l),

die Tendenz, besonders der höherwertigen Schwermetallionen, im Eisessigsystem zu schwer löslichen Mehrkernkomplexen zu aggregieren (z. B. Cr, Al, Th, Fe, Sn, Ni),

die meist sehr ausgeprägte Neigung von Eisessig-Acetatlösungen zur Übersättigung, welche auf Zusatz von Fällungsmitteln, spontan aufgehoben werden kann und dann zur Bildung eines gemischten Bodenkörpers führt (z. B. 2023),

die vollständige Mischbarkeit der wasserfreien Essigsäure mit anderen nichtwäßrigen und wasserähnlichen Lösungsmitteln, so daß sich kaum eine Möglichkeit der Solvent-Extraktion bietet.

(12) Diese Nachteile werden jedoch gemildert oder aufgehoben durch die Erfahrung, daß im Eisessigsystem viele Farbreaktionen und Trennungen anders verlaufen als im wäßrigen System und daß sie oftmals in einer anderen Weise selektiv sein können. Die relativ geringe Konzentration an Schwermetallionen muß für qualitative Zwecke kein Hindernis sein, solange die Nachweisreaktion empfindlicher ist, als es der molaren Löslichkeit der gesuchten Komponente entspricht.

(13) Den im folgenden mitgeteilten Ergebnissen seien einige Begriffsbestimmungen vorangestellt:

(131) Der Begriff „Eisessigsystem“ bzw. „Eisessiglösung“ soll im Rahmen dieser Arbeit einschließen:

reine, wasserfreie Essigsäure,

Essigsäure mit einem Wassergehalt bis 2%,

Essigsäure mit beigemischtem Essigsäureanhydrid bis zu einem Gehalt von maximal 10%.

(132) Soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, sind unter „Lösungen“ im folgenden grundsätzlich solche im Eisessigsystem nach (131) zu verstehen. Dies gilt auch für die verwendeten organischen Reagentien.

(133) Von „neutralen“ Lösungen im Eisessigsystem wird gesprochen, wenn die Gesamtkonzentration an freien Acetationen etwa dem Wert $10^{-6,3}$ Mol/l entspricht*.

(134) „Saure Lösungen“ haben eine geringere Acetatkonzentration, was bei Verwendung der Beziehung

$$pA = -\log c_{\text{Anion}}$$

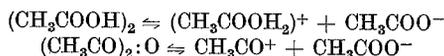
einem „ pA -Wert**“ oberhalb 6,3 entspricht.

(135) „Basische“ Lösungen im Eisessigsystem sind (bei pA -Werten unter 6,3) reicher an freien Acetationen. Es wirken besonders die löslichen Acetate als Protonen- bzw. Acetylacceptoren oder „Acetatdonatoren“ und damit als Basenanaloge.

(136) Als Säureanaloge sind hingegen anzusehen: Lösliche oder stark solvolysierende Säure- oder Metallhalogenide (z.B. CH_3COCl , BeCl_2 , AlCl_3 usw.) und freie Säuren in ihrer Eigenschaft als Protonen- bzw. Acetylacceptoren und damit quasi als „Acetatacceptoren“.

* Abgeleitet aus dem von KOLTHOFF u. WILLMAN⁹ gemessenen Ionenprodukt $L = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

** Dieser, dem p_{OH} -Wert des wäßrigen Systems analoge Begriff erscheint praktischer als etwa die Verwendung der Protonenaktivität als Maßstab der Acidität, weil Acetationen dem System der reinen Essigsäure und des Essigsäureanhydrids gemeinsam sind.



(2) Einzelreaktionen von Kationen in Eisessig*(20) Ionen der erweiterten Chloridgruppe*

Außer den im wäßrigen System schwerlöslichen Chloriden erweisen sich in wasserfreier Essigsäure bzw. Essigsäureanhydrid zusätzlich die Chloride von Kupfer, Nickel und Cadmium als schwerlöslich, was sich unter anderem mit der Existenz von Resonanzgittern erklären läßt, die eine Solvatation mit dem schwächeren Dielektrikum nicht mehr zulassen. Man könnte also, im Vergleich zur Analytik im wäßrigen System, hier von einer „erweiterten“ Chloridgruppe sprechen.

Wegen der Schwerlöslichkeit aggregierter Acetate von Aluminium, Zinn und Beryllium werden die Einzelreaktionen dieser Elemente ebenfalls an dieser Stelle besprochen.

Als Fällungsmittel kommen in Frage:

für Chloride: gasförmiger, trockener Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid,

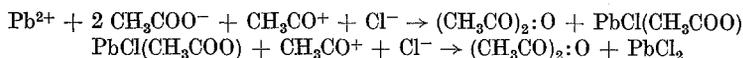
für Bromide: Lösungen von Bromwasserstoff in Eisessig oder Acetylbromid,

für Jodide: Kalt gesättigte Lösungen von Ammoniumjodid (2 bis 4 Tage haltbar) oder in der Hitze zugesetztes Kaliumjodid,

für Thiocyanate: Verwendung von festem Kalium- oder Ammoniumrhodanid, welches zur Reaktion in der Probelösung aufgeköcht wird.

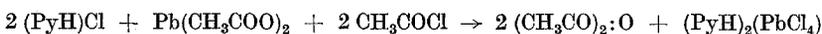
(200) Blei und Silber

(2000) Blei(II)-chlorid entsteht im Eisessigsystem durch Umsatz des gelösten Acetats mit gasförmigem, trockenem Chlorwasserstoff oder einfacher auf Zusatz von Acetylchlorid,

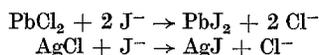


nach konduktometrischen Untersuchungen in zwei Stufen. Es ist, im Gegensatz zu seinem Verhalten im wäßrigen System, auch in der Hitze schwerlöslich.

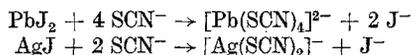
(2001) Bleiacetat bildet mit Pyridiniumchlorid und Acetylchlorid hingegen das in der Kälte schwer, in der Hitze aber gut lösliche Tetrachloroplumbat-(II),



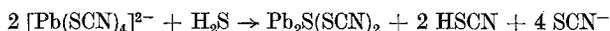
(2002) Blei- und Silberchlorid können nach Erhitzen mit überschüssigem festem Kaliumjodid in Eisessig heterogen in die entsprechenden Jodide umgewandelt werden.



(2003) Diese offenbar kaum amphoteren Jodide werden durch überschüssiges festes Kaliumrhodanid in heißen Lösungen zu Thiocyanato-Metallaten gelöst



(2004) Wird trockener Schwefelwasserstoff* in die Lösung des Thiocyanatoplumbats(II) nach (2003) eingeleitet, so fällt ein roter Niederschlag aus, der wahrscheinlich identisch ist mit dem von KARAOGLANOV u. SAGORTSCHEV⁸ im wäßrigen System beobachteten Bleisulforhodanid, $\text{Pb}_2\text{S}(\text{SCN})_2$.



In völlig jodidfreien Eisessiglösungen kann ein längeres Einleiten des Schwefelwasserstoffs zur Fällung von schwarzem Bleisulfid führen. Enthält die Lösung jedoch noch Jodid aus der Reaktion nach (2003), so bildet sich nur das rote Sulforhodanid, welches dann zum Nachweis von Blei neben Silber herangezogen werden kann.

(2005) Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Aufschlammung von Silberchlorid und Bleichlorid in Eisessig, wird nur das Silberchlorid in schwarzes Sulfid umgewandelt. Geeignet zum Nachweis von Silber neben Blei.

(2006) Auch Dimethylsulfat scheint geeignet zur Maskierung von Bleiionen im Eisessigsystem. Es setzt Bleichlorid infolge Solvolyse zu Bleisulfat oder Bleimethylsulfat um, und auf Zusatz von H_2S -Wasser reagiert nur anwesendes Silberchlorid unter Bildung des schwarzen Silbersulfids auf der Tüpfelplatte.

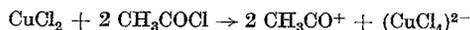
Diese Reaktion ist auch geeignet zum Nachweis anderer Schwermetalle neben Blei (z. B. Cadmium) in Abwesenheit einer dritten Komponente.

(201) Kupfer

(2010) Kupfer(II)-acetat in Eisessig** zeigt auf Zusatz von Kaliumacetat zunächst eine Löslichkeitsdepression, dann jedoch eine deutliche Amphoterie unter Bildung der tiefblauen Lösung von Acetato-cuprat(II)



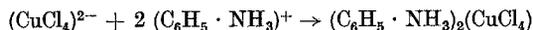
(2011) Chloridionen fällen aus Kupfer(II)-lösungen zunächst das solvatfreie, senfgelbe Kupfer(II)-chlorid⁵. Diese Fällung ist im allgemeinen zu 97⁰/₀ vollständig. Die im gelben Filtrat verbleibenden Kupferionen liegen bereits als Tetrachlorocuprat(II) vor.



* Aus der Pyrolyse von Paraffinschwefel-Mischungen.

** Frisch bereitete Lösungen mit mehr als $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Cu/l müssen als „übersättigt“ gelten.

(2012) In Anwesenheit der Chloride organischer Stickstoffbasen (z. B. Pyridin, Chinolin, Anilin und Derivate) bilden sich die entsprechenden, in der Kälte schwerlöslichen Salze des Chlorocuprats(II) als meist hellgelbe Niederschläge.



(2013) Der Zusatz von Kaliumacetat zu stark sauren Chlorocupratlösungen bewirkt, neben der Fällung des überschüssigen Kaliums als Kaliumchlorid, die Bildung des roten Kaliumtrichlorocuprats(II), $\text{K}(\text{CuCl}_3)$, welches auch als Oberflächenverbindung auf dem KCl-Bodenkörper haften kann.

Ähnlich verläuft die heterogene Umsetzung von aufgeschlammtem Kupfer(II)-chlorid mit Kaliumchlorid in saurer Lösung.



(2014) Mit Acetyl bromid oder Bromwasserstoff in Eisessig fällt schwarzes Kupfer(II)-bromid*, unter teilweiser Bildung eines grünen Filtrats von Bromocuprat(II). Jodide liefern, wie im wäßrigen System, unmittelbar Kupfer(I)-jodid neben elementarem Jod. Lösliche Rhodanide erzeugen zunächst schwarzes Kupfer(II)-rhodanid, neben der roten Lösung von Rhodanocuprat(II), jedoch beobachtet man in der Hitze einen Zerfall zum Kupfer(I)-rhodanid.

Auch die übrigen Kupfer(II)-halogenide können in der Hitze zu den farblosen Kupfer(II)-halogeniden abgebaut werden, insbesondere in Anwesenheit von mehr als 50 Vol.-% Essigsäureanhydrid.

(2015) Eine saure Lösung des Tetrabromocuprats(II) kann in der Kälte Kupfer(II)-bromid aufnehmen und damit Tribromocuprat(II) als viscose, rotviolette Flüssigkeit bilden. Diese entsteht auch nach HBr-Verlust und gleichzeitiger Oxydation aus Eisessiglösungen der Bromocupfer(I)-Wasserstoffsäure, $\text{H}(\text{CuBr}_2)$.

Beim Erhitzen der rotvioletten Lösung beobachtet man den reversiblen Farbumschlag nach Grün und das gleichzeitige Auftreten des schwarzen Bodenkörpers von CuBr_2 , in Umkehrung der Bildungsgleichung



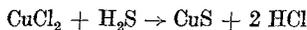
Wird versucht, die rotviolette, viscose Lösung mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid zu verdünnen, so dissoziiert das Tribromocuprat(II) ebenfalls zu CuBr_2 und $(\text{CuBr}_4)^{2-}$.

(2016) Mit Pyridin wird Kupfer(II)-chlorid zum grünen Kupfer(II)-Pyridinkomplex gelöst, der von Essigsäure zugunsten des Eisessig-

* $pDa \approx 2,8$ bei Ausführung in Lösung, jedoch weit empfindlicher auf der Tüpfelplatte mit fester Probe (3121).

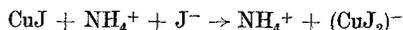
Solvats zerstört und mit überschüssigem Acetylchlorid zum gelben Pyridinium-Tetrachlorocuprat(II), $(\text{PyH})_2(\text{CuCl}_4)$, umgesetzt wird [vgl. (2012)].

(2017) Schwefelwasserstoffgas liefert beim Einleiten in eine Eisessig-Aufschlammung von CuCl_2 heterogen schwarzes Kupfer(II)-sulfid, welches in diesem Lösungsmittel nicht mit Kaliumcyanid maskiert werden kann.



(2018) Durch Reduktion mit nasc. Wasserstoff (Magnesiumspäne) werden gelöste Kupfer(II)-salze als elementares Kupfer gefällt. Die frische Fällung kann mit Acetylchlorid zum Chlorocuprat(I) gelöst werden.

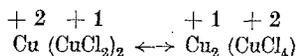
Ein Jodocuprat(I) ist ebenfalls zugänglich durch Einwirkung von überschüssigem Jodid auf Kupfer(I)-jodid.



Aus einer solchen Lösung fällt mit H_2S -Gas kein Sulfid aus.

(2019) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cu^{2+} und Cu^+ -Ionen [vgl. (2014)] kann es zur Bildung eines schwarzen Bodenkörpers kommen, der möglicherweise aus valenzgemischten Kupfer(I, II)-halogeniden besteht. So beobachtet man röntgenographisch identische schwarze Bodenkörper beim Verreiben von Kupfer(II)-acetat mit reinem Acetylchlorid, beim Eintropfen von Kupfer(II)-acetatlösung in stark saure Lösungen, die bereits Kupfer(I)-halogenide und die entsprechenden Halogenocuprate(I) enthalten, und schließlich beim Stehen von CuCl -Fällungen an der Luft oder nach dem längeren Kochen von CuCl_2 in Eisessig, wenn die Bedingungen der teilweisen Reduktion nach (2014) gegeben waren.

Die dunkle Färbung dieser zumeist als Oberflächenverbindung auf CuCl , CuBr usw. vorliegenden valenzgemischten Komponente könnte sich aus einer Resonanz nach



erklären.

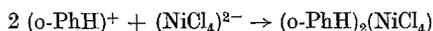
(202) Nickel

(2020) Nickelacetat bildet in wasserfreier Essigsäure keine auf die Dauer stabilen Lösungen, sondern aggregiert nach Entzug der letzten Wasserreste zu einem hellgrünen Gel, welches nach vollständiger Desolvatisierung der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ziemlich gut entspricht. Die gelbliche Farbe des Filtrats deutet auf die Anwesenheit von Acetatonnicolat.

(2021) Die bei der Solvolyse von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ in Essigsäureanhydrid nach SPÄTH¹¹ entstehende dunkelgrüne Lösung ist auch nach

stundenlangem Kochen am Rückfluß nicht frei von Nitrat, und in diesem Sinne nicht als eigentliche Nickelacetatlösung anzusehen.

(2022) Dennoch kann Nickel aus Lösungen nach (2021) und (2022) mit Acetylchlorid nahezu quantitativ gefällt werden als gelbes, wasserfreies Nickel(II)-chlorid. Das Filtrat enthält etwa 3% Ni²⁺ in Form von Tetrachloronickelationen. Organische Stickstoffbasen liefern damit in saurer Lösung Fällungen der entsprechenden Oniumsalse, z. B.:



(2023) Übersättigte Lösungen mit Nickelionen in Eisessig, wie sie beispielsweise beim Kochen von Nickelacetathydraten mit Eisessig-Essigsäureanhydrid erhalten werden, beginnen stets kurze Zeit nach dem Abkühlen das unter (2020) beschriebene hellgrüne Gel von Nickelacetat zu bilden.

Dies geschieht jedoch auch spontan bei Zugabe eines für Ni²⁺ wirksamen Fällungsmittels, z. B. Ameisensäure. Es wird dann nicht reines Nickelformiat, sondern ein hellgrünes Gel, das maximal 20% Formiat enthält und im übrigen aus Nickelacetat besteht, gebildet.

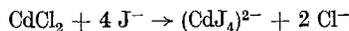
(2024) Diacetyldioxim reagiert in basischer Lösung mit Nickelionen zu dem auch im wäßrigen System bekannten roten Chelat. Diese Reaktion wird, im Gegensatz zum wäßrigen System, von Fe²⁺ nicht gestört.

(203) Cadmium

(2030) Die Späthsche Methode¹¹ der Solvolyse von Cadmiumnitrat-Hydrat in Essigsäureanhydrid stellt wohl die einfachste Möglichkeit dar, bequem zum reinen Cadmiumacetat und dessen Eisessiglösung zu gelangen. Die molare Löslichkeit liegt bei 1,46 Mol Cd/l.

(2031) Aus solchen Lösungen fallen Acetylchlorid, Chlorwasserstoffgas und andere lösliche Chloride spontan das schwerlösliche Cadmiumchlorid praktisch quantitativ aus.

(2032) Cadmiumchlorid kann durch Aufkochen mit Eisessig und überschüssigem Kaliumjodid (bzw. NH₄J) leicht zum Tetrajodocadmiat gelöst werden.



Dieser Komplex ist in Eisessig offenbar so wenig dissoziiert, daß man mit Schwefelwasserstoff kein Cadmiumsulfid erhält.

(2033) Im Gegensatz zu CuCl₂ und NiCl₂ wird solvatfreies Cadmiumchlorid beim Digerieren mit Pyridin kaum gelöst.

(2034) Schwefelwasserstoffgas wirkt auf eine Aufschlammung von Cadmiumchlorid in wasserfreier Essigsäure nicht ein, im Gegensatz zum Kupfer(II)-chlorid. Somit kann Cadmium neben Kupfer und Zinn(IV) durch Einwirkung von H₂S nachgewiesen werden, indem man den

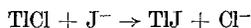
Bodenkörper aus CuS , CdCl_2 und gegebenenfalls $(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)$ (vgl. (2051) mit Wasser extrahiert und das Cadmium im Filtrat als CdS ausfällt.

(2035) Nahezu wasserfreie Ameisensäure ist geeignet, Cadmium als Cadmiumformiat auszufällen.

(204) Thallium

(2040) Thallium(I)-chlorid ist wie im wäßrigen System in Eisessig schwerlöslich, auch in der Hitze in Pyridin.

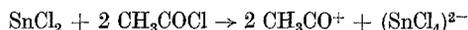
(2041) Es läßt sich heterogen durch Aufkochen mit überschüssigem festen Kaliumjodid in das gelbe Thallium(I)-jodid überführen



(2042) Die Oxydation mit Kaliumbromat verläuft im neutralen Gebiet nicht quantitativ.

(205) Zinn

(2050) Wasserfreies Zinn(II)-chlorid und Zinntetrachlorid bilden mit Acetylchlorid in Eisessig die entsprechenden Chlorostannate.

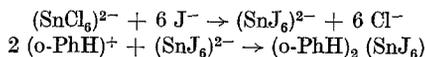


Ein noch nicht zu stark gealtertes Zinndioxid-Hydrat kann durch Einwirkung von Acetylchlorid ebenfalls als Hexachlorostannat(IV) in Lösung gebracht werden. Zinndioxid ist unlöslich.

(2051) Die Hexachlorostannate(IV) der schweren Alkalien und des Ammoniums sind, ebenso wie im wäßrigen System, schwerlöslich in Eisessig. Ammoniumhexachlorostannat(IV) ist so schwerlöslich, daß man Zinn in dieser Form, zusammen mit den schwerlöslichen Chloriden (CuCl_2 , CdCl_2 , NiCl_2 usw.) ausfällen und von anderen Schwermetallen trennen kann.

(2052) Bei Abwesenheit von Kalium- und Ammoniumionen findet sich Zinn(IV) im Filtrat der Chloridfällung nach (312) und kann hier mit zahlreichen organischen Stickstoffbasen in saurer Lösung ausgefällt werden.

Mit überschüssigen Jodidionen bilden sich Hexajodostannate(IV), wovon das ortho-Phenanthroliniumsalz als roter Bodenkörper ausfällt. (Geeignet zum Nachweis von $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq.}$ neben $\text{AlO}(\text{OH})$.)



(2053) Zinn(IV)-chlorid und dergleichen unterliegt im neutralen Gebiet der Solvolyse, analog zur Hydrolyse im wäßrigen System. Eriochromazurol S* bildet mit dem dabei entstehenden hochaggregierten

* Sulfodichlorohydroxy-dimethylfuchson-dicarbonensäure.

Festkörper von wahrscheinlich höher-basischen Zinnacetaten einen tiefblauen Farblack, wenn durch Eindampfen oder Zusatz von Kaliumacetat der Hexachlorokomplex zerstört worden ist.

Man taucht einen dünnen Glasstab in die Eisessiglösung oder Aufschlammung der Probe, die zuvor mit Chromazurol-S versetzt worden ist, und trocknet den anhängenden Tropfen der über Flamme des Mikrobrenners scharf ein.

Der tiefblaue Farblack wird gegebenenfalls nach 1–2 maliger Wiederholung sehr deutlich sichtbar. Er ist in Eisessig mit roter Farbe löslich.

Blindprobe. Die Chromazurol-Lösung liefert ohne einen der Farblackbildner nur einen roten Eindampfrückstand.

Störungen. Chrom, Aluminium, gegebenenfalls auch Fe^{3+} und Mn^{2+} .

(2054) Zinn(IV) und (ZinnII) werden durch naszierenden Wasserstoff (Mg-Späne) zum metallischen Zinn reduziert. Dieses kann im frisch gefällten Zustand mit Acetylchlorid wieder in Lösung gebracht werden [vgl. (2018)].

(2055) Auch Ammoniumsalze des Tetrahalogenostannats(II) sind im allgemeinen schwerlöslich, z. B. $(\text{PyH})_2(\text{SnCl}_4)$. Sie bilden sich auf Zusatz der Stickstoffbase zur sauren, acetylhalogenidhaltigen Zinn(II)-Lösung.

Beim Pyridinium-Tetraiodostannat(II) beobachtet man einen reversiblen Farbumschlag von Tiefrot nach Hellgelb beim Erhitzen der Aufschlammung in Eisessig.

(206) Aluminium

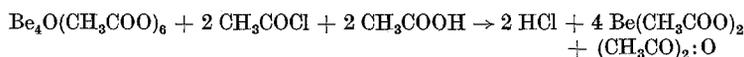
(2060) Aluminium muß gegebenenfalls insofern zur Chloridgruppe gerechnet werden, als es leicht hochaggregierte, mehrkernige Acetate, etwa des Typs $[\text{Al}_6\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}]_x$ bildet, die beim Extraktionsversuch mit Acetylchlorid-Eisessiglösung nur unvollständig angegriffen werden.

(2061) In reinem Acetylchlorid oder hochkonzentrierten Eisessiglösungen davon unterbleibt die Solvolyse des Chloroaluminats. Kupfer(II)-acetatlösung erzeugt damit in der Hitze einen gelblichen Niederschlag von möglicherweise Kupfer(I)-tetrachloroaluminat.

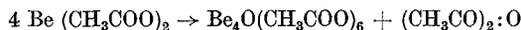
(2062) In Abwesenheit der in (2053) genannten störenden Metallionen kann Aluminium leicht als blauer Farblack mit Eriochromazurol S nachgewiesen werden. Dies gelingt auch auf der Tüpfelplatte nach längerem Stehen oder vorsichtigem Abdampfen der Lösung.

(207) Beryllium

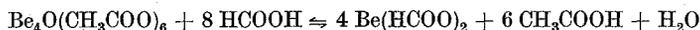
(2070) Auch Beryllium kann gegebenenfalls im Rückstand der in Eisessig schwerlöslichen Chloride verbleiben oder aus einer acetylchloridhaltigen Lösung in der Hitze niedergeschlagen werden, wenn die nach BESSON u. HARDT¹ beschriebenen Bedingungen der Bildung von Beryllium-Neutralacetat, $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, erfüllt sind.



(2071) Vom basischen Aluminiumacetat läßt sich Beryllium jedoch zum großen Teil trennen durch Extraktion mit Chloroform, nach dem das Berylliumacetat durch kurzes Erhitzen (z. B. 1 min 180°C) in Berylliumoxidacetat, $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, umgewandelt worden ist.



Aus dem Chloroformextrakt kann Beryllium mit wasserfreier Ameisensäure in der Wärme (nicht quantitativ) als Formiat gefällt werden.



(208) Quecksilber(I)

(2080) Quecksilber(I)-ionen werden von Acetylchlorid als Kalomel gefällt. Ebenso bildet Bromwasserstoffsäure farbloses Quecksilber(I)-bromid, und es gelingt mit Jodionen, das in der Kälte gelbe, in der Hitze rote Quecksilber(I)-jodid zu erhalten.

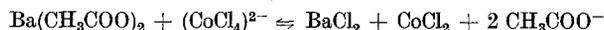
(2081) Durch Erhitzen mit Kaliumbromat können die in Eisessig aufgeschlemmten Quecksilber(I)-halogenide oxydiert und als Halogenomercurate(II) in Lösung gebracht werden.

(2082) Zinn(II), d. h. $(\text{SnCl}_4)^{2-}$ in saurer Lösung, ist nicht in der Lage, Kalomel zum metallischen Quecksilber zu reduzieren. Dies geschieht erst auf Zusatz eines Tropfens Wasser zum Probetropfen auf der Tüpfelplatte [vgl. (3131)].

(209) Alkalien und Erdalkalien

(2090) Auf Zusatz von Acetylchlorid in etwa 2 molarer Eisessiglösung werden Na^+ , K^+ , Ba^{2+} und (Sr^{2+}) unvollständig als wasserfreie Chloride ausgefällt.

(2091) Die Fällung der Alkali- und Erdalkalichloride (mit Ausnahme von Mg^{2+} und Li^+) kann gegebenenfalls quantitativ werden, wenn die Lösung mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückfluß gekocht wird. Jedoch werden anwesende Schwermetalle dann vielfach adsorbiert, auch wenn sie für sich allein gut lösliche Chlorometallate bilden würden.



(2092) Bei Anwesenheit von Kaliumionen während der Fällung von Kupfer(II) mit Acetylchlorid wird nach (2113), neben Kaliumchlorid, auch Kaliumtrichlorocuprat(II) gebildet.

(2093) Zum qualitativen Nachweis von Ca, Sr, Ba und Mg eignen sich im Eisessigsystem Rhodizonsäure (aus Tetrahydroxybenzochinon-1,4 + Br_2) Tetrahydroxybenzochinon-1,4 und Alizarin-S (vgl. (230) bis (234)].

(21) Ionen der Chlorometallat-Gruppe B₁

(210) Wenn man die scharf getrockneten Chloride der Metalle nach (310) einer Extraktion mit 50 Vol-% Acetylchlorid in Eisessig unterwirft, (15 min, am Rückfluß) enthält der Extrakt die in (3130) und (3140) aufgeführten Chlorometallate (Gruppe B₁ und B₂).

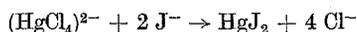
Hieraus lassen sich mit naszierenden Wasserstoff (Mg-Späne) die Elemente Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut ausfällen (Gruppe B₁).

Durch Aufkochen dieser Fällung mit überschüssigem Kaliumbromat werden die Metalle der Gruppe B₁ wieder gelöst und liegen dann als Halogenometallate vor.

(211) Quecksilber(II)

(2110) Quecksilber(II)-salze sind im Eisessigsystem, zumindest in der Hitze, im allgemeinen gut löslich. Die Solvolyse des Nitrats in Essigsäureanhydrid verläuft unvollständig.

(2111) Aus der sauren Lösung des Chloromercurats(II) fällt auf Zusatz von Jodid zunächst das Quecksilber(II)-jodid aus,



und zwar in der Kälte in seiner roten, in der Hitze, unterhalb 118°C jedoch bereits in der gelben Modifikation ($T_{\text{U, HgJ}_2} = 127^\circ$). Es ist mit überschüssigem Jodid leicht löslich zum Tetrajodomercurat(II).

(2112) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die acetylchloridsaure Lösung von Hg²⁺ fällt ein gelber Niederschlag eines Quecksilbersulfchlorids. Wird dieser mit reinem Acetylchlorid aufgeschlämmt und erhitzt, so entsteht ein mit Elementarschwefel verunreinigter Bodenkörper von Calomel.

(2113) Tetrachloromercurat(II) bildet mit Thioacetamid in saurer Lösung in der Kälte einen weißen Niederschlag von noch unbekannter Zusammensetzung. Dieser löst sich in der Hitze. Es wird jedoch kein Sulfid gebildet. Erst beim Aufkochen einer wäßrigen Aufschlämmung des Niederschlags entsteht schwarzes HgS.

(2114) In Anwesenheit von überschüssigem Rhodanid reagieren Chloromercurat und Chlorocobaltat zum blauen Niederschlag von Quecksilber-tettrahodanocobaltat.



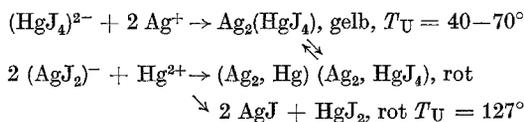
In Abwesenheit von Hg²⁺ resultiert lediglich die bekannte blaue Lösung des Rhodanocobaltats(II).

(2115) Wird die Lösung des Chloromercurats(II) zur Trockne eingedunstet und mit einer Eisessiglösung von Methylenblau (Zinksalz) auf der Tüpfelplatte versetzt, so bildet sich spontan das von CHALKLEY²

bereits im wäßrigen System gefundene rotviolette Doppelsalz des Methylenblau mit HgCl_2 . Die Reaktion wird durch Oxydationsmittel gestört.

(2116) Tetrajodomercurat(II) kann mit Silberionen den bekannten thermochromen Niederschlag von $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$ liefern (kalt: gelb, heiß: rot $T_U = 40-70^\circ\text{C}$).

Wird hingegen zuerst das Jodoargentat, $(\text{AgJ}_2)^-$, vorgelegt, wie es sich durch Aufkochen von AgJ mit überschüssigem festem Ammoniumjodid in Eisessig bildet, und dann mit Quecksilber(II)-acetatlösung versetzt, so tritt eine rote Fällung auf. Je nach den Versuchsbedingungen kann dabei AgJ und rotes HgJ_2 nebeneinander auftreten, oder es wird die bei Zimmertemperatur metastabile rote Modifikation, $(\text{Ag}_2, \text{Hg}) (\text{Ag}_2, \text{HgJ}_4)$ beobachtet, die sich gegebenenfalls in die gelbe Form zurückbildet.



(212) Arsen

(2120) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung von Arsenat(V) fällt gelbes Arsensulfid aus. Auf der Tüpfelplatte kann Arsen, in Abwesenheit anderer Schwermetalle, die beständige tiefgefärbte Sulfide bilden, mit einem Körnchen Natriumsulfid oder Bariumsulfid nachgewiesen werden.

(2121) Das in oxydierter saurer Lösung wahrscheinlich als Chloroarsenat(V) vorliegende Arsen reagiert zunächst im Eisessigsystem nicht mit Silberionen, sondern bildet erst auf Zusatz eines Tropfens Wasser auf der Tüpfelplatte das braune Silberarsenat(V).

(2122) Auch Arsen(III) scheint im Eisessigsystem mit überschüssigem Kaliumjodid ein orange-rotes Tetrajodoarsenat(III) bilden zu können.

(213) Antimon

(2130) Festes Antimon(III)-chlorid färbt sich, mit festem Kaliumjodid vermischt, rot infolge Bildung von Kaliumjodoantimonat(III), welches sich jedoch mit gelber Farbe in Eisessig löst.

(2131) Im Gegensatz zu Arsen und Quecksilber(II) fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Antimonat(V)-Lösung kein Antimonsulfid aus.

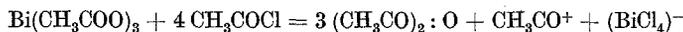
(2132) Jedoch entsteht beim Kochen der sauren Chloroantimonat(V)-Lösung mit festem Bariumsulfid orangerotes Antimonsulfid.

(2133) Mit Thioacetamid bildet $(\text{SbCl}_6)^-$ in der Kälte einen gelben Niederschlag von noch nicht untersuchter Zusammensetzung.

(2134) Der bekannte Nachweis von Antimon(V) als Hexachloroantimonat des Rhodamin B gelingt nicht im Eisessigsystem. Er wird daher zweckmäßig im halbwäßrigen Medium ausgeführt (vgl. (3134)].

(214) *Wismut*

(2140) Das durch Solvolyse von Wismutnitrat-Hydrat in Essigsäureanhydrid entstehende, relativ schwerlösliche Wismutacetat geht im sauren Gebiet gut in Lösung, mit Acetylchlorid beispielsweise unter Bildung von Tetrachlorobismutat.



(2141) Mit überschüssigem Jodid bildet sich daraus unmittelbar Tetrajodobismutat, welches mit Chloriden organischer Stickstoffbasen, ähnlich dem wäßrigen System, als meist orangeroter oder roter Niederschlag ausgefällt werden kann.

(2145) Ammoniumjodid bildet mit Wismutionen das tiefrote Ammoniumtetrajodobismutat(III), $\text{NH}_4(\text{BiJ}_4)$.

(2146) Zum Nachweis von Wismut neben Hg, As und Sb eignet sich die Fällung als Chinolinium-tetrajodobismutat auf der Tüpfelplatte in der Kälte. Sb^{5+} stört dann nicht.

(22) *Ionen der Chlorometallatgruppe B₂*

(220) Nach Abtrennung der Gruppe B₁ (Hg, As, Sb, Bi) verbleiben, neben nicht störenden geringen Mengen an $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ und $(\text{NiCl}_4)^{2-}$ die Chlorometallate der Gruppe B₂ im Filtrat:



Dazu tritt noch Zinn(IV) als Hexachlorostannat(IV), wenn die Fällung der Chloridgruppe A₂ in Abwesenheit von Kalium- oder Ammoniumionen ausgeführt wurde.

Den Metallen dieser Gruppe ist gemeinsam, daß ihre Chlorometallate mit org. Stickstoffbasen, insbesondere o-Phenanthrolin, ausgefällt werden können. Diese Fällung ist jedoch nicht so vollständig, daß sie zur Isolierung der Erdalkaligruppe verwendet werden könnte.

(221) *Eisen*

(2210) Eisessiglösungen* des rein weißen Eisen(II)-acetats nach HARDT u. MÖLLER⁶ sind an der Luft äußerst leicht oxydabel. Solange sich daraus noch nicht der rote Bodenkörper des hochaggregierten „basischen“ Eisen(III)-acetats gebildet hat, läßt sich die Eisen(III)-acetatlösung mit Äther vom Eisen(II)-acetat auswaschen.

* Löslichkeit $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bei 20°C: $2,0-4,0 \cdot 10^{-2}$ Mol Fe/l [$\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] bei 18°: etwa $1,4 \cdot 10^{-2}$ Mol Fe/l.

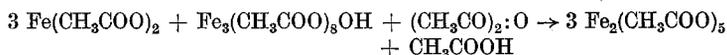
(2211) Nascierender Wasserstoff entfärbt die dunkelrote, übersättigte Lösung des basischen Eisen(III)-acetats infolge Reduktion zu Fe^{2+} . Oxydationsmittel (Luft, KBrO_3) oxydieren quantitativ zu Fe^{3+} , welches in der Hitze zunächst in übersättigter Lösung bleibt, jedoch nach dem Abkühlen den aggregierten Bodenkörper von basischem Eisen(III)-acetat der Zusammensetzung $(\text{Fe}_6\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_{16})_x$ zu bilden beginnt.

(2212) Eisen(II)ionen können in Form eines roten ortho-Phenanthrolinium-tetrachloroferrats(II), $(o\text{-PhH})_2(\text{FeCl}_4)$, gefällt werden.

(2213) Wird Eisen(II)-acetat in Methanol unter Luftzutritt gekocht, so fällt ein zitronengelbes Eisen(III)-methoxyacetat⁷ der variablen Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{O})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_{1-x}$ aus⁶. Es bildet sich auch unmittelbar aus Eisen(III)-acetat mit Methanol.

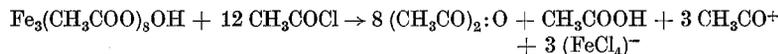
(2214) Pyridin löst Eisen(II)-acetat unter Luftabschluß zum grünen Tetrapyridin-Eisen(II)-Komplex, der in der Hitze unter Abgabe von 2 Mol Pyridin nach Gelb umschlägt, jedoch bei Luftzutritt unter weiterer Desorption von Pyridin eine schwarze Masse liefert. Das Endprodukt ist ziegelrotes basisches Eisen(III)-acetat.

(2215) Aus Gemischen von Eisen(II) und Eisen(III)-acetat in Eisessig kann unter Umständen bei etwa $80\text{--}90^\circ\text{C}$ das fast schwarze valenzgemischte Eisen(II, III)-acetat, $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_5$, kristallisieren. Analytisch ist diese Reaktion insofern von Interesse, als sie die intermediäre Dunkelfärbung der Lösungen bei Reduktions- oder Oxydationsversuchen erklärt.



(2216) Dimethylsulfat erzeugt, (ähnlich bei anderen Schwermetallionen) in der Wärme Niederschläge, die möglicherweise Sulfat- und Methylsulfatmischungen darstellen.

(2217) Sowohl Eisen(II)-acetat als auch das sehr schwer lösliche aggregierte basische Eisen(III)-acetat ist gut löslich mit Acetylchlorid. Im Gegensatz zu anderen mehrwertigen aggregierten Acetaten, wird Eisen daher stets vollständig in Gruppe B des Trennungsgangs nach (31) extrahiert.



(2218) Fe^{3+} bildet mit Thiocyanat, wie im wäßrigen System, die rote Lösung von Eisen(III)-rhodanid. Entfärbung auf Zusatz von überschüssigem Natriumfluorid infolge Bildung von $(\text{FeF}_6)^{3-}$ -Ionen.

(2219) In basischer Lösung wird mit Sulfidionen schwarzes Eisensulfid gebildet. Zur Fällung eignen sich wegen ihrer basischen Reaktion besonders Na_2S und BaS .

(222) Kobalt

(2220) Aus dem sauren Filtrat der Chloridgruppe fällt mit Na_2S oder BaS (nach Neutralisation während der Solvolyse) schwarzes Kobaltsulfid.

(2221) In Anwesenheit von überschüssigem Chlorid, z.B. auch in konz. Acetylchloridlösungen, liegt Kobalt(II) als Tetrachlorocobalt(II)-ion, $(\text{CoCl}_4)^{2-}$, vor. Diese Lösungen sind, wie im wäßrigen System, tiefblau.

(2222) Ebenfalls analog zum wäßrigen System verläuft die Bildung von Tetrarhodano-cobaltat(II). Etwa anwesendes Eisen(III) kann dabei durch Natriumfluorid maskiert werden (2218).

Die Reaktion des Kobaltrhodanids mit Hg^{2+} ist unter (2114) beschrieben.

(223) Zink

(2230) Die Bildung von Zinksulfid verläuft analog zu Eisen, (2219) und Kobalt (2220).

(2231) Diäthylanilin wird durch Hexacyanoferrat(III), in Anwesenheit von Zinkionen, im Eisessigsystem nicht oxydiert, möglicherweise, weil ein Zink-Hexacyanoferrat(II) nicht ausfällt. Dieser, im wäßrigen System bevorzugte Zinknachweis läßt sich daher in Eisessig nicht ausführen.

(2232) Hingegen eignet sich unter Umständen Murexid* zum Nachweis von Zink, innerhalb der Gruppe B_2 nach (31) und der Erdalkalien.

In die gegebenenfalls saure Lösung werden auf der Tüpfelplatte einige Körnchen Murexid oder einige Tropfen einer Aufschlammung davon in Eisessig gegeben. Es zeigt sich eine Gelbfärbung, die jedoch auf die Anwesenheit von Acetylchlorid zurückgehen kann. Während sich der Probetropfen in Abwesenheit von Zinkionen jedoch auf Zusatz von Wasser sofort wieder purpurot färbt, bleibt die Gelbfärbung bei Anwesenheit von Zink erhalten. $pD_a = \text{etwa } 3.2$.

(224) Mangan

(2240) Die in Eisessiglösung erhältlichen Fällungen des Mangan(II)-formiats, -methylsulfats usw. haben wegen ihrer variablen Zusammensetzung und der meist gelartigen Beschaffenheit wenig analytisches Interesse.

Nach Abtrennung der Gruppe B_1 durch naszierenden Wasserstoff liegt Mangan in zweiwertiger Form vor.

(2241) Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen zunächst kein Sulfid. Dieses kann aber auf Zusatz des basisch reagierenden Bariumsulfids erhalten werden.

* Ammoniumsalz der Purpursäure.

(2242) Mangan(II)-ionen in Eisessig lassen sich relativ leicht zur dritten Oxydationsstufe oxydieren und Mangan(III) ist in diesem Lösungsmittel bemerkenswert stabil. CHRÉTIEN u. VARGA⁴ haben bereits durch Kochen des Mangan(II)-nitrats mit Eisessigsäureanhydrid die braune Lösung des Mangan(III)-acetats erhalten. Man bekommt sie auch durch Oxydation von Mn^{2+} mit Kaliumbromat in der Siedehitze. Im Überschuß an Acetylchlorid kann sich dabei ein Chloromanganat(III) bilden, welches in Anwesenheit der aus $KBrO_3$ stammenden Kaliumionen einen schwarz-violetten Bodenkörper bildet.

(2243) Auf Zusatz von Pyridin und andere zu Acetylchloridlösungen von Mn^{3+} resultieren auf der Tüpfelplatte sattgrüne Färbungen oder Fällungen, die möglicherweise das von MEYER u. BEST¹⁰ beschriebene Pyridinium-chloromanganat(III) darstellen.

Dieser Nachweis, insbesondere seine Variante mit Anilin oder Dimethylanilin als Stickstoffbase, ist brauchbar auf Mangan neben den anderen Kationen der Gruppe B_2 [vgl. (31)].

(225) Aluminium und Chrom

(2250) Neben der hohen Tendenz zur Aggregation zu unlöslichen Mehrkernkomplexen lassen sich nicht zu stark gealterte Fällungen von Aluminium- oder Chromacetat mit Acetylchlorid ganz oder teilweise in Lösung bringen. Es liegen dann die entsprechenden Chlormetallate vor.

(2251) Eriochromazurol-S liefert innerhalb der Gruppe B_2 die unter (2053) zum Nachweis von Zinn(IV) beschriebene Farbreaktion, sowohl in Anwesenheit von Aluminium, wie von Cr^{3+} oder $(CrO_4)^{2-}$. Weiterhin können stören Fe^{3+} und Mn^{3+} , die sich jedoch durch Reduktion leicht ausschalten lassen.

Die gegenseitige Störung von Aluminium und Chrom in der Chromazurolreaktion schließt den Nachweis der einen Komponente neben der anderen aus.

(2252) Chrom(III)-ionen können im Eisessigsystem leicht durch Erhitzen mit Kaliumbromat in Chromat(VI) überführt werden, und dieses fällt auf Zusatz von Bleiacetatlösung als gelber Niederschlag.

(23) Die Erdalkalien

(230) Obwohl prinzipiell einige Leichtmetallionen, wie z. B. Lithium oder Magnesium weder als Chloride noch als Chlormetallate vollständig gefällt werden können, und somit im Filtrat der Gruppen A_2 , B_1 und B_2 verbleiben, hat sich bisher keine brauchbare Methode der Isolierung von Erdalkalien ergeben, ohne das Eisessigsystem zu verlassen.

Die Erdalkalien sollten daher aus dem Filtrat der im wäßrigen System abgetrennten Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe nachgewiesen werden. Man verwendet zweckmäßig die scharf

getrockneten Erdalkalicarbonate (Soda-Fällung), die man mit Eisessig am Rückfluß kocht.

(231) Calcium

In der nach (230) gewonnenen Lösung liegt Calcium erfahrungsgemäß in geringen Konzentrationen* vor. Unter diesen Bedingungen bildet es mit einer Dioxanlösung von Tetrahydroxybenzochinon-1,4 auf der Tüpfelplatte nur eine blasse Färbung, die auf Zusatz von Brom (in Eisessig) schnell nach Rot umschlägt**.

Es muß allerdings beachtet werden, daß Calciumionen in höherer Konzentration schon mit Tetrahydroxychinon eine violette Färbung, analog zur Reaktion mit Strontium, bildet. Dann ist Calcium nicht neben Strontium nachweisbar.

(232) Strontium

Die durch Kochen der gefällten Carbonate mit Eisessig bereitete Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen der Dioxanlösung von Tetrahydroxybenzochinon-1,4 versetzt. Eine sofort auftretende tiefviolette Färbung deutet auf Strontium, sofern Calcium abwesend oder in nur geringen Mengen anwesend ist.

Auf Zusatz von Brom/Eisessiglösung bildet sich das auch im Wäßrigen existente Strontiumrhodizonat als roter Niederschlag.

(233) Barium

(2231) Die Fällung des Bariums als Bariumchromat in Eisessiglösung ist nicht charakteristisch.

(2232) Bariumacetat liefert auf der Tüpfelplatte mit der gesättigten Lösung von Tetrahydroxychinon in Dioxan nur einen tiefroten Tüpfelfleck, sofern Strontium und größere Mengen Calcium abwesend sind.

In Abwesenheit von größeren Mengen Ca^{2+} und von Sr^{2+} kann Barium an dieser Reaktion erkannt werden, weil sich die blasse Violett-färbung bei Calciumspuren vom roten Bariumfleck ausreichend unterscheidet.

(234) Magnesium

Magnesiumacetat bildet — zum Unterschied von Ca, Sr und Ba — mit einer Eisessiglösung von Alizarin-S einen hellroten Tüpfelfleck. Dieser löst sich allerdings beim Verdünnen oder Ansäuern (z. B. CH_3COCl) mit gelber Farbe. Die Reaktion sollte daher mit einem aus Eisessiglösung gewonnenen Abdampfrückstand ausgeführt werden.

* d. h. $< 1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol Ca^{2+}/l .

** Da das Tetrahydroxychinon durch Brom zur Rhodizonsäure oxydiert wird, darf angenommen werden, daß die rote Färbung auf Calciumrhodizonat zurückgeht.

(3) Vorschläge zur Trennung und qualitativen Schnellanalyse im Eisessigsystem

(30) Kationentrennung durch Fällung oder Extraktion?

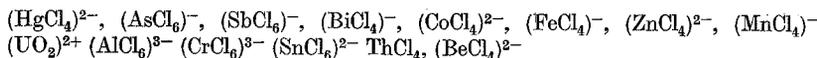
(300) Nach den in (230) bis (234) mitgeteilten Eigenschaften der Metallionen in Eisessig wäre es naheliegend, eine Aufspaltung in analytische Gruppen durch Fällung kristalliner Niederschläge anzustreben. Die Beobachtung, daß die Zahl der im Eisessigsystem schwerlöslichen Chloride größer ist als in Wasser, scheint sich dazu anzubieten. Wir haben daher anfangs versucht, eine „erweiterte“ Chloridgruppe abzutrennen, wobei die homogene Acetatlösung in der Wärme tropfenweise mit einer etwa 2molaren Lösung von Acetylchlorid in Eisessig versetzt wird.

(301) Bei diese Methode fallen aus:

Hg ₂ Cl ₂	PbCl ₂	TlCl	AgCl	CuCl ₂	NiCl ₂	CdCl ₂	BaCl	KCl	NaCl
100 ⁰ / ₀	~97 ⁰ / ₀	~97 ⁰ / ₀	100 ⁰ / ₀	~90 ⁰ / ₀	~85 ⁰ / ₀	~90 ⁰ / ₀			

Im Filtrat verbleiben die Reste der Erdalkalien und Alkalien, insbesondere Mg und Li, die gegebenenfalls, weil sie sich mit überschüssigem Chlorid als nicht amphoter erweisen, durch hochkonzentriertes Acetylchlorid abgeschieden werden könnten.

Dampft man also das Filtrat von (301) zur Trockne ein und digeriert mit Acetylchlorid in der Wärme, so werden die folgenden Schwermetalle zum Teil extrahiert:



(303) Als Rückstand verbleiben die in (301) noch nicht ausgefallenen Reste der Erdalkalien und Alkalien und ein beträchtlicher Anteil an Schwermetallchloriden. Er kommt daher zur Prüfung auf Alkalien und Erdalkalien nicht in Frage.

(304) Es erhebt sich die Frage, ob für den Zweck des qualitativen Nachweises nicht eine kleine, unvollständig aus der Probe extrahierte Menge des gesuchten Ions genügt, vorausgesetzt, daß es sich im Extrakt spezifisch nachweisen läßt.

Eine Auftrennung in analytische Gruppen ist nur insoweit erforderlich, als dadurch Simultanreaktionen möglich werden, und es hat sich ergeben, daß im Rahmen der hier behandelten Kationen eine Auftrennung in 3—4 Gruppen vollauf genügt.

(305) Der im folgenden vorgeschlagene Trennungsgang verzichtet auf die ausschließliche Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel, wenn eine qualitative Schnellanalyse auf anderem Wege sinnvoller erscheint. Es werden nach Möglichkeit Tüpfelreaktionen aus dem Material der Einzeluntersuchungen (200) bis (234) angewendet. In manchen Fällen dient

Wasser quasi als Reagens, indem eine im reinen Eisessig gehemmte Reaktion durch Wasserzusatz auf der Tüpfelplatte ausgelöst wird [z. B. (3131), (3132), (3146)].

(31) *Extraktionsverfahren*

(310) Man geht aus von einer wäßrigen salzsauren Lösung der mit H_2O_2 oxydierten Metallionen, so daß Quecksilber als Hg^{2+} und Thallium als Tl^{3+} in Lösung sind.

(311) *Gruppe A_1 : Blei und Silber*

Der Rückstand aus (210), der hier aus Blei- und Silberchlorid bestehen kann, kann nach Trocknung ins Eisessigsystem übernommen und weiter untersucht werden:

(3111) *Silber*. Schwefelwasserstoffgas in eine Aufschlammung des Rückstands in Eisessig einleiten. Es fällt nur schwarzes Silbersulfid, nicht Bleisulfid (2005).

(3112) *Silber*. Zur Aufschlammung nach (3111) das gleiche Volumen Dimethylsulfat fügen, dann 1 Tropfen Wasser zusetzen (Tpl). Schwarzer Fleck von Ag_2S deutet auf Silber. Bleiionen bleiben maskiert (2006).

(3113) *Blei*. Rückstand aus (310) trocknen und mit festem Kaliumjodid in wenig Eisessig aufkochen. Die entstandenen Jodide mit überschüssigem festem Kaliumrhodanid versetzen und in der Hitze lösen. Auf Zusatz von 1 Tropfen H_2S -Wasser fällt rotes Bleisulforhodanid (2003) (2004).

(312) *Gruppe A_2 : Schwerlösliche Chloride*

Die wäßrige, salzsaure Lösung nach (310) wird mit Ammoniumchlorid versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus Essigsäure und Acetylchlorid (1:1) etwa 15 min gekocht. Es bleiben ungelöst:

CuCl_2	NiCl_2	$(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)$	CdCl_2	TlCl	$(\text{Al}_6\text{O}[\text{CH}_3\text{COO}]_{16})_2$	(z. T.)
gelb	gelb	fbf.	fbf.	fbf.	fbf.	

und bei Anwesenheit von Erdalkalien und Alkalien zusätzlich:

$\text{K}(\text{CuCl}_3)$	KCl	NaCl	BaCl_2	(SrCl_2)
rot				

Diese Fällung kann auf der Tüpfelplatte weiter geprüft werden auf:

(3121) *Kupfer*. Beim Betupfen mit sehr verdünnter HBr -Eisessiglösung zeigt sich bei Anwesenheit von Cu^{2+} eine schwarze Fällung von CuBr_2 , die sich im Überschuß von Bromid grün löst zu $(\text{CuBr}_4)^{2-}$ ($pD_o =$ etwa 4,3), oder unter Umständen bei Stehen an der Luft einen rötlichen Fleck von $(\text{CuBr}_3)^-$ liefert (2014) (2015).

(3122) *Kupfer*. Nach Versetzen mit festem KSCN in Aufschlammung oder Zugabe einer konz. KSCN-Lösung: schwarzes Kupfer(II)-rhodanid oder rote Lösung von Trirhodanocuprat(II).

(3123) *Nickel*. Auf Zusatz einer Eisessiglösung von Diacetyldioxim und überschüssigem festem Kaliumacetat: Roter Fleck von Nickel-Diacetyldioxim. Charakteristisch, auch neben Fe^{2+} . Wird im sauren Medium zerstört (2024).

(3124) *Zinn*. Bei Abwesenheit von Aluminium ist unmittelbar die unter (2053) beschriebene Chromazurol-Reaktion anwendbar.

(3125) *Zinn*. In Anwesenheit von Aluminium kann der Rückstand der Gruppe A_2 mit Wasser zersetzt und das Zinndioxidhydrat als o-Phenanthrolinium-jodostannat(IV) nachgewiesen werden (2052).

(3126) *Aluminium*. In Abwesenheit von Zinn mit Chromazurol-S nach (2051), sonst gegebenenfalls in Gruppe B_2 nachzuweisen.

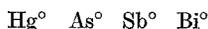
(3127) *Thallium*. Spektralanalytisch aus dem Rückstand (A_2) oder gegebenenfalls als Thallium(I)-jodid nach (2041).

(3128) *Cadmium*. Einleiten von H_2S -Gas in die Eisessig-Aufschlammung der Gruppe A_2 (2034). Extraktion von CdCl_2 mit Wasser (CuS und $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$. im Rückstand) und Nachweis des Cadmiums als CdS.

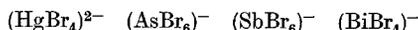
(3129) *Cadmium*. Gruppe A_2 mit Pyridin aufkochen zur Extraktion von CuCl_2 und NiCl_2 . Rückstand mit wäßriger Kaliumoxalatlösung aufnehmen, abschleudern und mit H_2S -Wasser versetzen: CdS, gelb (2033).

(313) Gruppe B_1 : *Hg, As, Sb, Bi*

(3130) Zum Extrakt mit $\text{CH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COCl}$ nach (312), der noch bis etwa 3% Cu^{2+} und Ni^{2+} enthalten kann, werden Magnesiumspäne gegeben und gelöst. Es fallen als Metalle:



Sie werden abgeschleudert und können bei sofortigem Erhitzen mit Kaliumbromat in wenig Eisessig als Bromometallate in Lösung gebracht werden.



(3131) *Quecksilber*. Ein Tropfen der Probelösung nach (3110) wird auf ein Körnchen festes Zinn(II)-chlorid gegeben und anschließend mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Schwärzung von Hg° .

(3132) *Quecksilber*. Nachweis als violettes Doppelsalz mit Methylblau nach (2115). Zuvor etwa überschüssiges Bromat aus (3130) mit Acetylchloridlösung abrauchen.

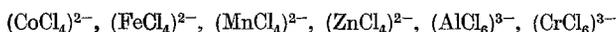
(3133) *Arsen*. Probelösung auf der Tüpfelplatte eindampfen. Zum trockenen Rückstand einen Tropfen wäßrige Silbernitratlösung und einige Tropfen Wasser geben. Dunkelbraunes Silberarsenat(V) (2121).

(3134) *Antimon*. Zu 1 ml der Probelösung, die nach (3130) nur Sb^{5+} enthalten kann, wird 1 ml Benzol und einige Tropfen Rhodamin-B-Lösung gegeben. Dann bis zur Phasentrennung mit Wasser versetzen und Antimon als Hexabromoantimonat des Rhodamin-B ausschütteln. Teilweise Entfärbung der wäßrigen Phase und Fluoreszenz im Benzolextrakt deutet auf Antimon.

(3135) *Wismut*. Ein Körnchen festes Kaliumjodid mit einem Tropfen Chinolinacetatlösung auf der Tüpfelplatte versetzen. Dann den Probetropfen zusetzen. Rotfärbung oder roter Niederschlag von $(\text{ChinH})(\text{BiJ}_4)$ deutet auf Wismut (2145). Antimon stört in der Kälte nicht (2131).

(314) Gruppe B_2 : Co, Fe, Zn, Mn, Al, Cr

(3140) Nach Reduktion der Ionen der Gruppe B_1 zur Abtrennung dieser Metalle liegen die verbleibenden Metalle in Form ihrer Chlorometallate der niederen Valenzstufen vor, also



(3141) *Kobalt*. Zusatz von festem Kaliumrhodanid zum Probetropfen auf der Tüpfelplatte. Blaufärbung von $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Fe^{3+} gegebenenfalls mit NaF maskieren (2222).

(3142) *Eisen*. Rotfärbung mit Kaliumrhodanid nach Reoxydation zu $(\text{FeCl}_4)^-$ in saurer Lösung, oder Fällung des roten o-Phenanthroliniumchloroferrats(II) nach (2212).

(3143) *Mangan*. Oxydation mit Kaliumbromat zu Mangan(III) bzw. Halogenomanganat(III). Dunkelgrüne Lösung oder Niederschlag auf Zusatz von Acetylchlorid und ortho-Phenanthrolinlösung oder Pyridin.

(3144) *Chrom*. Oxydation der Lösung (3140) mit Kaliumbromat und Fällung von gelbem Bleichromat mit Bleiacetat im basischen Gebiet (2252).

(3145) *Aluminium*. Chromazurolreaktion nur in Abwesenheit von Chrom, andernfalls Trennung im wäßrigen Medium (2251). Bei Anwesenheit von Fe^{3+} , Mn^{3+} und eventuell Spuren $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ werden Störungen vermieden durch Reduktion mit Magnesiumspänen.

(3146) *Zink*. Zum Probetropfen der sauren Lösung nach (3140) werden auf der Tüpfelplatte einige Körnchen Murexid gegeben und anschließend 1–2 ml Wasser zugesetzt. Bleibende Gelbfärbung deutet auf Zink. $pD_a = \text{etwa } 3,2$.

Zusammenfassung

Wasserfreie Essigsäure kommt als nichtwäßriges Lösungsmittel zum qualitativen Nachweis von Metallionen in Frage. Aus der Reihe der größtenteils bisher nicht diskutierten oder nicht bekannten Einzelreaktionen im Eisessigsystem bieten sich Nachweismethoden, die zur sogenannten „Schnellanalyse“ geeignet erscheinen.

Gegenüber dem wäßrigen System finden sich erweiterte Möglichkeiten der Identifizierung von Metallen als Halogenide oder Halogenmetallate (z. B. Cu, Sn, Fe, Mn, Pb) und neue Anwendungen organischer Reagentien wie Methylenblau, Murexid, EriochromazuroI S, Tetrahydroxychinon-1,4 und Alizarin S zum Nachweis von Quecksilber, Zink, Aluminium oder Zinn, Calcium oder Strontium, Barium, Magnesium.

Summary

Anhydrous acetic acid has been used as non-aqueous solvent for the qualitative detection of metal ions. Numerous reactions are described and a scheme for a rapid analysis is presented. In comparison with the aqueous system there are increased possibilities for the identification of metals as halogenides or halogenometallates (e. g. Cu, Sn, Fe, Mn, Pb) and new applications of organic reagents (as methylene blue, murexide, chrome azuroI S, tetrahydroxy quinone-1.4, alizarin S) for the detection of mercury, zinc, aluminium or tin, calcium or strontium, barium, magnesium.

Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für Sachhilfen.

Literatur

- ¹ BESSON, J., u. H. D. HARDT: *Z. anorg. allg. Chem.* **277**, 189 (1954). — ² CHALKLEY, L.: *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 2055 (1925). — ³ CHARLOT, G.: *Analyse qualitative rapide des cations et des anions*. Dunod, Paris 1961. — PELUGMACHER, A.: *Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen*, nach G. CHARLOT. 3. Aufl. De Gruyter, Berlin 1961. — ⁴ CHRÉTIEN, H., et G. VARGA: *Bull. Soc. chim. France* **3**, 2387 (1936). — ⁵ HARDT, H. D.: *Z. anorg. allg. Chem.* **301**, 88 (1959). — ⁶ HARDT, H. D., u. W. MÖLLER: *Z. anorg. allg. Chem.* **313**, 58 (1961). — ⁷ HOFMANN, K. A., u. G. BUGGE: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 3764 (1907). — ⁸ KARAOGLANOV, Z., u. B. SAGORTSCHEV: *Z. anorg. allg. Chem.* **211**, 16 (1933). — ⁹ KOLTHOFF, I. M., and A. WILLMAN: *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1007 (1934). — ¹⁰ MEYER, R. J., u. H. BEST: *Z. anorg. allg. Chem.* **22**, 169 (1900). — ¹¹ SPÄTH, E.: *Mh. Chem.* **33**, 235 (1912).

Priv.-Doz. Dr. Dipl.-Chem. HORST-DIETRICH HARDT,
Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken 15