

# Analysenplan

Praktikum Anorganische Chemie, Modul 5, MN-C-AC, SS 2015

Analysen-Nr.	Kationen	Anionen
1	Reduktions- und HCl- Gruppe	s. Anionen
2	Cu- und As-Gruppe (H <sub>2</sub> S-Gruppe)	s. Anionen
3	(NH <sub>3</sub> )- und (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S-Gruppe	s. Anionen
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - und „lösliche“-Gruppe	s. Anionen
5	Kleine Vollanalyse (Analysen 1-4)	s.u. ohne I <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , S <sup>2-</sup>
6	H <sub>2</sub> S- + NH <sub>3</sub> -Gruppe inkl. „Seltene Elemente“	s.u. ohne I <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , S <sup>2-</sup>
7	Große Vollanalyse mit allen Elementen	s.u. ohne I <sup>-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , S <sup>2-</sup>
8	Anionenanalyse	s. Anionen
9 / 10	Abschlußanalyse von 2 technisch orientierten Stoffen	alle

**Reduktionsgruppe:**

Se, Te

**HCl-Gruppe:**

Pb, Ag, Hg(I)

**Cu-Gruppe:**

Hg(II), Pb, Cu, Bi, Cd

+ Tl (**ab Analyse 6**)

**As-Gruppe:**

As, Sb, Sn

+ Se, Te, Mo

**NH<sub>3</sub>-Gruppe:**

Fe, Al, Cr

+ Ti, W, V, In, Zr, La/Ce

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe:**

Zn, Co, Ni, Mn

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gruppe:**

Ca, Sr, Ba

**„lösliche“-Gruppe:**

NH<sub>4</sub>, Mg, Na, K, Li, Rb/Cs

# Anionen & Abschlußanalyse

## Anionen der Analysen 1-4

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$

## Anionenanalyse (Analyse 8)

$\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  + Anionen der 1. Analyse

## Abschlußanalyse (Analyse 9 und 10)

Teamarbeit zu selbst gesetztem Termin, Ergebnis zählt für alle aus dem Team.  
Bibliothekbenutzung. "Wesen" der Substanzen muß erkannt und benannt werden.  
Analyse sollte in zwei Nachmittagen abgeschlossen werden.

## Literatur

Jander, Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, 15. Auflage, Hirzel Verlag

Riedel, „Anorganische Chemie“, 5. Auflage, de Gruyter Verlag

Biltz, Klemm, Fischer, „Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie“, de Gruyter Verlag

# Punktesystem

- 1) Die maximale mögliche Punktzahl gibt es nur bei einer fehlerfreien ersten Abgabe. Wird eine Korrektur nötig, wird automatisch ein Punkt abgezogen.**
- 2) Falsche Kationen und/oder Anionen ergeben je 1 Punkt Abzug.**
- 3) Ab der 1'ten Korrektur müssen die Anzahl der Kationen und der Anionen mit denen der ausgegebenen Analysensubstanz übereinstimmen!**
- 4) Ergibt eine Analysenabgabe mehr Fehler, als Teilchen ( $= \Sigma$  Anionen + Kationen) in der Analyse waren, wird diese automatisch mit 0 Punkten gewertet.**
- 5) Reichen die Gesamtpunkte am Ende des Praktikums nicht aus, können zusätzliche technische Analysen bis zum Ende der Praktikumszeit bearbeitet werden. Diese werden eigenständig ohne Partner bearbeitet.**
- 6) Abschlussanalysen / technische Analysen (Analyse 9 und 10): Muss bezüglich ihrer Haupt- und Nebenbestandteile richtig erkannt werden, sonst erfolgt die Ausgabe einer neuen Analyse.**
- 7) Das Praktikum gilt nur als bestanden, wenn genügend Punkte (50 Punkte) erzielt und das Praktikum mit erfolgreicher Abschlußanalyse (Analyse 9 und 10) beendet wurde.**

## **Punktervergabe:**

**Analyse 1 – 4.**

**Mögliche Punkte: je 10.**

**Erforderlich ist mindestens 1 Punkt. Bei Nichterfüllung erfolgt die Ausgabe einer neuen Analyse.**

**Analyse 5 und 6.**

**Mögliche Punkte: je 10.**

**Analyse 7.**

**Mögliche Punkte: 15.**

**Erforderlich sind mindestens 8 Punkte. Bei Nichterfüllung erfolgt die Ausgabe einer neuen Analyse. Diese Nachanalyse kann zwei mal korrigiert werden.**

**Analyse 8.**

**Mögliche Punkte: 15.**

**Analyse 9 und 10.**

**Mögliche Punkte: je 5.**

**Erforderlich sind mindestens 5 Punkte. Bei Nichterfüllung erfolgt die Ausgabe einer neuen Analyse.**

**Mögliche Punkte** 100 Punkte

**Benötigte Punkte** 50 Punkte

**Fehlende Punkte** können durch weitere Analysen 9/10 erzielt werden.

Ergibt eine Analysenabgabe mehr Fehler, als Teilchen (=  $\Sigma$  Anionen + Kationen) in der Analyse waren, wird diese automatisch mit **0** Punkten gewertet. Auch wenn die benötigte Punktzahl erreicht wurde, müssen die noch ausstehenden Analysen bearbeitet werden.

## **Zeitbegrenzung**

Analysen 1-4 sollten nach 1 Arbeitswoche eingereicht werden.

Analyse 5-7 haben keine Zeitbegrenzung außer dem Ende des Praktikums

Analyse 8 wie Analysen 1-4

Analyse 9 und 10 sollte in zwei Arbeitstagen beendet werden.

## **Bestehen**

Das Praktikum gilt nur als bestanden, wenn genügend Punkte erzielt und das Praktikum mit erfolgreicher Abschlußanalyse (Analyse 9 und 10) beendet wurde. Ansonsten gilt das Praktikum als nicht bestanden und muß komplett wiederholt werden.

# Seminar zum Praktikum

Das Seminar zum Praktikum findet zu folgenden Zeiten statt:

**Montag, 12-13:30 Uhr - HS I**

**Mittwoch, 11-12:30 Uhr - HS I**

(siehe auch Zeitplan); Beginn: Mo. 27.04.2015

Dozent: Dr. Emanuel Ionescu

Es besteht Anwesenheitspflicht!!!!

# Allgemeine Hinweise zum Bearbeiten einer Analyse

**Vor der Durchführung jedweder Arbeiten informiere man sich über den zugehörigen Analysenstoff, inkl. möglicher Gefährdungen und der notwendigen Arbeitsweisen !**

## **Analysenbeschaffenheit**

Vor Beginn der Analyse ist es sinnvoll, zunächst die Beschaffenheit des zu analysierenden Substanzgemenges als Feststoff zu untersuchen. Dann sind Löseversuche sowie sich aufgrund der Beobachtungen sinnvolle Vorproben auszuführen. Dabei ist als Reihenfolge zu beachten:

- ◆ Aussehen, Farbe(n), Partikelbeschaffenheit, Geruch, hygroskopisch (?)
- ◆ Lösungsverhalten in Säuren und Laugen (oxidierend, nicht-oxidierend)
- ◆ Rückstände
  - ⇒ Vorproben, Pickanalyse, Aufschlüsse, Spektroskopie
  - ⇒ Anionennachweise
  - ⇒ Kationentrennungsgang

# Anionennachweise

- ◆ Der Nachweis der Anionen kann grundsätzlich erfolgen aus:
  - **Ursubstanz, Sodaauszug** und **Rückstand** des Sodaauszuges
- ◆ Ein **Sodaauszug** ist immer dann notwendig, wenn Kationen Anionennachweise stören können:
  - Substanz mit der 2-3 fachen Menge Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) vermengen und in Wasser etwa 10 min. kochen (nicht bis zur Trockne!)
  - Abfiltrieren und vom unlöslichen Rückstand trennen
  - Ansäuern (immer verdünnte Säuren!)

## Nachweise aus der Ursubstanz

- $\text{CO}_3^{2-}$ : Ansäuern der Ursubstanz mit HCl oder  $\text{HNO}_3$  (verd.),  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, Nachweis durch Trübung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.
- $\text{NO}_3^-$ : Zn, Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin auf Ursubstanz auf Uhrglas geben, Nachweis durch violetten Azofarbstoff.
- $\text{S}^{2-}$ : Ursubstanz mit HCl ansäuern und auf Pb-Acetat getränktes Filterpapier geben, Nachweis durch braunes PbS. Ev. Zn zugeben.
- $\text{I}^-$ :  $\text{Cl}_2$ -Wasser zu Ursubstanz geben, erwärmen, Nachweis durch violette Ioddämpfe.

- $\text{PO}_4^{3-}$ : Ursubstanz stark salpetersäuern, Ammoniummolybdat-Lsg. zugeben, Nachweis durch gelbes  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ .
- $\text{BO}_3^{3-}$ : Ursubstanz u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Methanol. Grüne Flammenfärbung an Kapillarenspitze
- $\text{SiO}_4^{4-}$ : Bleitiegelprobe mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CaF}_2$ . Weißer Fleck von  $\text{SiO}_2$  auf schwarzem Papier.

## Nachweise aus dem Sodaauszug

- $\text{SO}_4^{2-}$ : Ansäuern mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. zugeben, Nachweis durch weiße  $\text{BaSO}_4$ -Fällung.
- $\text{Cl}^-$ : Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. zutropfen, Nachweis durch weißes  $\text{AgCl}$ , auflösbar in  $\text{NH}_3$ .
- $\text{PO}_4^{3-}$ : wie oben aber aus dem Sodaauszug
- $\text{I}^-$ : Analog zu  $\text{Cl}^-$ , Fällung gelblich, nicht auflösbar in  $\text{NH}_3$ . Mit  $\text{Cl}_2$ -Wasser  $\text{I}_2$ -Entwicklung.
- $\text{S}^{2-}$ : Sodaauszug mit  $\text{Cd}$ -Acetat-Lsg. im Überschuß versetzen, Nachweis durch gelbes  $\text{CdS}$ .
- $\text{NO}_3^-$ : Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz.  $\text{Fe}^{2+}$ -Lsg, unterschichten mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nachweis: brauner Ring.
- $\text{BO}_3^{3-}$ : Eindampfen. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Methanol. Grüne Flammenfärbung an Kapillarenspitze



## Nachweise aus dem Rückstand des Sodaauszuges

- $\text{S}^{2-}$ : wie oben mit Pb-Acetatpapier + Zn
- $\text{SiO}_4^{4-}$ : Trocknen. Bleitiegelprobe mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CaF}_2$ . Weißer Fleck von  $\text{SiO}_2$  auf schwarzem Papier.

## Häufige Probleme bei den Anionennachweisen

- ◆ Sodaauszug funktioniert nur, wenn er ausreichend lange mit genügend Soda gekocht wurde ! Min. 10 min. !
- ◆ Störungen durch Verunreinigungen der ausstehenden Substanzen, insbesondere der  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  ! Blindproben immer zur Sicherheit ausführen !
- ◆ Störungen bei Nachweisen aus der Ursubstanz. Diese können auch durch Kationen bedingt werden. Z.B. Borat-Nachweis wird durch Spritzer von Ba-, Cu- und Tl-Salzen gestört (grüne Flammenfärbung). Kapillarenspitze kann selbst B-Oxide enthalten !

- ◆ Störungen durch andere Anionen. So verhält sich Arsenat  $\text{AsO}_4^{3-}$  wie Phosphat, Nitrit  $\text{NO}_2^-$  stört Nitratsnachweis
- ◆ Bleitiegelprobe immer im Wasserbad erwärmen. Pb hat niedrigen Schmelzpunkt ! Immer mit trockener Substanz ausführen ! Ergebnis am immer-feuchten Filterpapier mehrfach kontrollieren. Leichter lösliche Silikate geben Ergebnis in 2-5min.,  $\text{SiO}_2$  in max.15min. ! Sonst „pfeift“  $\text{SiF}_4$  vorbei !
- ◆ Richtiges Ansäuern ist wichtig ! Sonst ev. anstelle Sulfatnachweis Fällung von  $\text{BaCO}_3$  anstelle von  $\text{BaSO}_4$ .
- ◆ Rückstände können auch Anionen verdecken ! So z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{S}^{2-}$  in  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{Cl}^-$  in  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgI}$ . Rückstände geeignet lösen !  
Eventuell werden auch für Anionen Aufschlüsse notwendig !
- ◆ Mangelnde Experimentelle Kenntnisse verderben fast jeden Nachweis !  
Buchwissen kann durch Vergleichsproben erweitert werden.
- ◆ Unsicherheit, ob Nachweisbedingungen geeignet sind, kann mit wenig Substanz ebenfalls Blindprobe durch Zusetzen der nachzuweisenden Substanz durchgeführt werden. Achtung: Nicht mit eigenem Analysenresultat verwechseln !

# 1. Analyse

## HCl- und Reduktions-Gruppe (Hg(I),Pb,Ag,Se,Te)

### Die Salzsäure-Gruppe: Abtrennung und Nachweise

- ◆ In verdünnter, kalter Salzsäure (max. 2 mol/l) fallen als unlösliche Chloride:  
(Fällung aus neutraler oder schwach  $\text{HNO}_3$ -saurer Lösung durch tropfenweise Zugabe von verd. HCl)
  - ⇒ **AgCl**, weiß
    - flockiger, "käsiger" Niederschlag
    - der Niederschlag ist vollständig, solange die Salzsäure nicht zu konzentriert war
  - ⇒ **Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, weiß
    - pulveriger Niederschlag
    - hier wird nur Hg(I) gefällt (das aber vollständig)
    - wenn in der HCl-Gruppe Hg(I) nachgewiesen wird tritt fast immer auch Hg(II) in der H<sub>2</sub>S-Gruppe auf
  - ⇒ **PbCl<sub>2</sub>**, weiß
    - PbCl<sub>2</sub> ist in kalter verd. HCl wenig, beim Erwärmen jedoch deutlich besser löslich
    - beim Abkühlen fällt PbCl<sub>2</sub> als Kristallnadeln wieder aus
    - die HCl-Fällung ist jedoch immer unvollständig  
(siehe auch Pb in H<sub>2</sub>S-Gruppe)

**Achtung:** Bei Verwendung von oxidierenden Säuren zur Lösung der Analyse kann Hg(II) entstehen, welches dann nicht in der HCl-Gruppe zur Fällung gelangen kann !

⇒ ev. „fraktioniertes“ Lösen nötig.

## Nachweise für die Elemente der HCl-Gruppe

### ◆ Pb:

- PbCl<sub>2</sub> mit heißem Wasser herauslösen
- Nachweisen als: PbCrO<sub>4</sub>(gelb)      PbSO<sub>4</sub>(weiß)      PbI<sub>2</sub>(gelb)

### ◆ Hg(I):

- verbleibenden Niederschlag mit verd. NH<sub>3</sub> versetzen
- ⇒ (HgNH<sub>2</sub>Cl, weiß + Hg, schwarz )  
**KALOMEL** = „schön schwarz“

### ◆ Ag:

- [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-haltige Lösung ggf. vom schwarzen Niederschlag trennen
- Nachweisen als: AgI(gelblich)      AgCl (nach erneutem ansäuern)

# Die Reduktionsgruppe: Abtrennung und Nachweise

◆ Das Filtrat der HCl-Gruppe wird stark eingeeengt und danach auf eine Konzentration HCl von ungefähr 1 mol/l gebracht (Verdünnen oder HCl-Zugabe). Nach Zugabe von Hydrazin-Lösung oder Hydraziniumchlorid oder -sulfat fallen:

⇒ **Se**, elementar, rot. (Ausnahme: schwarz)

⇒ **Te**, elementar, schwarz. (Ausnahme: grau).

**Achtung**: Bei Zugabe von Hydraziniumsulfat fällt auch vorhandenes Pb als  $\text{PbSO}_4$  (weiß) mit. Zusätzlich können bei zu niedrigem pH-Wert und oxidierenden Säuren auch undefinierbare, weiße Bestandteile ausfallen. Ev. aufoxidiertes Hg(II) wird durch Reduktionsgruppe teilweise nach Hg(I) überführt.

## Nachweise für die Elemente der Reduktionsgruppe

◆ Auflösen in Mischung aus konz. HCl und 30%- $\text{H}_2\text{O}_2$ , stark einengen.

⇒  $\text{SeO}_3^{2-}$  und  $\text{TeO}_3^{2-}$  (farblos)

◆ Se:

- in der Hitze mit  $\text{SO}_2$ -Wasser versetzen.

⇒ Se: elementar, rot. (Ausnahme: schwarz)

- trocknen, in warmer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen:  $\text{Se}_8^{2+}$  (grüne Lösung)

◆ Te:

- eindampfen und mit wenig  $\text{SO}_2$ -Wasser aufnehmen  
⇒ Te: elementar, schwarz. (Ausnahme: grau).
- trocknen, in warmer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen:  $\text{Te}_4^{2+}$  (rot-violette Lösung)

Die Elemente Se und Te können auch im Rahmen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe nachgewiesen werden. Ohne oder bei unzureichender Durchführung der Reduktionsgruppe erscheinen beide in der As-Gruppe.

**Achtung: Die Schwefelsäure muß min. 96%ig (Oleum) und die Elemente Se oder Te völlig trocken sein ! Sonst Weiteroxidation und Bildung von  $\text{SeO}_3^{2-}$  und  $\text{TeO}_3^{2-}$  (farblos). Hochkonzentrierte Schwefelsäure reagiert heftig mit Wasser und bewirkt schwere Verkohlungen der Haut !!**

# 2. Analyse

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe (Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn)

### Die Abtrennung der H<sub>2</sub>S-Gruppe

**Theorie:** Bei pH 0 bis 3,5 fallen in H<sub>2</sub>S-haltiger Lösung die Sulfide von As(III,V), Sb(III,V), Sn(II,IV), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III,V) und Cd(II) aus.

#### Vorbereitung für die Gruppenfällung:

Die Lösung muß zu Beginn der Fällung schwach salzsauer sein.  
Nicht mehr als max 1-2 mol/l !! Eher weniger !!

**Achtung:** Beim Lösen in konz. oxidierenden Säuren, Oxidationsmittel komplett vertreiben, sonst S<sub>8</sub>-Bildung bei Zugabe von H<sub>2</sub>S-Lösung !

#### Reihenfolge der Fällung (bei gleichen Mengen):

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (gelb), SnS<sub>2</sub> (hellgelb), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (orange), HgS, PbS, CuS, SnS und Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (schwarz bis braun), zuletzt CdS (eigelb).

# Fällung mit $\text{Na}_2\text{S}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$

- ◆ Zunächst werden aus relativ saurer Lösung (niedriger pH-Wert) die schwerlöslichsten Sulfide gefällt, dann die Lösung verdünnt und bei max. pH 3,5 die weniger schwerlöslichen, aber noch im Sauren fällbaren Sulfide gefällt.
- ◆ pH-Wert genau kontrollieren, sonst fällt u.U. CdS nicht bzw. Sulfide der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe zu früh ! (Löslichkeitsprodukte beachten!)
- ◆ Bei der Fällung die Farbe des Niederschlages beachten (in Zusammenhang mit der Reihenfolge der Fällung bei gleichen Mengen) !

**Achtung: Bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung entsteht mit unter auch rotes  $\text{HgS}$  !  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Bi(V)}$  und  $\text{Sn(IV)}$  oxidieren  $\text{S}^{2-}$  zu Schwefel ! Schwefel schwimmt häufig oben auf der Lösung auf oder bleibt auch beim Filtrieren kolloid in Lösung !**

**Nicht zu sauer anfangen !!! Nach Lösen in konz. Säuren muß Säurekonzentration herabgesetzt werden !**



# Trennung und Nachweise der $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe

## Trennung der Arsen- von der Kupfergruppe

- ◆ Die Sulfide von As, Sb und Sn bilden mit  $\text{NH}_4\text{S}_x$ - bzw.  $\text{LiOH}/\text{KNO}_3$ -Lösung lösliche Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe (**As-Gruppe**), während die Sulfide von Hg, Pb, Bi, Cu und Cd zurückbleiben. (**Cu-Gruppe**)

Zuvor Sulfidfällung mit ausreichend  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser waschen !

Ausreichend: Kein  $\text{Cl}^-$  mehr im Waschwasser. Wichtig für Abtrennung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe in der Vollanalyse !

**Achtung:  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung muß vollständig sein ! Ev. Schwefelbildung verringert die Konz. an  $\text{S}^{2-}$  für die Fällung !**

# Trennung und Nachweise der Elemente der Kupfer-Gruppe

- ◆ Rückstand der Untertrennung mit warmer halbkonz.  $\text{HNO}_3$  behandeln
  - ⇒ Pb, Bi, Cu und Cd gehen in Lösung  $\text{HgS}$  (schwarz oder rot) bleibt zurück (es entsteht auch elementarer Schwefel)
- ◆ Hg:
  - Zur Sicherheit  $\text{HgS}$  in wenig konz.  $\text{HCl}$ /konz.  $\text{HNO}_3$  lösen,  $\text{HNO}_3$  abrauchen und weitere Hg-Nachweise durchführen.
    - ⇒ Pfennigprobe, Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HgI}_2$  (rot, löslich in I-Überschuß)
- ◆ Pb:
  - Lösung (Pb, Bi, Cu, Cd) mit wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abrauchen, abkühlen lassen, dann mit wenig Wasser verdünnen (**VORSICHT!**)
    - ⇒  $\text{PbSO}_4$  fällt aus
  - zentrifugieren,  $\text{PbSO}_4$  mit warmer, konz. Ammoniumtartratslg. auflösen
    - ⇒ Pb-Nachweise (s. 1. Analyse)

**Achtung: Bei zu starker Verdünnung kann  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (weiß) ausfallen! Bi kann später übersehen werden und  $\text{PbSO}_4$  vortäuschen.**

- ◆ Lösung (Bi, Cu, Cd) (blaue Lösung = Kupfer !) ammoniakalisch machen
- ◆ Cu:
  - ⇒ evtl. blaue Lösung wird tiefblau (Kupfer(II)tetramminkomplex !)
- ◆ Bi:
  - ⇒ Niederschlag aus  $\text{Bi(OH)}_3$  oder  $\text{Bi(OH)SO}_4$  bildet sich (weiß)
  - ⇒ Nd. mit Na-Hydroxostanat(II)Lsg. versetzen
  - ⇒ schwarze Farbe bestätigt Bi
- ◆ Cd:
  - tiefblaue Lösung (Cu, Cd) ggf. mit NaCN versetzen (maskieren von Cu) (Entfärbung muß eintreten) und Sulfid-Lsg. zugeben
  - ⇒ gelber Niederschlag CdS

**Achtung: Cyanidlösungen NIE ansäuern ! Ansonsten entsteht hoch giftiges HCN-Gas! Informieren Sie sich über die Entsorgung von Cyanidlösung !! Entsteht bei letzter Prüfung auf CdS ein dunkler bis schwarzer Niederschlag, hat Trennung innerhalb der Gruppe versagt ! Die Gruppe ist dann zu wiederholen !**

# Trennung und Nachweise der Elemente der Arsengruppe

- ◆ Lösung (Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe von As, Sb, Sn) mit HCl ansäuern
  - ⇒ Die Sulfide von As, Sb und Sn fallen erneut aus (Farben beachten!)
  
- ◆ As:
  - Sulfide abtrennen und mit wenig konz. HCl erwärmen
    - ⇒  $\text{As}_2\text{S}_5$  bleibt als gelbes Sulfid zurück, Sb und Sn gehen in Lösung
  - $\text{As}_2\text{S}_5$  mit konz.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KClO}_4/\text{HCl}$  oder  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  in Lösung bringen
    - ⇒ Nachweis als  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
    - ⇒ mit Ammoniummolybdat-Lsg. (vgl.  $\text{PO}_4^{3-}$ -Nachweis)
    - ⇒ Marshsche Probe

**Achtung: Bei der Marshschen Probe entstehen  $\text{AsH}_3$  (und falls nicht abgetrennt:  $\text{SbH}_3$ ), die beide hochgiftig sind. Knoblauchgeruch zeigt  $\text{AsH}_3$  an !**

◆ Lösung einengen und Sb und Sn nebeneinander nachweisen:

◆ Sb:

- Eisennagelprobe auf Sb (elementar)
- erneut im Sauren oranges Sulfid fällen.

◆ Sn:

- Leuchtprobe !! Mit Zn-Zusatz auch aus der Ursubstanz auf  $\text{SnO}_2$   
geeignet

Mit 20%-HCl ausführen, im Dunklen nach Benetzung in  
Brennerflamme halten.

⇒ Blaue Fluoreszenz von  $\text{SnCl}_2$  herrührend

- Sn-Probe mit  $\text{FeCl}_3/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Sn(IV) vorher reduzieren)
- mikrochemisch als  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$

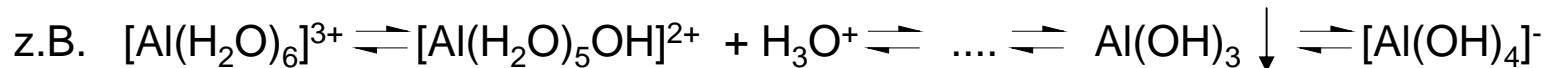
**Achtung: Leuchtprobe kann in Anwesenheit von viel As versagen !**  
**(Bei Vorprobe beachten). Behandeln der Sn-haltigen Ursubstanz mit**  
**Königswasser erzeugt  $\text{SnO}_2$ -Rückstand !**

# 3. Analyse

## **NH<sub>3</sub>- und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe (Fe, Al, Cr, Zn, Co, Ni, Mn)**

**Abtrennung der Ammoniak- (Urotropin-) von der Ammoniumsulfid-Gruppe (und nachfolgenden Gruppen):**

**Basis ist das Hydrolysegleichgewicht zwischen Aquakomplexen und Hydroxiden bzw. Hydroxokomplexen:**



Mit Ammoniumsalzen gepufferte Ammoniaklösung fällt die Hydroxide von Fe, Al, Cr, während Co, Ni, Mn, Zn und die Elemente der folgenden Gruppen in Lösung bleiben.

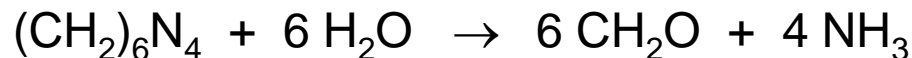
**Achtung:** Bei einigen Kationen liegt dieses Gleichgewicht in Wasser nicht links, d.h. Lösungen von Salzen dieser Elemente reagieren in Wasser sauer bis pH = 2 ! ⇒ Bsp.: Al, Fe.

# Arbeitsweisen zum Bearbeiten der NH<sub>3</sub>-Gruppe

- ◆ Gemeinsame Fällung von Ammoniak- und Ammoniumsulfid-Gruppe
- ◆ Fällung mit NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub>
- ◆ Fällung mit Urotropin (Nachfällung mit NH<sub>3</sub>)

## Vorteile der Gruppenfällung mit Urotropin:

- ◆ Urotropin (Hexamethylentetramin) zerfällt ab ca. 60 °C im sauren pH-Bereich unter Bildung von Ammoniak:



- ◆ Dadurch erfolgt die Fällung langsam und möglichst homogen
  - ⇒ der Niederschlag ist grobkörniger, besser filtrier- bzw. zentrifugierbar
  - ⇒ weniger Ionen aus anderen Gruppen werden adsorbiert und mitgefällt
- ◆ Bessere pH-Wert Kontrolle gegeben, Fällung bereits bei pH  $\cong$  5-6 mgl.
- ◆ Formaldehyd verhindert weitgehend die Oxidation von Mn<sup>2+</sup> zu Mn<sup>3+</sup>, was zur Fällung schon in der NH<sub>3</sub>-Gruppe führen würde.

# Gruppenfällung mit Urotropin

- ◆ Zunächst alles  $\text{H}_2\text{S}$  (von  $\text{H}_2\text{S}$  - Fällung ) **vollständig** im stark Sauren verkochen
- ◆ richtige Oxidationsstufen einstellen:
  - ⇒  $\text{Fe}^{2+}$  mit z.B. mit wenig konz.  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidieren  
(nach  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung liegt Eisen als  $\text{Fe}^{2+}$  vor)
  - ⇒ ggf. Chrom und Mangan vorher zu  $\text{Cr}^{3+}$  bzw.  $\text{Mn}^{2+}$  reduzieren
  - ⇒ Auf  $\text{PO}_4^{3-}$  (und  $\text{VO}_4^{3-}$ ) testen
- ⇒ Bei positivem Nachweis  $\text{FeCl}_3$  zugeben
  - ⇒ möglichst **vorher** auf Fe mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung testen
- ◆ Richtigen pH-Wert von 5-6 einstellen.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Zugabe zum Abstumpfen der Lösung. Erst konz, dann verdünnter fast bis zur Sättigung.
- ◆ **Urotropinfällung** vornehmen:
  - Zu siedender Analysenlösung eine ungefähr 10%-ige Urotropinlösung zutropfen, bis Fällung vollständig ist. Dann noch einige Minuten kochen.

**Achtung: Urotropinlösung muß mit HCl vor der Zugabe angesäuert werden, so daß pH von 5-6 eingestellt ist!**



# Trennung und Nachweise der Elemente der Urotropin-Gruppe

◆ Der Niederschlag der Urotropin-Gruppe kann enthalten:

- weiß:  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{FePO}_4$
- grün:  $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- braun:  $\text{Fe(OH)}_3$ , (evtl. auch  $\text{MnO(OH)}$ )

Die Elemente der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe bleiben in Lösung ! Auf Farbe des Filtrats der  $\text{NH}_3$ -Gruppe achten !!

**Achtung:** Fälschlicherweise eingeschlepptes braunes  $\text{MnO(OH)}$  wird häufig als  $\text{Fe(OH)}_3$  fehlinterpretiert ! Mit Nachweisen prüfen !

◆ Fe:

- Auflösen des Niederschlages mit konz. HCl;
- Ausetern von Eisen (Ausschütteln mit Ether)
  - ⇒ Konz. HCl-Lösungen von  $\text{Fe}^{3+}$  sind gelb durch Chlorokomplexe
  - ⇒ Etherischen Teil der Lösung mit HCl versetzen und Ether vorsichtig vertreiben.
- Mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lsg. tiefrot (auch Vorprobe)
- rotbraune Farbe von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (auch im Rückstand des Alkalisturzes)
- Berliner Blau mit Blutlaugensalzen

**Achtung: Ether ist leicht entzündlich und neigt zu plötzlichem Verdampfen bei Zugabe auf heiße, konz. Säuren ! Brandgefahr ! Behutsames Arbeiten erforderlich ! Nicht in Abzug mit Zündquellen arbeiten!**

⇒ **Alkalisturz** d.h. die zuvor mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierte Lösung wird zu Lösung aus 30% NaOH / 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegeben

- $\text{Al}^{3+}$  ist amphoter und geht bei Zugabe von Alkalihydroxid leicht als Hydroxoaluminat in Lösung
- $\text{Cr}^{3+}$  wird in stark alkalischer Lösung leicht zu gelbem  $\text{CrO}_4^{2-}$  oxidiert

**Achtung:** stark alkalische Lösungen greifen wie Fluoride Gläser und Porzellengefäße an! Langes Kochen darin vermeiden.

♦ Al:

- Erneutes Fällen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 
  - Thenards Blau mit Co(II)-Salzen
  - Morin-Probe (Fluoreszenz  $\Rightarrow$  im Dunkeln)
  - Alizarin-S-Farblack (intensiv roter Nd. oder rote Färbung)

**Achtung:** Die Thenards-Blau-Reaktion muß ausreichend lange geglüht werden. Ansonsten werden entwässerte Co(II)-Salze mit Al-Nachweis verwechselt !

**Achtung:** Die Morin-Probe wird durch Fluoreszenz von NaOH gestört. KOH verwenden. In(III) und Silikate stören ebenfalls, aber stark pH abhängig ! pH-Wert beachten (4-7) !

Alizarin-S-Farblack wird von Fe, Cr, Ti und Zr gestört !

◆ Cr:

- Chromat-Dichromat GW:  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- blaues  $\text{CrO}_5$  (ggf. auserthern)
- Fällung als  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (rotbraun)
- Oxidationsschmelze (Soda-Salpeter, auch als Vorprobe)

⇒ Der Rückstand des Alkalisturzes

- In HCl lösen, Fe wie oben nachweisen.

# Trennung der Ammoniumsulfid- von nachfolgenden Gruppen

**Basis:** Die Sulfide von  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  sind schwer löslich und lassen sich bereits aus schwach saurer (Zn), neutraler (Co, Ni) bzw. alkalischer (Mn) Lösung ausfällen. Die Elemente der folgenden Gruppen bleiben in Lösung.

- Die leicht ammoniakalische Lösung mit frischer  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung versetzen.

⇒ Farbe der ausfallenden Sulfide beachten !

- es fallen  $\text{ZnS}$  (weiß),  $\text{CoS}/\text{Co}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiS}/\text{Ni}_2\text{S}_3$  (schwarz),  $\text{MnS}$   
(fleischfarben/grün)

# Trennung und Nachweise der Elemente der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

-  $\text{MnS}$  löst sich bereits in Essigsäure wieder auf und kann so abgetrennt werden.

⇒ Niederschlag mit halbkonz. Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzen und zentrifugieren.

◆ Mn:

- Zentrifugat erneut mit  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung versetzen

⇒ "fleischfarbener" Niederschlag ( $\text{MnS}$ )

- Oxidationsschmelze (grün bis blau)

- Oxidation in alkalischer Lösung zu  $\text{MnO}_4^-$  (violett)

**Achtung: Beim Wiederausfällen von MnS zeigt ein dunkler Niederschlag an, daß auch andere Elemente mitgefallen sind ! Diese können neben Co und Ni auch aus der H<sub>2</sub>S-Gruppe sein. MnS kann auch grün sein !**

- Die Sulfide von Co und Ni lösen sich nach der Fällung kaum wieder in verd. HCl auf; ZnS hingegen leicht.
- ZnS mehrfach mit wenig 0,5 molarer HCl lösen (evtl. reinigen über [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>)

◆ Zn:

- Zentrifugat erneut mit NH<sub>4</sub>Cl/Na<sub>2</sub>S-Lösung versetzen
  - ⇒ weißer Niederschlag (ZnS)
    - Rinmanns Grün (analog zu Thenards Blau)
    - K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

**Achtung: Bei Verwendung von Co(II)-Salzlösung für Rinmanns Grün muß Co(II) erst zu Co(III) oxidiert werden, um den grünen Spinell zu bilden. Lange Glühen !!**

- Verbliebene Sulfide von Co und Ni in Essigsäure/Wasserstoffperoxid vollständig auflösen. Nachweis von Co und Ni kann nebeneinander ausgeführt werden.

◆ Co:

- Co-Nachweis als  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  (blau)
- Phosphorsalzperle

◆ Ni:

- Ni-Nachweis als Ni-Diacetyldioxim-Komplex (Tschugaeffs Reagenz) (rosa-roter voluminöser Nd.)

**Achtung: Co-Nachweis wird von Fe empfindlich gestört (Problem bei gemeinsamer  $\text{NH}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Fällung). Ni-Nachweis wird im Alkalischen gestört von Fe, Co. Verhalten Ni spezifisch. Auf andere Farben achten !**

## Weitere Möglichkeit zur Trennung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - Gruppe

- Lösen von sowohl MnS und ZnS mittels verd. HCl
- NiS/CoS s.o. aus Rückstand dieser Lösung
- Trennung von Mn und Zn mit NaOH/ $\text{H}_2\text{O}_2$   
⇒ (MnO(OH) braun, unlösl.,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  farblos, lösl.), dann wie oben

# 4. Analyse

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe und lösliche Gruppe (Ca, Sr, Ba, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, $\text{NH}_4^+$ )

**Abtrennung der Ammoniumcarbonat- von der löslichen Gruppe:**

**Ammoniumcarbonatgruppe:**

Ca, Sr, Ba

**Lösliche Gruppe:**

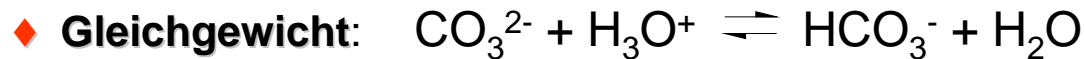
Mg, Li, Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4^+$

**Basis:** Die Löslichkeit der Erdalkalimetallcarbonate nimmt vom Magnesium zum Barium stark ab (besonders zwischen Mg u. Ca)

⇒ bei ausreichender  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration können  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  als Carbonate gefällt werden, während  $\text{Mg}^{2+}$  und die lösliche Gruppe in Lösung bleiben.



# Das Carbonat/Hydrogen-carbonat-Gleichgewicht



- ⇒ Gleichgewicht läßt sich über den pH-Wert einstellen
- ⇒ Eine mit Ammoniumsalzen gepufferte Ammoniaklösung hat den richtigen pH-Wert

**Achtung:** Die Lösung muß genug Ammoniumionen enthalten, entsprechend ammoniakalisch und genügend heiß sein (Sieden !), sonst kann die Fällung unterbleiben. Zuvor nicht gefällte Ionen insbesondere der Schwermetalle, die ebenfalls schwerlösliche Carbonate bilden können, fallen hier aus. Alle anderen gelangen in die lösliche Gruppe !

**Wichtig:** Spektroskopische Untersuchung gemäß Spektrallinien aus Jander, Blasius elementar wichtig ! Zusammen mit Gruppentrennung eindeutiges Ergebnis möglich ! Flammenfärbung ist nur eine Vorprobe !!

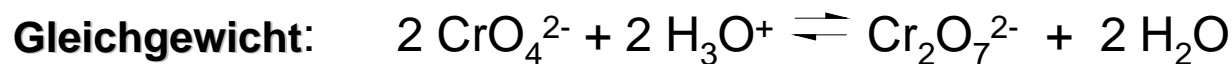
# Trennung und Nachweise der Elemente der Ammoniumcarbonatgruppe

## ◆ Ba:

- Carbonatniederschlag in wenig (verd.) Essigsäure aufnehmen
- NaOOCCH<sub>3</sub> zugeben, pH überprüfen (4-7) !!!
- mit heißer K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- Lösung versetzen

**(Bariumchromat ist deutlich schwerer löslich, als die entsprechenden Ca und Sr - Verbindungen)**

⇒ bei definierter CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration kann BaCrO<sub>4</sub> gefällt werden, während Ca<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup> in Lösung bleiben.



⇒ über den pH-Wert die richtige CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration einstellen durch Essigsäure/Acetat-Puffer.

⇒ gelber Niederschlag von  $\text{BaCrO}_4$   
mit verd.  $\text{HCl}$  aufnehmen und  $\text{BaSO}_4$  fällen und Spektroskopie !

# Trennung und Einzelnachweise von Ca neben Sr

- zunächst Ca und Sr wieder als Carbonat fällen, um die Lösung chromat-frei zu bekommen
- $\text{CaSO}_4$  löst sich ein wenig in Wasser  $\text{SrSO}_4$  ist praktisch unlöslich.
- Ca-Oxalat ( $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) ist deutlich weniger löslich als  $\text{CaSO}_4$
- ◆ Sr:
  - Lösung mit gesättigter  $\text{CaSO}_4$ -Lösung versetzen  
⇒ farbloser Niederschlag von  $\text{SrSO}_4$
  - spektroskopisch überprüfen (siehe Kristallaufnahmen Jander-Blasius)
  - mikrochemisch über  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
  - im Alkalischen als gelbes Chromat

◆ Ca:

- $\text{Sr}^{2+}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vollständig fällen und das Zentrifugat mit Ammoniumoxalat- Lösung versetzen  
⇒ farbloser Niederschlag von  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$
- spektroskopisch überprüfen
- mikrochemisch über  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

**Achtung: Sr-Fällung vor Ca-Nachweis notwendig.  $\text{CaSO}_4$ -Fällung als Nachweis ansonsten nicht aussagekräftig. Ca-Anteil wird durch  $\text{CaSO}_4$ -Vorfällung jedoch verringert !**

# Nachweise der Elemente der löslichen Gruppe

Keine Gruppenfällung mehr möglich. Einzelnachweise zum Teil nicht aussagekräftig, insbesondere, wenn Elemente anderer Gruppen durchgeschleppt wurden !

⇒ Spektroskopie als Nachweis für Na, K, Rb, Cs, Li !!

- **Aber** : Mg,  $\text{NH}_4^+$  nicht über Spektroskopie nachweisbar !!

**Achtung: Na-Spektrallinie nur dann ein Nachweis, wenn anhaltend zu erkennen ist.**

- Filtrat der Ammoniumcarbonatgruppe einengen, Ammoniumsalze vollständig abrauchen !! Schwach sauer aufnehmen.

◆ Mg:

- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung möglich im stark Alkalischen (Achtung: Ammoniumsalze!)
- Nachweis mit Titangelb oder als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

◆  $\text{NH}_4^+$ :

- Nachweis als  $\text{NH}_3$  am Lackmuspapier aus der Ursubstanz, NICHT im Trennungsgang !!

◆ K:

- als  $\text{KClO}_4$  (weiß), Temperatureinfluß der Löslichkeit beachten !
- als  $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$  (weiß) bei pH = 3-4
- spektroskopisch !!!

◆ Na:

- spektroskopisch, anhaltende (!) Flammenfärbung !

◆ Li, Rb, Cs:

- spektroskopisch, teilweise K-Nachweise
- Li tritt in Flamme und spektralanalytisch häufig vor allen anderen Elementen auf

**Achtung: Mg-Titangelb Nachweis wird empfindlich durch Ca gesteigert und von anderen zweiwertigen Kationen gestört !! Fast alle "schwerlöslichen" K- oder Na-Verbindungen gibt es auch als Rb- oder Cs-Verbindungen.**

**Schwerlöslichkeit von Verbindungen der löslichen Gruppe deutlich geringer, als in anderen Gruppen !**

⇒ mikrochemische Möglichkeiten beachten !