

# 5. Analyse

## Die „kleine“ Vollanalyse (alle bisherigen Kationen)

Die kleine Vollanalyse erstreckt sich über alle Gruppen des Trennungsgangs und kann alle bislang behandelten Kationen enthalten (Se, Te, Pb, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Fe, Al, Cr, Zn, Co, Ni, Mn, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K, Li, Rb, Cs,  $\text{NH}_4^+$ )

Dafür ist das nachzuweisende Anionenensemble um  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  sowie  $\text{BO}_3^{3-}$  verringert.

Anwendung des bislang Erarbeiteten, insbesondere der Substanztrennung mittels der Gruppenfällungen !

# Vorgehensweise

## Löseversuche:

- Fraktioniertes Lösen beachten, u.U. Trennungsgang sowohl mit HCl- als auch mit Königswasser- oder anderen Auszügen bearbeiten.

## Vorproben:

- Störungen beachten ! Vorproben in Vollanalysen bedürfen größerer Vorsicht aufgrund sehr viel zahlreicherer Störungsmöglichkeiten

## Rückstände:

- Rückstände können nur zum Teil mit Einzelnachweisen (z.B.  $\text{SnO}_2$ ) oder Vorproben sowie spektralanalytisch erfaßt werden  
⇒ Aufschlüsse (Reihenfolge: Saurer Aufschluß, Soda-Pottasche, Alkali-Hydroxid-Schmelze, Freiburger Aufschluß)

# Allgemeine Hinweise

- Vielzahl von nachzuweisenden Teilchen bedingt Gefahr der „Unterrepräsentation“ durch geringe Konzentration in der Analyse
  - ⇒ Substanz gut homogenisieren
  - ⇒ Substanzmaßstab sinnvoll anpassen !
  - ⇒ Nachweis- und Erfassungsgrenzen beachten !
- Gruppentrennungen müssen vollständig sein, ansonsten werden Teilchen in spätere Gruppen verschleppt
  - ⇒ Vollständig prüfen ! Ev. Nachfällungen ausführen !
- Waschen von Gruppenfällungen unbedingt erforderlich, ansonsten Auftreten von Teilchen aus späteren Gruppen des Trennungsganges. Diese Teilchen sind dann u.U. nachher nicht mehr an der richtigen Stelle nachweisbar.
  - ⇒ Richtig waschen bedeutet unter den Fällungsbedingungen !
  - ⇒ vollständig, wenn z.B. aus HCl-Auszug Chlorid kaum oder gar nicht mehr nachweisbar ist.

- Farben von Lösungen und Fällungen sowie der Ursubstanz beachten. Muß hinterher ein stimmiges Ergebnis geben.
- pH-Werte sind essentiell für Gelingen von Fällungen und Gruppentrennungen.  
Einfluß des MWG auf Konzentrationen. Siehe z.B. Gleichgewicht  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  !
- Oxidationsstufen müssen richtig eingestellt werden, um Teilchen zu fällen (z.B.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$  etc.)

**ACHTUNG:** Diese Analyse ist ohne das Durchführen des Trennungsganges nicht mehr zu bearbeiten !

# 6. Analyse

**Die erweiterten H<sub>2</sub>S- und Urotropin-Gruppen mit „Seltenen Elementen“ (Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Tl, Se, Te, Mo; Fe, Al, Cr, In, W, V, Zr, Ti, La, Ce)**

**Die Analyse umfaßt die folgenden neuen Elemente:**

- **H<sub>2</sub>S-Gruppe:** Tl, Mo sowie das Bearbeiten von Se, Te hier
- **Urotropin-Gruppe:** In, W, V, Zr, Ti, La, Ce

Um Se und Te abzutrennen, kann auch eine Reduktionsgruppe herangezogen werden (siehe 1. Analyse) !

Diese ist aber meist nicht vollständig; Se und Te geraten dann auch in H<sub>2</sub>S-Gruppe.

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

Bei der Abtrennung der H<sub>2</sub>S-Gruppe werden die Elemente Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Tl, Se, Te und Mo gefällt.

Je nach Beschaffenheit der Analyse und verwendeter Lösungsmittel können Tl, Hg, Mo, As, Sb und Sn in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen.

⇒ Einstellung definierter Oxidationsstufen notwendig

⇒ Oxidations-, Reduktionsschritte vor H<sub>2</sub>S-Fällung !

- Analyse mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (oder Br<sub>2</sub>-Wasser) oxidieren um alle Elemente in die höheren Oxidationsstufen zu überführen.

- Reduktion mit HI-Lösung (~1 mol/l) und gleichzeitige Fällung von TlI·I<sub>2</sub>

**Vorteile:** HI-Reduktion verhindert unnötige Schwefelbildung durch oxidierende Analysen; minimiert benötigte H<sub>2</sub>S-Menge. Schwerlösliche Iodide gehen während der Fällung in schwerer lösliche Sulfide über. Tl kann so vollständig abgetrennt werden.

Anstelle von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> kann auch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Lösung verwendet werden (Sn vollständig Sn(IV)).

- ◆ Verfahren wie in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe: Fällung mit max.  $\text{H}_3\text{O}^+$ -konz. von 2/mol beginnen
- ◆ Es fallen :  $\text{TlI}\cdot\text{I}_2$  (gelb),  $\text{As}_2\text{S}_3$  (gelb),  $\text{SnS}_2$  (hellgelb),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (orange),  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $(\text{SnS})$ ,  $\text{MoS}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (schwarz bis braun),  $\text{Se}$  (rot),  $\text{Te}$ (schwarz) und  $\text{CdS}$  (eigelb).

**Achtung:** Die Fällung von  $\text{MoS}_3$  tritt verschleppt ein und ist selten mit einem Male vollständig ! Mehrere Nachfällungen auch unter Erwärmen sind notwendig (ev. hier auch für As). Druckfällungen nur in Absprache mit dem Assistenten !!!

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

**Die Kupfergruppe enthält nun:**

- Hg, Pb, Tl, Bi, Cu, Cd

**Die Arsengruppe enthält nun:**

- Sb, Sn, Mo, Se, Te, As

## Trennung der Arsen- von der Kupfergruppe

- ◆ Die Sulfide der As-Gruppe bilden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ - bzw.  $\text{LiOH}/\text{KNO}_3$ -Lösung lösliche Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe, während die Sulfide der Cu-Gruppe zurückbleiben.

# Trennung und Nachweise der Elemente der Kupfer-Gruppe

- Rückstand der Untertrennung mit warmer halbkonz.  $\text{HNO}_3$  behandeln
  - ⇒ Pb, Tl, Bi, Cu und Cd gehen in Lösung HgS (schwarz oder rot) bleibt zurück
- ◆ Hg:
  - wie bei Analyse 2
  - Lösung (Pb, Tl, 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



◆ Pb:

- wie bei Analyse 2
- Lösung mit konz. HCl und etwas NaClO<sub>3</sub>-Lösung versetzen (ev. auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), kochen und mit Überschuß einer 5-molaren NaOH stark alkalisch machen
  - ⇒ Es fallen Tl(OH)<sub>3</sub> (dkl.braun), Bi(OH)<sub>3</sub> (weiß), Cd(OH)<sub>2</sub> (weiß) und Cu(OH)<sub>2</sub> (hellblau)

**Achtung: Mo kann in die Kupfergruppe verschleppt werden !  
Gemeinsame Hydroxid-Fällung aller noch verbliebener Elemente wird von Mo nicht mitgemacht. Mo auch hier nachweisbar. Oxidationsschritt muß vollständig funktionieren, sonst gelingt Fällung von Tl(III)-Hydroxid nicht !**

- Hydroxidniederschlag in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen und KBr zugeben.  
Ev. Erwärmen notwendig.
  - ⇒ TlBr (gelb) fällt aus.

◆ Tl:

- Erneute Fällung von Tl(OH)<sub>3</sub> wie oben (erst HCl und NaClO<sub>3</sub> zum Lösen, dann 5-molare NaOH-Lsg. zugeben)
  - spektroskopisch an grüner Spektrallinie
  - mit HI-Lösung erneute Fällung von TlI·I<sub>2</sub> (gelb, ev. Braunanteile)

**Achtung:**  $\text{NaClO}_4$ -Zugabe vervollständigt  $\text{TlBr}$ -Fällung. Waschen mit  $\text{KBr}$ -Wasser hier erforderlich ! Wenn Redoxschritte nicht vollständig sind, treten für Thallium unerwartet Gelb- und Brauntöne auf.

**Achtung:** Alle Thalliumverbindungen sind giftig !!! Besondere Gefahr bei nicht- schwerlöslichen Vbdg. !

**Auch Dämpfe der Flammenfärbung und Stäube nicht einatmen !**

- Lösung (Bi, Cu, Cd) (blaue Lösung = Kupfer !) ammoniakalisch machen

◆ Cu, Bi, Cd:

- behandeln wie zuvor.

**Achtung:** Cyanidlösungen NIE ansäuern ! Ansonsten entsteht hoch giftiges  $\text{HCN}$ -Gas! Bittermandel-Geruch. Informieren Sie sich über Entsorgung von Cyanidlösung !! (Sicherheitsbelehrung, Assistentenkolloquium)

Entsteht bei letzter Prüfung auf  $\text{CdS}$  ein dunkler bis schwarzer Niederschlag, hat Trennung innerhalb der Gruppe versagt ! Mo ??

# Trennung und Nachweise der Elemente der Arsengruppe

- Lösung (Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe von As, Sb, Sn) mit HCl ansäuern
  - ⇒ Die Sulfide von Mo und As sowie Se, Te (elementar) fallen erneut aus (Farben beachten!)
  - ⇒  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$  gehen in Lösung.
- ◆ Sn, Sb:
  - wie bei Analyse 2
  - Niederschlag mit konz. Ammoniumcarbonat-Lsg. behandeln⇒ As geht als Oxo- oder Thiooxoarsenat in Lösung
- ◆ As:
  - wie bei Analyse 2
  - Rückstand mit Königswasser lösen,  $\text{HNO}_3$  vollständig vertreiben, fast vollständig einengen und mit verd. HCl aufnehmen.

◆ Mo:

- Zinkgranalien zugeben:

⇒ Se, Te fallen erneut als Elemente aus, Mo wird von Mo(VI) über (V) bis (III-IV) reduziert. Oxidationsstufenmix zeigt blaue Farbe (Molybdänblau).

- Molybdänblau (auch Vorprobe)

-  $K_3[Mo(SCN)_3]$  (rot) aus verd. HCl. + Reduktionsmittel

**Achtung: Molybdänblau ist in verd. Lösungen u.U. nicht gut zu sehen. Einengen ! Nachweis mit KSCN wird durch konz. HCl wieder entfärbt, verd. HCl verwenden. Auf Molybdänblau auch während Trennungsgang achten !**

◆ Se, Te:

- wie bei Analyse 2

**Achtung: Für Vollanalyse erneut auf Vollständigkeit der  $H_2S$ -Fällung achten !**

**Nachfällung nach einer Nacht ausführen für Mo, zum Teil aber auch As.**

# Abtrennung der Urotropin-Gruppe

**Die Abtrennung der Urotropingruppe erweitert die 3.Analyse und enthält die Elemente Fe, Al, Cr, In, W, V, Zr, Ti, La und/oder Ce**

- ◆ Es können die Hydroxide von Al, Cr, Fe, Zr, Ti, La und Ce gefällt werden (bis auf Cr und Fe alle weiß).
- ◆ Zusätzlich können schwerlösliche Fe-Salze der Oxoanionen von W, V (und P) gefällt werden ( $\text{FeVO}_4$  rotbraun,  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  rotbraun und  $\text{FePO}_4$  gelblich-weiß).
- ◆ In stark alkalischer Lösung zeigen etliche Elemente amphoterer Verhalten, d.h. ihre Ionen bilden Hydroxokomplexe und gehen wieder in Lösung. Richtige Oxidationsstufe für Fällung wichtig !

**Achtung:** Zur vollständigen Fällung aller Elemente der Gruppe ist eine  $\text{NH}_3$ -Fällung nicht hinreichend ! Stattdessen wird –auch im Hinblick auf die richtigen Oxidationsstufen- die Urotropin-Fällung zwingend notwendig ! Ansonsten können Elemente u.U. nicht nachgewiesen werden und verschleppen sich an das Ende des Trennungsgangs.

## Zu den Vorteilen der Fällung mit Urotropin, siehe 3. Analyse !

### 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  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  und  $\text{VO}_4^{3-} / \text{VO}_3^-$  testen
    - ⇒ **NUR** 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  $\text{HCl}$  vor der Zugabe angesäuert werden, so daß pH von 5-6 eingestellt ist! Aber: Nicht Urotropinlösung in stark saure Analysenlösung geben, da sonst Gruppenfällung vollständig unterbleiben kann wegen Urotropin-Zersetzung ! Richtiger pH-Wert wichtig !!!

- ◆ Nachfällen mit konz.  $\text{NH}_3$  aus dem Filtrat nach Abtrennung der Fällung anzuraten (bei Anwesenheit von La oder Ce).

# Trennung / Einzelnachweise der Elemente der Urotropin-Gruppe

- Niederschlag abzentrifugieren, mit heißem Wasser waschen. Auflösen des Niederschlages mit konz.  $\text{HCl}$ ; Ausethern von Eisen.

**Achtung:** Ether ist leicht entzündlich und neigt zu plötzlichem Verdampfen bei Zugabe auf heiße, konz. Säuren ! Brandgefahr ! Behutsames Arbeiten erforderlich ! Nicht in Abzug mit laufendem Brenner ausführen !!! Behutsames Belüften nach Umschütteln, da sich Überdruck aufbauen kann !

◆ Fe:

- wie gehabt (siehe 3.Analyse)

# ⇒ Alkalisturz

d.h. die zuvor mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierte

Lösung wird zu Lösung aus 30%  $\text{NaOH}$  / 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

◆ **Der Alkalisturz enthält:**  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}_2^*\text{aq}$  und  $\text{ZrO}_2^*\text{aq}$

- Niederschlag mit heißer Ammoniumnitratlösung waschen.

Darin können Ti, Zr, Fe (u. Mn) bei Abwesenheit der Lanthanide nebeneinander nachgewiesen werden.

- Ansonsten Nd. mit wenig konz.  $\text{HCl}$  auflösen und einige Tropfen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung zugeben

◆ **Zr:**

- Mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Nd. Von  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  (weiß, flockig) auch aus halb konz.  $\text{HCl}$  fällbar
- Alizarin-S-Farblack (aber massive Störungen bei Nachweis nebeneinander!)



**Achtung: Gleichzeitige Anwesenheit von Zr und  $\text{PO}_4^{3-}$  in Urotropin-Gruppe wegen Schwerlöslichkeit ausgeschlossen !! Zr-Phosphatfällung muß genügend HCl - sauer sein, sonst kann Ti mitfallen !!**

- Lösung einengen, in Kälte Ammoniak/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fällern, La/Ce, Fe fallen aus.

◆ Ti:

- mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Bildung des Peroxokations  $\text{TiO}_2^{2+*aq}$  (gelb), nach Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orange (Fe bei Nw nebeneinander maskieren)

- mit Zn + HCl Reduktion zu rotvioletterm  $[\text{Ti(III)(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$

- Die Lanthanide werden aus saurer Lösung (etwa pH = 1) als Oxalate oder Fluoride gefällt. Mit fallendes Zr-Oxalat löst sich im Überschuß Oxalsäure wieder auf.

Fluoride maskieren Fe und Ti, so daß diese nicht mehr stören.

**Achtung: Fluoride maskieren Fe und Ti, so daß diese nicht mehr nachgewiesen werden können / nicht mehr stören.**

◆ La/Ce:

- Fällung als Oxalate oder Fluoride
- Ce ergibt gelbe Farbe von Ce(IV) bei Oxidationen, La nicht.
- Ce als  $\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{OOH})$  (gelb-braun) in ammoniak./alkalisch  $\text{H}_2\text{O}_2$   
⇒ Erhitzen ⇒  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  (gelb) (z.B. im Alkalisturz)

**Achtung: Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  stört durch gelbe Chlorokomplexe im HCl-Sauren die Farbenbetrachtungen bei Ti und Ce.**

**Das Filtrat des Alkalisturzes enthält alle die Hydroxo-Anionen der amphoteren Hydroxide sowie die Oxoanionen:  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{In}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$**

- mit etwas konz. HCl abstumpfen bis zur schwach sauren Reaktion. Mit  $\text{SO}_2$ -Wasser und Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) reduzieren (V, Cr bis +III) und mit NaOH versetzen bis zur stark alkalischen Reaktion ( $\text{pH} > 14$ ), aufkochen.  
⇒ Fällung der Hydroxide  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (grün) und  $\text{V}(\text{OH})_3$  (braun)
- Niederschlag mit etwas halbkonz. HCl und konz.  $\text{HNO}_3$  aufnehmen, einengen und mit verd. HCl verdünnen (V(+V) als  $\text{VO}_3^- / \text{VO}_4^{3-}$  und Cr(+III)). Mit NaOH erneut stark alkalisch machen. Fällung nur von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (grün)

◆ Cr:

- wie gehabt (siehe 3.Analyse)

◆ V:

- zu alkalischer Lösung  $H_2S$ -Wasser geben
  - ⇒  $VS_4^{3-}$  (rotviolett, intensiv) , beim Ansäuern fällt braunes  $V_2S_5$
- Farbenspiel des V in verschiedenen Oxidationsstufen beachten !
- In Siedehitze mit ges.  $BaCl_2$ -Lösung versetzen bis zur vollständigen Fällung von  $BaSO_4$ ,  $Ba_3(PO_4)_2$  und  $BaWO_4$  (alle weiß).
- Nd. mit  $HNO_3$  kochen, zurück bleiben  $BaSO_4$  sowie  $WO_3^*aq$  (erst weiß, nach Kochen gelb).

◆ W:

- Fällung von  $WO_3^*aq$  mit oxidierenden und starken Säuren (auch schon Ursubstanz), nach Übergang in  $H_2WO_4$  gelb.
  - Nachweis mit Hydrochinon (rotviolett)
  - Wolframblau analog zu Molybdänblau

**Achtung: Hydrochinonnachweis wird von Ti, Mo, V gestört, Wolframblau von Mo. Beim Behandeln der Analyse mit konz. Säuren bleibt W oft im Rückstand (s.o.).**

- Filtrat kurz mit wenig Perhydrol zur Zerstörung des restlichen Dithionits kochen. Letztes BaSO<sub>4</sub> ev. abtrennen und im neutral bis schwach sauren Medium mit H<sub>2</sub>S behandeln.

◆ In:

- Fällung von In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>
- Chinalizarin in verd. HCl (rotviolett)
- violette Flammenfärbung, Spektroskop !

◆ Al:

- wie gehabt (siehe 3.Analyse)

# 7. Analyse

## Die „große“ Vollanalyse (alle Kationen)

Die große Vollanalyse erstreckt sich über alle Gruppen des Trennungsgangs und kann alle im Praktikum behandelten Kationen enthalten (Se, Te, Pb, Hg, Ag, Cu, Bi, Tl, Cd, As, Sb, Sn, Mo, Fe, Al, Cr, In, W, V, Zr, Ti, La, Ce, Zn, Co, Ni, Mn, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K, Li, Rb, Cs,  $\text{NH}_4^+$ )

Dafür ist das nachzuweisende Anionenensemble um  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  sowie  $\text{BO}_3^{3-}$  verringert.

Anwendung des bislang Erarbeiteten, insbesondere der Substanztrennung mittels der Gruppenfällungen !

# Vorgehensweise

## Löseversuche:

- Fraktioniertes Lösen beachten, u.U. Trennungsgang sowohl mit HCl- als auch mit Königswasser- oder anderen Auszügen bearbeiten.

## Vorproben:

- Störungen beachten ! Vorproben in Vollanalysen bedürfen größerer Vorsicht aufgrund sehr viel zahlreicherer Störungsmöglichkeiten

## Rückstände:

- Rückstände können nur zum Teil mit Einzelnachweisen (z.B.  $\text{SnO}_2$ ) oder Vorproben sowie spektralanalytisch erfaßt werden  
⇒ Aufschlüsse (Reihenfolge: Saurer Aufschluß, Soda-Pottasche, Alkali-Hydroxid-Schmelze, Freiburger Aufschluß)

# Allgemeine Hinweise

- Vielzahl von nachzuweisenden Teilchen bedingt Gefahr der „Unterrepräsentation“ durch geringe Konzentration in der Analyse
  - ⇒ Substanz gut homogenisieren
  - ⇒ Substanzmaßstab sinnvoll anpassen !
  - ⇒ Nachweis- und Erfassungsgrenzen beachten !
- Gruppentrennungen müssen vollständig sein, ansonsten werden Teilchen in spätere Gruppen verschleppt
  - ⇒ Vollständig prüfen ! Ev. Nachfällungen ausführen !
- Waschen von Gruppenfällungen unbedingt erforderlich, ansonsten Auftreten von Teilchen aus späteren Gruppen des Trennungsganges. Diese Teilchen sind dann u.U. nachher nicht mehr an der richtigen Stelle nachweisbar.
  - ⇒ Richtig waschen bedeutet unter den Fällungsbedingungen !
  - ⇒ vollständig, wenn z.B. aus HCl-Auszug Chlorid kaum oder gar nicht mehr nachweisbar ist.

- Farben von Lösungen und Fällungen sowie der Ursubstanz beachten. Muß hinterher ein stimmiges Ergebnis geben.
- pH-Werte sind essentiell für Gelingen von Fällungen und Gruppentrennungen.  
Einfluß des MWG auf Konzentrationen. Siehe z.B. Gleichgewicht  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  !
- Oxidationsstufen müssen richtig eingestellt werden, um Teilchen zu fällen (z.B.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$  etc.)

**ACHTUNG:** Diese Analyse ist ohne das Durchführen des Trennungsganges nicht mehr zu bearbeiten !



# 8. Analyse

**Die Anionenanalyse ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ )**

**Nachweis und Angabe von Kationen spielen bei dieser Analyse keine Rolle !**

- ◆ **Als erstes Testen:** Ist Analyse sauer oder alkalisch, ist sie hygroskopisch, wirkt sie ev. oxidierend oder reduzierend auf geeignete Reagentien ?  
⇒ muß zum Ergebnis passen

**Achtung:** Anionenanalysen reagieren mit unter mit sich selbst !!!  
**Schnelles Arbeiten erforderlich !! Nachweise aus Ursubstanz nutzen, soweit möglich !**

- ♦ Die Anionen liegen in der 8. Analyse zumeist als leicht lösliche Salze vor, d.h. es ist u.U. kein Soda-Auszug notwendig. Besser aber immer Sodaauszug für Trennungsgang verwenden.

**Wichtig sind gewisse Vorproben, insbesondere Fällungen, die Aufschluß auf die Notwendigkeit der Gruppen des Anionentrennungsgangs geben:**

- Verhalten gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aller Konzentrationen
- Sodaauszug mit  $\text{HCl}$
- Sodaauszug mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{AgNO}_3$
- Essigsäure und  $\text{CaCl}_2$
- Prüfung auf oxidierende Substanzen (SA, KI und Stärkelösung)
- Prüfung auf redizierende Substanzen (SA, Iodlösung)

# Der Trennungsgang der Anionen

- ♦ Anionentrennungsgang macht sich verschiedene Nitrate zur Auftrennung zu Nutze
- ♦ Nacheinander sind fällbar die  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und die  $\text{AgNO}_3$ -Gruppe, zurück bleibt –wie beim Kationentrennungsgang- eine lösliche Gruppe.

# Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe

♦ Sie enthält die Anionen, die in schwach alkalischer Lösung schwerlösliche Ca-Salze bilden:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ .

- Sodauszug mit Wasser verdünnen und mit etwas verd. NaOH versetzen (etwa 4ml auf 50 ml Lösung) und mit 1 molarer  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung kochen.

- Farblosen Niederschlag mit etwa halb soviel verd. Essigsäure aufnehmen und dieselbe Menge Wasser zugeben

⇒  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  gehen in Lösung,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SiO}_4^{4-}$  bleiben zurück.

♦  $\text{CO}_3^{2-}$ : - aus der Ursubstanz wie gewohnt !

♦  $\text{BO}_3^{3-}$ : - aus der Ursubstanz wie gewohnt !

♦  $\text{SO}_4^{2-}$ : - aus dem Rückstand (wie üblich)

♦  $\text{SiO}_4^{4-}$ : - aus dem Rückstand (wie üblich)

- ◆  $\text{SO}_3^{2-}$ : - Aus Lösung: Cyanoferrat-Nachweis: rot bei Sulfit
  - Formaldehyd und Phenolphthalein: rot
- ◆  $\text{PO}_4^{3-}$ : - Aus Lösung:  $\text{SO}_2$  verkochen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnen (wie üblich)

## Die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe

- ◆ Sie enthält die Anionen, die im Anschluß an die  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe noch schwer löslichere Ba-Salze bilden:  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
  - Mit verd.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung fällen und mit viel kaltem Wasser auswaschen
    - ⇒  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  gehen in Lösung,  $\text{SO}_4^{2-}$  bleibt zurück.
- ◆  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ :
  - Reduzieren mit  $\text{SO}_2$ -Wasser ⇒  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$
  - Lösung leicht mit verd.  $\text{HNO}_3$  ansäuern, mit 5%iger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzen zur Fällung von  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgI}$ .
  - $\text{AgI}$  und  $\text{AgBr}$  mit  $\text{Zn}$ /verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lösung bringen
    - ⇒ Nachweis  $\text{Br}^-$  neben  $\text{I}^-$  mit Chlorwasser/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

**Achtung:** Dies ist ein Sekundärnachweis von  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{BrO}_3^-$  über  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  ! Nur im Trennungsgang frei von Störung durch Halogenidionen !

# Die $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe

- ◆ Sie dient in diesem Fall nur zur Abtrennung von  $\text{S}^{2-}$ . **Nur für sulfidhaltige Analysen!**  
Nachweis aus Ursubstanz beachten ! Vorprobe !!
- ◆  $\text{S}^{2-}$ : - wie üblich mit Pb-Acetat.

# Die $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ -Gruppe

- ◆ Sie enthält die Anionen, die im Anschluß an die anderen Gruppen noch schwer lösliche Ag-Salze bilden können:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ .
- schwach ammoniakalisch machen, mit stark verd.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzen, erhitzen und mit verd.  $\text{HNO}_3$  gerade ansäuern, erneut kochen.
- ◆  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :
  - Schwarzfärbung der Fällung zeigt  $\text{S}^{2-}$ , d.h. bei korrekter, vollständiger Gruppentrennung Thiosulfat an.

**Achtung:** Bei Abwesenheit von  $S_2O_3^{2-}$  kann ohne ammoniakalisch zu machen, gleich mit  $HNO_3$  versetzt werden. Sonst stammt hier nachgewiesenes  $S^{2-}$  zumindest zum Teil von Thiosulfat.

- Beim kalten Digerieren mit gesättigter  $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung lösen sich wieder:  
 $Cl^-$ ,  $(IO_3^-)$ ,  $(BrO_3^-)$
- Reduzieren mit  $SO_2$ -Wasser
  - ⇒  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$
  - ⇒ erneut mit  $AgNO_3$  fällen und mit gesättigter  $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung digerieren
- ◆  $Cl^-$ :
  - Ansäuern der Lösung, weißes  $AgCl$  fällt aus
- ◆  $Br^-$ ,  $I^-$ :
  - Nachweise wie oben nur jetzt direkt auf Halogenid-Ionen.
- ◆  $SCN^-$ :
  - Teil des Niederschlages mit Wasser aufnehmen und mit  $HCl/FeCl_3$ -Lösung versetzen
    - ⇒ Rotes Fe-Thiocyanat bei  $SCN^-$ .

# Die lösliche Gruppe

♦ Sie enthält alle noch in der Analyse verbliebenen oder nicht oder nur teilweise gefällten Anionen. Idealerweise aber nur noch  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  und  $\text{ClO}_4^-$ .  $\text{BrO}_3^-$  wird aber häufig mitgeschleppt.

♦  $\text{NO}_2^-$ :

- aus Ursubstanz wie für  $\text{NO}_3^-$

♦  $\text{ClO}_3^-$ :

- Reduzieren mit Zn und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Sekundärnachweis über entstandene Chloridionen

♦  $\text{ClO}_4^-$ :

- Nach zuvoriger, erneuter  $\text{AgNO}_3$ -Fällung mittels Verglühen zu  $\text{AgCl}$
- $\text{ClO}_4^-$  als Fällung von farblosem  $\text{KClO}_4$

**Achtung:** Verbliebene Halogenide müssen vor Verglühen zu  $\text{AgCl}$  unbedingt entfernt werden !!

**Trockene Chloratnachweise mit Phosphor sind streng verboten ! Von ihnen geht aufgrund der Explosivität eine extreme Gefährdung aus !**

# 9. und 10. Analyse

**Die Abschlußanalyse (Analyse 9 und 10) wird in Gruppen zu zwei bis drei Personen an zwei Nachmittagen von den Praktikanten durchgeführt.**

- ◆ Zwei technisch orientierte Stoffe und -gemenge
- ◆ Anwendung des gesamten Praktikumswissens bezüglich Kationen und Anionen
- ◆ Erkennen von Haupt und Nebenbestandteilen

**Achtung:** Für die Abschlußanalyse ist es wichtig, herauszufinden, worum es sich handelt. Für einen Stahl reicht beispielsweise die reine Angabe von Eisen als Hauptbestandteil nicht aus ! Ein Literaturstudium in der Bibliothek ist entsprechend erwünscht.