

# Analysenplan

Praktikum Anorganische Chemie, Modul 5, MN-C-AC, SS 2008

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

## Punktesystem

Analysen nicht mehr bedingungslos wiederholen bis zur Richtigkeit der Analyse. Anstelle Punktesystem für die Analysen. Punkteermittlung nach mgl. Korrektur der Analyse. Danach Weiterarbeit an nächster Analyse. Reichen Gesamtpunkte am Ende des Semesters nicht aus, können zusätzliche Vollanalysen (Analyse 7) bis zum Ende der Praktikumszeit bearbeitet werden.

**Ausnahme:** Abschlußanalyse (Analyse 9 und 10).

Muß richtig erkannt werden, sonst erfolgt Ausgabe einer neuen Abschlußanalyse.

## Punktevergabe

**Analysen 1-6** ergeben je **10** mögliche Punkte. Falsche Kationen, "Seltene Elemente" und Anionen ergeben je 1 Punkt Abzug.

**Analyse 7** ergibt 15 Punkte. Abzüge wie oben.

**Analyse 8** ergibt 15 Punkte. Abzüge wie oben.

**Analyse 9 und 10** ergeben je 5 Punkte.

**Nur die richtige Abgabe** einer Analyse bei der ersten Abgabe ergibt die jeweils max. möglichen Punkte. Wird eine Korrektur nötig, wird automatisch ein Punkt abgezogen.

**Mögliche Punkte** 100 Punkte

**Benötigte Punkte** 50 Punkte

**Fehlende Punkte** können durch zwei weitere Analysen 7 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.

# 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  $\text{Ba(OH)}_2$ -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.

- **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**: Ursubstanz stark salpetersäuern, Ammoniummolybdat-Lsg. zugeben, Nachweis durch gelbes (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[P(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>].
- **BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>**: Ursubstanz u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Methanol. Grüne Flammenfärbung an Kapillarenspitze
- **SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>**: Bleitiegelprobe mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CaF<sub>2</sub>. Weißer Fleck von SiO<sub>2</sub> auf schwarzem Papier.

## Nachweise aus dem Sodauszug

- **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**: Ansäuern mit HCl, BaCl<sub>2</sub>-Lsg. zugeben, Nachweis durch weiße BaSO<sub>4</sub>-Fällung.
- **Cl<sup>-</sup>**: Ansäuern mit HNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>-Lsg. zutropfen, Nachweis durch weißes AgCl, auflösbar in NH<sub>3</sub>.
- **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**: wie oben aber aus dem Sodauszug
- **I<sup>-</sup>**: Analog zu Cl<sup>-</sup>, Fällung gelblich, nicht auflösbar in NH<sub>3</sub>. Mit Cl<sub>2</sub>-Wasser I<sub>2</sub>-Entwicklung.
- **S<sup>2-</sup>**: Sodauszug mit Cd-Acetat-Lsg. im Überschuß versetzen, Nachweis durch gelbes CdS.
- **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**: Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz. Fe<sup>2+</sup>-Lsg, unterschichten mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nachweis: brauner Ring.
- **BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>**: Eindampfen. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Nitratnachweis
- ◆ 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 SO<sub>2</sub>-Wasser aufnehmen  
⇒ Te: elementar, schwarz. (Ausnahme: grau).
- trocknen, in warmer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen: Te<sub>4</sub><sup>2+</sup> (rot-violette Lösung)

Die Elemente Se und Te können auch im Rahmen der H<sub>2</sub>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 SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (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 mitunter 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 H<sub>2</sub>S-Gruppe

## Trennung der Arsen- von der Kupfergruppe

- ◆ Die Sulfide von As, Sb und Sn bilden mit NH<sub>4</sub>S<sub>x</sub>- bzw. LiOH/KNO<sub>3</sub>-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 H<sub>2</sub>S-Wasser waschen !

Ausreichend: Kein Cl<sup>-</sup> mehr im Waschwasser. Wichtig für Abtrennung der H<sub>2</sub>S-Gruppe in der Vollanalyse !

**Achtung: H<sub>2</sub>S-Fällung muß vollständig sein ! Ev. Schwefelbildung verringert die Konz. an S<sup>2-</sup> 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 HgS (schwarz oder rot) bleibt zurück (es entsteht auch elementarer Schwefel)
- ◆ Hg:
  - Zur Sicherheit HgS in wenig konz. 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. Ammoniumtartratlg. 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  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  oder  $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$  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  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$

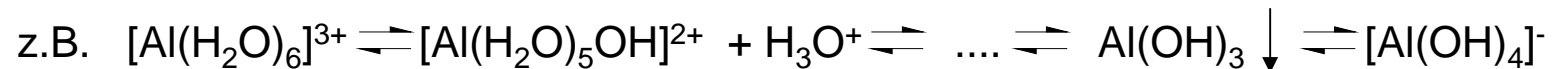
**Achtung: Leuchtprobe kann in Anwesenheit von viel As versagen !**  
**(Bei Vorprobe beachten). Behandeln der Sn-haltigen Ursubstanz mit**  
**Königswasser erzeugt  $\text{SnO}_2$ -Rückstand !**

# 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 Ammonium-sulfid-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.

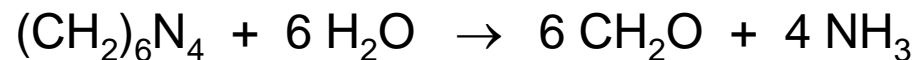
**Achtung:** Bei einigen Kationen liegt dieses Gleichgewicht in Wasser nicht links, d.h. Lösungen von Salzen dieser Elemente reagieren in Wasser sauer bis pH = 2 ! ⇒ Bsp.: Al, Fe.

# 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  $\text{HCl}$  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;
- Ausethern 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  $\text{Al(OH)}_3$ 
  - 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

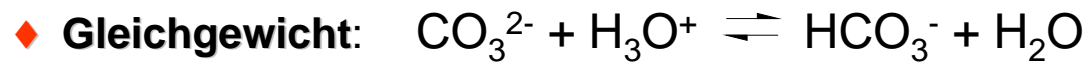
**Lösliche Gruppe:**

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 !!



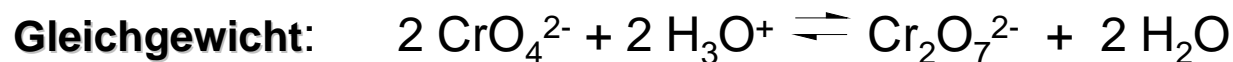
# Trennung und Nachweise der Elemente der Ammoniumcarbonatgruppe

## ♦ 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 !

# 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 „Seltenelementen“ (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 TIBr-Fällung. Waschen mit 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 HCN-Gas! Bittermandel-Geruch. Informieren Sie sich über Entsorgung von Cyanidlösung !! (Sicherheitsbelehrung, Assistentenkolloquium)

Entsteht bei letzter Prüfung auf 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  $[\text{Ti(III)}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

- 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<sub>2</sub>S-Wasser geben

⇒ VS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (rotviolett, intensiv) , beim Ansäuern fällt braunes V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

- Farbenspiel des V in verschiedenen Oxidationsstufen beachten !

- In Siedehitze mit ges. BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzen bis zur vollständigen Fällung von BaSO<sub>4</sub>, Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und BaWO<sub>4</sub> (alle weiß).

- Nd. mit HNO<sub>3</sub> kochen, zurück bleiben BaSO<sub>4</sub> sowie WO<sub>3</sub>\*aq (erst weiß, nach Kochen gelb).

◆ W:

- Fällung von WO<sub>3</sub>\*aq mit oxidierenden und starken Säuren (auch schon Ursubstanz), nach Übergang in H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 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 Zersetzung 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  
     $\Rightarrow$   $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  gehen in Lösung,  $\text{SO}_4^{2-}$  bleibt zurück.
- ◆  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ :
  - Reduzieren mit  $\text{SO}_2$ -Wasser  $\Rightarrow$   $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$
  - 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  
     $\Rightarrow$  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  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  kann ohne ammoniakalisch zu machen, gleich mit  $\text{HNO}_3$  versetzt werden. Sonst stammt hier nachgewiesenes  $\text{S}^{2-}$  zumindest zum Teil von Thiosulfat.

- Beim kalten Digerieren mit gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung lösen sich wieder:  
 $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{IO}_3^-)$ ,  $(\text{BrO}_3^-)$
- Reduzieren mit  $\text{SO}_2$ -Wasser  
 $\Rightarrow \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$   
 $\Rightarrow$  erneut mit  $\text{AgNO}_3$  fällen und mit gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung digerieren
- ◆  $\text{Cl}^-$ :
  - Ansäuern der Lösung, weißes  $\text{AgCl}$  fällt aus
- ◆  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ :
  - Nachweise wie oben nur jetzt direkt auf Halogenid-Ionen.
- ◆  $\text{SCN}^-$ :
  - Teil des Niederschlages mit Wasser aufnehmen und mit  $\text{HCl}/\text{FeCl}_3$ -Lösung versetzen  
 $\Rightarrow$  Rotes Fe-Thiocyanat bei  $\text{SCN}^-$ .

# 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.