

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 ₂ S-Gruppe)	s. Anionen
3	(NH ₃)- und (NH ₄) ₂ S-Gruppe	s. Anionen
4	(NH ₄) ₂ CO ₃ - und „lösliche“-Gruppe	s. Anionen
5	Kleine Vollanalyse (Analysen 1-4)	s.u. ohne I ⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , BO ₃ ³⁻ , S ²⁻
6	H ₂ S- + NH ₃ -Gruppe inkl. „Seltene Elemente“	s.u. ohne I ⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , BO ₃ ³⁻ , S ²⁻
7	Große Vollanalyse mit allen Elementen	s.u. ohne I ⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , BO ₃ ³⁻ , S ²⁻
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

NH₃-Gruppe:

Fe, Al, Cr

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

(NH₄)₂S-Gruppe:

Zn, Co, Ni, Mn

(NH₄)₂CO₃-Gruppe:

Ca, Sr, Ba

„lösliche“-Gruppe:

NH₄, Mg, Na, K, Li, Rb/Cs

Anionen & Abschlußanalyse

Anionen der Analysen 1-4

SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , BO_3^{3-} , SiO_4^{4-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , I^- , Cl^-

Anionenanalyse (Analyse 8)

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , BrO_3^- , Br^- , IO_3^- , ClO_3^- , 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.**

Punktvergabe:

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 (= Σ 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 (Na_2CO_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

- CO_3^{2-} : Ansäuern der Ursubstanz mit HCl oder HNO_3 (verd.), CO_2 -Entwicklung, Nachweis durch Trübung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg.
- NO_3^- : Zn, Sulfanilsäure und α -Naphthylamin auf Ursubstanz auf Uhrglas geben, Nachweis durch violetten Azofarbstoff.
- S^{2-} : Ursubstanz mit HCl ansäuern und auf Pb-Acetat getränktes Filterpapier geben, Nachweis durch braunes PbS. Ev. Zn zugeben.
- I^- : Cl_2 -Wasser zu Ursubstanz geben, erwärmen, Nachweis durch violette Ioddämpfe.

- PO_4^{3-} : Ursubstanz stark salpetersäuern, Ammoniummolybdat-Lsg. zugeben, Nachweis durch gelbes $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.
- BO_3^{3-} : Ursubstanz u. konz. H_2SO_4 u. Methanol. Grüne Flammenfärbung an Kapillarenspitze
- SiO_4^{4-} : Bleitiegelprobe mit konz. H_2SO_4 u. CaF_2 . Weißer Fleck von SiO_2 auf schwarzem Papier.

Nachweise aus dem Sodaauszug

- SO_4^{2-} : Ansäuern mit HCl , BaCl_2 -Lsg. zugeben, Nachweis durch weiße BaSO_4 -Fällung.
- Cl^- : Ansäuern mit HNO_3 , AgNO_3 -Lsg. zutropfen, Nachweis durch weißes AgCl , auflösbar in NH_3 .
- PO_4^{3-} : wie oben aber aus dem Sodaauszug
- I^- : Analog zu Cl^- , Fällung gelblich, nicht auflösbar in NH_3 . Mit Cl_2 -Wasser I_2 -Entwicklung.
- S^{2-} : Sodaauszug mit Cd -Acetat-Lsg. im Überschuß versetzen, Nachweis durch gelbes CdS .
- NO_3^- : Ansäuern mit H_2SO_4 , konz. Fe^{2+} -Lsg, unterschichten mit konz. H_2SO_4 , Nachweis: brauner Ring.
- BO_3^{3-} : Eindampfen. Konz. H_2SO_4 u. Methanol. Grüne Flammenfärbung an Kapillarenspitze

Nachweise aus dem Rückstand des Sodaauszuges

- S^{2-} : wie oben mit Pb-Acetatpapier + Zn
- SiO_4^{4-} : Trocknen. Bleitiegelprobe mit konz. H_2SO_4 u. CaF_2 . Weißer Fleck von 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 HCl und 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 AsO_4^{3-} wie Phosphat, Nitrit 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., SiO_2 in max.15min. ! Sonst „pfeift“ SiF_4 vorbei !
- ◆ Richtiges Ansäuern ist wichtig ! Sonst ev. anstelle Sulfatnachweis Fällung von BaCO_3 anstelle von BaSO_4 .
- ◆ Rückstände können auch Anionen verdecken ! So z.B. SO_4^{2-} in PbSO_4 , BaSO_4 , S^{2-} in HgS , PbS , I^- und Cl^- in AgCl und 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 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
 - ⇒ **Hg₂Cl₂**, 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 H₂S-Gruppe auf
 - ⇒ **PbCl₂**, weiß
 - PbCl₂ ist in kalter verd. HCl wenig, beim Erwärmen jedoch deutlich besser löslich
 - beim Abkühlen fällt PbCl₂ als Kristallnadeln wieder aus
 - die HCl-Fällung ist jedoch immer unvollständig
(siehe auch Pb in H₂S-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:

- PbCl₂ mit heißem Wasser herauslösen
- Nachweisen als: PbCrO₄(gelb) PbSO₄(weiß) PbI₂(gelb)

◆ Hg(I):

- verbleibenden Niederschlag mit verd. NH₃ versetzen
- ⇒ (HgNH₂Cl, weiß + Hg, schwarz)
KALOMEL = „schön schwarz“

◆ Ag:

- [Ag(NH₃)₂]⁺-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 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%- H_2O_2 , stark einengen.

⇒ SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-} (farblos)

◆ Se:

- in der Hitze mit SO_2 -Wasser versetzen.

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

- trocknen, in warmer konz. H_2SO_4 lösen: Se_8^{2+} (grüne Lösung)

◆ Te:

- eindampfen und mit wenig SO_2 -Wasser aufnehmen
⇒ Te: elementar, schwarz. (Ausnahme: grau).
- trocknen, in warmer konz. H_2SO_4 lösen: Te_4^{2+} (rot-violette Lösung)

Die Elemente Se und Te können auch im Rahmen der H_2S -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_3^{2-} und TeO_3^{2-} (farblos). Hochkonzentrierte Schwefelsäure reagiert heftig mit Wasser und bewirkt schwere Verkohlungen der Haut !!

2. Analyse

Die H₂S-Gruppe (Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn)

Die Abtrennung der H₂S-Gruppe

Theorie: Bei pH 0 bis 3,5 fallen in H₂S-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 S₈-Bildung bei Zugabe von H₂S-Lösung !

Reihenfolge der Fällung (bei gleichen Mengen):

As₂S₃ (gelb), SnS₂ (hellgelb), Sb₂S₃ (orange), HgS, PbS, CuS, SnS und Bi₂S₃ (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 Na_2S -Lösung entsteht mitunter auch rotes HgS ! As(V) , Sb(V) , Bi(V) und Sn(IV) oxidieren 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_2S -Gruppe

Trennung der Arsen- von der Kupfergruppe

- ◆ Die Sulfide von As, Sb und Sn bilden mit NH_4S_x - bzw. LiOH/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 H_2S -Wasser waschen !

Ausreichend: Kein Cl^- mehr im Waschwasser. Wichtig für Abtrennung der H_2S -Gruppe in der Vollanalyse !

Achtung: H_2S -Fällung muß vollständig sein ! Ev. Schwefelbildung verringert die Konz. an S^{2-} für die Fällung !

Trennung und Nachweise der Elemente der Kupfer-Gruppe

- ◆ Rückstand der Untertrennung mit warmer halbkonz. 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. HNO_3 lösen, HNO_3 abrauchen und weitere Hg-Nachweise durchführen.
 - ⇒ Pfennigprobe, Reduktion mit SnCl_2 , HgI_2 (rot, löslich in I-Überschuß)
- ◆ Pb:
 - Lösung (Pb, Bi, Cu, Cd) mit wenig konz. H_2SO_4 abrauchen, abkühlen lassen, dann mit wenig Wasser verdünnen (**VORSICHT!**)
 - ⇒ PbSO_4 fällt aus
 - zentrifugieren, 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 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
 - ⇒ As_2S_5 bleibt als gelbes Sulfid zurück, Sb und Sn gehen in Lösung
 - As_2S_5 mit konz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KClO_4/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. PO_4^{3-} -Nachweis)
 - ⇒ Marshsche Probe

Achtung: Bei der Marshschen Probe entstehen AsH_3 (und falls nicht abgetrennt: SbH_3), die beide hochgiftig sind. Knoblauchgeruch zeigt 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 SnO_2
geeignet

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

⇒ Blaue Fluoreszenz von SnCl_2 herrührend

- Sn-Probe mit $\text{FeCl}_3/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sn(IV) vorher reduzieren)
- mikrochemisch als Rb_2SnCl_6

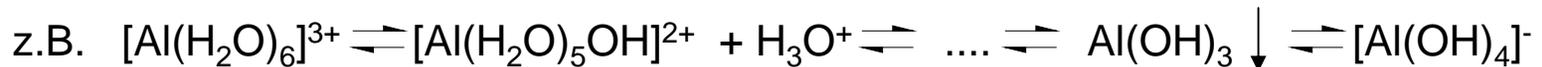
**Achtung: Leuchtprobe kann in Anwesenheit von viel As versagen !
(Bei Vorprobe beachten). Behandeln der Sn-haltigen Ursubstanz mit
Königswasser erzeugt SnO_2 -Rückstand !**

3. Analyse

NH₃- und (NH₄)₂S-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.

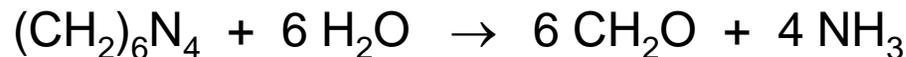
Achtung: Bei einigen Kationen liegt dieses Gleichgewicht in Wasser nicht links, d.h. Lösungen von Salzen dieser Elemente reagieren in Wasser sauer bis pH = 2 ! ⇒ Bsp.: Al, Fe.

Arbeitsweisen zum Bearbeiten der NH₃-Gruppe

- ◆ Gemeinsame Fällung von Ammoniak- und Ammoniumsulfid-Gruppe
- ◆ Fällung mit NH₄Cl/NH₃
- ◆ Fällung mit Urotropin (Nachfällung mit NH₃)

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 Mn²⁺ zu Mn³⁺, was zur Fällung schon in der NH₃-Gruppe führen würde.

Gruppenfällung mit Urotropin

- ◆ Zunächst alles H_2S (von H_2S - Fällung) **vollständig** im stark Sauren verkochen
- ◆ richtige Oxidationsstufen einstellen:
 - ⇒ Fe^{2+} mit z.B. mit wenig konz. HNO_3 zu Fe^{3+} oxidieren
(nach H_2S -Fällung liegt Eisen als Fe^{2+} vor)
 - ⇒ ggf. Chrom und Mangan vorher zu Cr^{3+} bzw. Mn^{2+} reduzieren
 - ⇒ Auf PO_4^{3-} (und VO_4^{3-}) testen
- ⇒ Bei positivem Nachweis FeCl_3 zugeben
 - ⇒ möglichst **vorher** auf Fe mit NH_4SCN -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: Al(OH)_3 , FePO_4
- grün: $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- braun: Fe(OH)_3 , (evtl. auch MnO(OH))

Die Elemente der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe bleiben in Lösung ! Auf Farbe des Filtrats der NH_3 -Gruppe achten !!

Achtung: Fälschlicherweise eingeschlepptes braunes MnO(OH) wird häufig als Fe(OH)_3 fehlinterpretiert ! Mit Nachweisen prüfen !

◆ Fe:

- Auflösen des Niederschlages mit konz. HCl;
- Ausetern von Eisen (Ausschütteln mit Ether)
 - ⇒ Konz. HCl-Lösungen von Fe^{3+} sind gelb durch Chlorokomplexe
 - ⇒ Etherischen Teil der Lösung mit HCl versetzen und Ether vorsichtig vertreiben.
- Mit NH_4SCN -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 Na_2CO_3 neutralisierte

Lösung wird zu Lösung aus 30% NaOH / 3% H_2O_2 gegeben

- Al^{3+} ist amphoter und geht bei Zugabe von Alkalihydroxid leicht als Hydroxoaluminat in Lösung
- Cr^{3+} wird in stark alkalischer Lösung leicht zu gelbem 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 CrO_5 (ggf. auserthern)
- Fällung als Ag_2CrO_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 Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} und Mn^{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 ZnS (weiß), $\text{CoS}/\text{Co}_2\text{S}_3$, $\text{NiS}/\text{Ni}_2\text{S}_3$ (schwarz), MnS
(fleischfarben/grün)

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

- 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 (MnS)

- Oxidationsschmelze (grün bis blau)

- Oxidation in alkalischer Lösung zu 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 H₂S-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)₄]²⁻)

◆ Zn:

- Zentrifugat erneut mit NH₄Cl/Na₂S-Lösung versetzen
 - ⇒ weißer Niederschlag (ZnS)
 - Rinmanns Grün (analog zu Thenards Blau)
 - K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂

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 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/ H_2O_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, NH_4^+)

Abtrennung der Ammoniumcarbonat- von der löslichen Gruppe:

Ammoniumcarbonatgruppe:

Ca, Sr, Ba

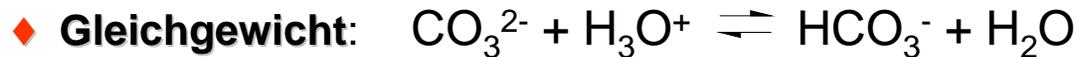
Lösliche Gruppe:

Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4^+

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

⇒ bei ausreichender CO_3^{2-} -Konzentration können Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} als Carbonate gefällt werden, während 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 !!

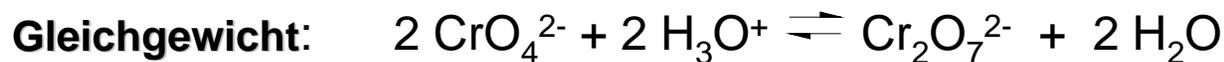
Trennung und Nachweise der Elemente der Ammoniumcarbonatgruppe

◆ Ba:

- Carbonatniederschlag in wenig (verd.) Essigsäure aufnehmen
- NaOOCCH₃ zugeben, pH überprüfen (4-7) !!!
- mit heißer K₂Cr₂O₇- Lösung versetzen

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

⇒ bei definierter CrO₄²⁻-Konzentration kann BaCrO₄ gefällt werden, während Ca²⁺ und Sr²⁺ in Lösung bleiben.



⇒ über den pH-Wert die richtige CrO₄²⁻-Konzentration einstellen durch Essigsäure/Acetat-Puffer.

⇒ gelber Niederschlag von BaCrO_4
mit verd. HCl aufnehmen und 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
- CaSO_4 löst sich ein wenig in Wasser SrSO_4 ist praktisch unlöslich.
- Ca-Oxalat ($\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ist deutlich weniger löslich als CaSO_4
- ◆ Sr:
 - Lösung mit gesättigter CaSO_4 -Lösung versetzen
⇒ farbloser Niederschlag von 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:

- 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. CaSO_4 -Fällung als Nachweis ansonsten nicht aussagekräftig. Ca-Anteil wird durch 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, 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 MgNH_4PO_4 .

◆ NH_4^+ :

- Nachweis als NH_3 am Lackmuspapier aus der Ursubstanz, NICHT im Trennungsgang !!

◆ K:

- als 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 !