

Trennungsgang

Einleitung

Bei den meisten qualitativ zu analysierenden Substanzen handelt es sich nicht um Reinstoffe, sondern Gemische verschiedener [Elemente](#). Der Nachweis der einzelnen Elemente wird umso schwieriger, je mehr davon in einer Analyse enthalten sind, da viele Elemente ähnliche Reaktionen geben und so gegenseitig die Nachweise untereinander stören. Daher ist es erforderlich, die einzelnen Ionen, insbesondere die Kationen, zu trennen. Dies geschieht im so genannten Trennungsgang.

Das Prinzip des Trennungsganges besteht darin, dass zunächst nacheinander mit bestimmten Reagenzien einzelne Gruppen gefällt werden. Diese Gruppenfällungen werden ihrerseits einer weiteren Auftrennung in die einzelnen Ionen unterworfen und diese anschließend getrennt nachgewiesen. Der Trennungsgang der Kationen richtet sich nach der Löslichkeit der Chloride, Sulfide, Hydroxide und Carbonate in Abhängigkeit vom [pH-Wert](#) der Lösung. Der Name der einzelnen Gruppen richtet sich nach dem Fällungsreagenz für die jeweilige Gruppe, z.B. gilt für die -Gruppe: Fällungsreagenz ist Salzsäure.

Bevor jedoch der systematische Trennungsgang durchgeführt wird, muss eine Reihe anderer Untersuchungen, Operationen und Nachweise durchgeführt werden.

Systematischer Gang einer Vollaralyse

Eine systematische [qualitative Analyse](#) (Vollaralyse) gliedert sich in die folgenden Abschnitte:

1. [Vorproben](#)
2. [Nachweis störender Anionen](#)
3. [Nachweise aus der Ursbstanz](#)
4. [Nachweise der Anionen aus dem Sodaauszug](#)
5. [Lösen der Analysensubstanz](#)
6. [Kationentrennungsgang](#)

1. Vorproben

Zu Beginn einer qualitativen Analyse führt man stets Vorproben durch, da man dadurch wichtige Hinweise auf die Zusammensetzung der Substanz erhalten kann. So kann durch Ausschluss einiger [Elemente](#) der Analysengang oft deutlich vereinfacht werden. Vorproben allein erlauben jedoch nicht, eine Aussage über das Vorhandensein eines Elementes zu treffen.

Es existieren folgende Vorproben:

1. [Flammenfärbung](#)
2. [Phosphorsalz- oder Boraxperle](#)
3. [Erhitzen mit verdünnter H₂SO₄](#)
4. [Erhitzen mit konzentrierter H₂SO₄](#)
5. [Oxidationsschmelze](#) (Mn; Cr)
6. [Marsh'sche Probe](#) (As; Sb)
7. [Leuchtprobe](#) (Sn)
8. [Ätzprobe](#) (F⁻)
9. [Wassertropfenprobe](#) (F⁻, SiO₂)

1.1 Flammenfärbungen verschiedener Elemente

Durchführung

Ein Magnesiastäbchen wird für einige Minuten ausgeglüht und anschließend in konzentrierte Salzsäure getaucht. Anschließend wird mit dem Magnesiastäbchen eine geringe Menge der Ursubstanz aufgenommen und in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gehalten. Dabei werden die Metallionen angeregt, Licht einer bestimmten Wellenlänge auszusenden.

Die Flammenfärbung kann folgende Elemente anzeigen:

Element	Flammenfarbe	Charakteristische Linie in nm
Na	gelb	589 (gelb)
K	violett	768 (rot), 404 (violett)
Ca	ziegelrot	622 (rot), 553 (grün)
Sr	rot	mehrere rote Linien
Li	rot	670 (rot)
Ba	grün	524, 513 (grün)
Cu	grün	
Tl	grün	535 (grün)
Pb, As, Sb	fahlblau	

1.2. Phosphorsalz- oder Boraxperle

Die Phosphorsalz- oder Boraxperle dient als Vorprobe für zahlreiche Schwermetalle. In den durch Glühen entstehenden Polyphosphaten lösen sich die Salze bzw. Oxide der Schwermetalle und es entstehen glasklare, typisch gefärbte Perlen.

Durchführung

Die Spitze eines ausgeglühten Magnesiastäbchens wird heiß in Phosphorsalz oder Borax eingedrückt. Dabei schmilzt das Salz ein wenig, im Bunsenbrenner wird es erhitzt, bis es vollständig schmilzt, und dann eine geringe Menge der Analysensubstanz hinzugegeben. Man erhitzt erneut in der Bunsenbrennerflamme, wobei man entweder die oxidierende oder die reduzierende Flamme nutzt, weil dadurch verschiedene Oxidationsstufen und somit andere Farben hervorgerufen werden.

Phosphorsalzperle

Färbung	Oxidationsflamme	Reduktionsflamme
grau		Ag, Pb, Bi, Cd, Ni, Zn, Sn, Sb
gelb	heiß: Fe, Ni kalt: Fe	
braun	Ni, Fe (höhere Sättigung)	
rot	Sn, Cu	Cu (rotbraun)
grün	Cr, Cu	Fe, Cr
blau	Co, (Cu)	Co
violett	Mn	

1.3. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure

Das Zutropfen einer starken Säure (verdünnte Schwefelsäure) auf die feste Probe verdrängt die schwächeren Säuren aus ihren Salzen. Diese schwächeren Säuren zersetzen sich unter Freisetzung von bestimmten Gasen. Dadurch kann auf die An- bzw. Abwesenheit bestimmter Anionen geschlossen werden.

Freigesetztes Gas	Nachweis durch	Quelle des Gases
CO ₂	Ba(OH) ₂ (Gärröhrchen)	CO ₃ ²⁻
NO ₂	braun, Geruch	NO ₂ ⁻
H ₂ S	Geruch, Pb(OAc) ₂ -Papier	S ²⁻
SO ₂	Geruch	SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻

1.4. Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure

Das Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure auf die feste Probe verdrängt schwächere Säuren aus ihren Salzen, wobei Halogenide zusätzlich oxidiert werden. Man beobachtet die Freisetzung von Gasen. Dadurch kann auf die An- bzw. Abwesenheit bestimmter Anionen geschlossen werden. *Zusätzlich* zu den Gasen, die bereits durch verdünnte Schwefelsäure freigesetzt werden, treten mit konzentrierter Schwefelsäure folgende Gase auf.

Freigesetztes Gas	Farbe	Quelle des Gases
Br ₂	braun	Br ⁻
NO ₂	braun	NO ₃ ⁻
I ₂	violett	I ⁻

1.5. Nachweis von Chrom (Oxidationsschmelze)

Chrom - Wissenswertes

Systematik:

Chrom steht in der Gruppe 6 (VI. Nebengruppe) des Periodensystems. Es kann in seinen Verbindungen in allen Oxidationsstufen zwischen +I und +VI vorkommen, die häufigsten sind +II, +III und +VI.

Vorkommen/Synthese:

In der Natur kommt Chrom als Rotbleierz (Krokoit) $PbCrO_4$, und vor allem als Chromeisenstein (Chromit) $FeCr_2O_4$, vor. Ausschließlich letzteres dient zur Gewinnung von Chrom und allen Chrom-Verbindungen.

Eigenschaften:

Chrom-Metall passiviert sich an der Oberfläche und wird dadurch an der Luft nicht oxidiert. Chrom(II)-Verbindungen sind sehr starke [Reduktionsmittel](#). Die gelben Chromat-Ionen kondensieren in saurer Lösung zu den orange bis rot gefärbten Di- bzw. Polychromaten (Bildung von Isopolysäuren, siehe auch [Chromat-Dichromat-Gleichgewicht](#)). [Exkurs: Toxizität von Metallen: Chrom](#)

Verwendung:

Chrom dient wegen seiner Widerstandsfähigkeit und seines Glanzes als Metallüberzug und ist wichtigster Bestandteil von nichtrostenden Legierungen (V2A-[Stahl](#) enthält 15-20 % Chrom). Dichromate werden in Verchromungsbädern und als [Oxidationsmittel](#) benötigt.

Nachweis von Chrom

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang fällt man Chrom in der [Urotropin-Gruppe](#) als grünes Chrom(III)-hydroxid, das sich leicht in verdünnter Salzsäure löst.

Nachweis durch Oxidationsschmelze

Der Nachweis als gelbes Chromat(VI) durch Oxidationsschmelze kann direkt mit der Analysensubstanz oder mit dem Niederschlag der Urotropien-Gruppe durchgeführt werden.

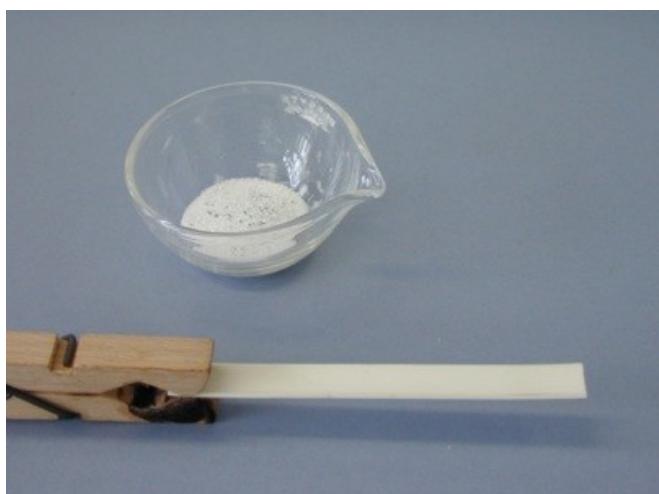
3-5 der Probe werden mit der 5-10fachen Menge eines Gemischs aus Natriumcarbonat und Kaliumnitrat vermengezt und am heißesten Punkt einer entleuchteten Bunsenbrennerflamme so lange erwärmt, bis die Schmelze nicht mehr gast. Nach dem Erkalten ist der Schmelzkuchen bei Anwesenheit von Chrom in der Analyse gelb gefärbt.

Hinweis

Ist die Schmelze schwarz, muss der Versuch mit einer erheblich geringeren Menge an Analysenprobe durchgeführt werden.



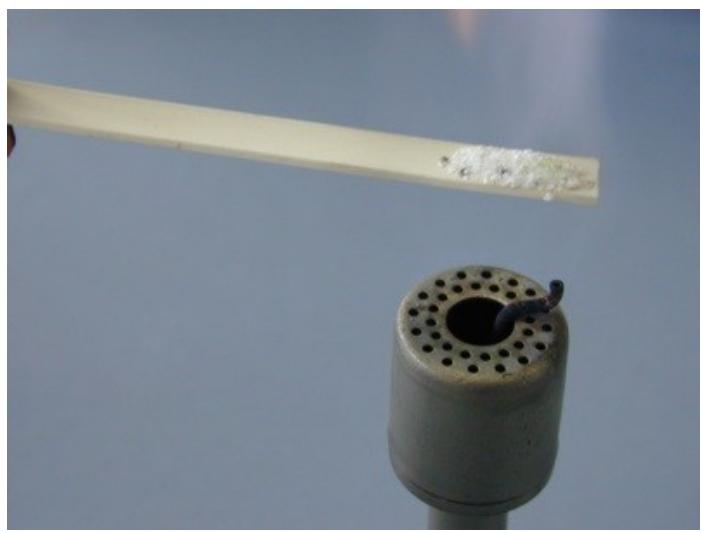
1. Vorbereitung



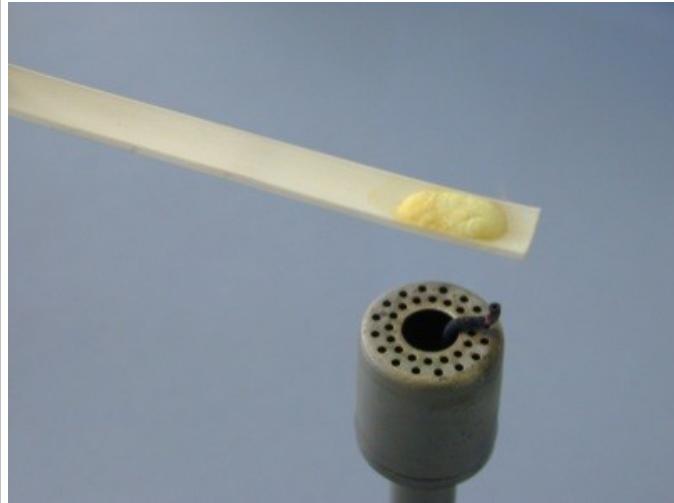
2. 3-5 der Analysenprobe werden mit dem zehnfachen Überschuss einer 1:1 Mischung aus KNO₃ und Na₂CO₃ vermengezt.



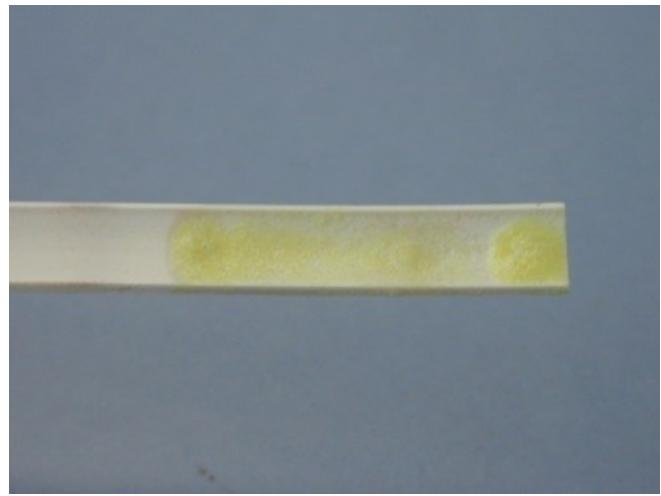
3. Das Gemisch wird auf eine Magnesiarinne gegeben



4. Die Magnesiarinne wird über der entleuchteten Bunsenbrennerflamme erhitzt.

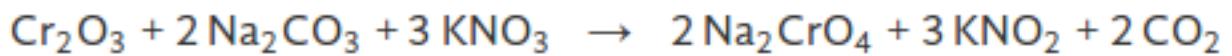


5. Die Schmelze wird so lange geglüht, bis sie nicht mehr gast.



6. Die erkaltete Oxidationsschmelze ist bei Anwesenheit von Chrom gelb.

Auch schwerlösliche Chromverbindungen wie Cr_2O_3 und FeCr_2O_4 können durch die Oxidationsschmelze aufgeschlossen werden.



Nachweis als blaues Oxo-diperoxochromat(VI)

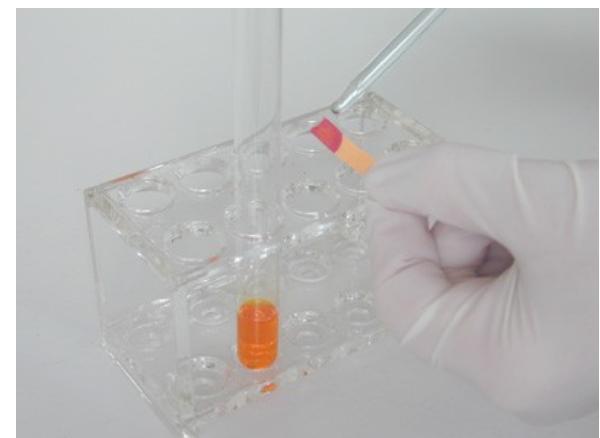
In salpeter- bzw. schwefelsaurer Lösung bildet Dichromat mit Wasserstoffperoxid, (H_2O_2), blaugefärbtes $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, das mit organischen Lösungsmitteln wie Diethylether ausgeschüttelt werden kann, so dass sich die organische Phase tiefblau färbt. Dabei bildet sich auch ein Komplex $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$ (L = organisches Lösungsmittel), der zudem noch stabiler ist als die nicht komplexierte Verbindung.



1. Vorbereitung

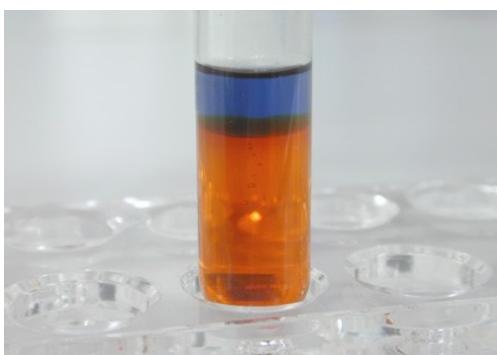


2. Die Analysenlösung wird mit Salpetersäure angesäuert.



3. Die kalte Lösung überschichtet man mit etwa 1 Diethylether.

4. Nach Zugabe von wenigen Tropfen H_2O_2 -Lösung wird geschüttelt.



5. Bei Anwesenheit von Chromat färbt sich die etherische Phase intensiv blau.

Der Nachweis ist spezifisch für Chrom(VI).



Die blauen, wässrigen Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit unter Bildung von grünem Cr(III).



1.6. Nachweis von Arsen

Nachweis von Arsen

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang fällt Arsen mit den Elementen der Schwefelwasserstoff-Gruppe aus stark saurer Lösung als gelbes As₂S₃ bzw. As₂S₅ aus. Die Sulfide werden durch gelbes Ammoniumpolysulfid unter Bildung von Thioarsenat gelöst. Alternativ kann anstelle des Ammoniumpolysulfids auch eine Lösung von LiOH und KNO₃ verwendet werden. Durch Zugabe von konzentrierter HCl zur Ammoniumpolysulfidlösung fällt As₂S₅ wieder aus.

Nachweis von Arsen mit der Marsch'schen Probe

Der Arsennachweis mit der Marsch'schen Probe ist sehr empfindlich und kann direkt mit der Analysenprobe oder dem gelben As₂S₃ /As₂S₅ aus dem Trennungsgang durchgeführt werden.

Warnung

Arsen und seine Verbindungen sind giftig. Dieser Versuch darf nur mit kleinen Substanzmengen unter einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

In ein Reagenzglas mit Zinkgranalien und etwas Kupfersulfat wird die Analysensubstanz und etwa 3-4 verdünnte Schwefelsäure gegeben. Nachdem eine lebhafte Gasentwicklung eingesetzt hat, wird das Reagenzglas mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den eine Pipettenspitze aus schwerschmelzbarem Glas geführt ist. Nach einigen Sekunden, in denen der gebildete Wasserstoff die im Reagenzglas vorhandene Luft vollständig verdrängt hat, wird das an der Pipettenspitze austretende Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff am Bunsenbrenner entzündet. Wenn Arsenwasserstoff vorhanden ist,



1. Vorbereitung



3. Zu der Zinkgranalie im Reagenzglas wird etwas Kupfersulfat gegeben.



5. Es setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein.



7. Nach einigen Sekunden, in denen der gebildete Wasserstoff die im Reagenzglas vorhandene Luft vollständig verdrängt hat, wird das an der

2. In ein Reagenzglas gibt man eine Zinkgranalie.



4. Die Analysensubstanz und etwa 3 - 4 verdünnte Schwefelsäure werden hinzugefügt.



6. Das Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den eine Pipettenspitze aus schwerschmelzbarem Glas geführt ist.



8. Ist Arsenwasserstoff vorhanden, brennt an der

Pipettenspitze austretende Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff am Bunsenbrenner entzündet.



9. Wenn sich der Belag sofort in einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.

Pipettenspitze eine fahlblaue Flamme. Führt man diese eng an eine kalte Porzellanoberfläche, schlägt sich ein dunkelbrauner bis schwarzer Belag aus Arsen nieder.



10 Alle arsenhaltigen Abfälle gehören in einen zugelassenen Behälter für Schwermetalle und dürfen nicht in die Kanalisation oder den Hausmüll gelangen.

Bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Zink entsteht Wasserstoff, der zum Zeitpunkt der Reaktion ("in statu nascendi" - naszierender Wasserstoff) in elementarer Form vorliegt. Dieser naszierende Wasserstoff ist ein besonders starkes Reduktionsmittel, das Arsen in jeder beliebigen Oxidationsstufe oder Verbindung zu Arsenwasserstoff, AsH_3 , reduziert.



Arsenwasserstoff zersetzt sich bei hohen Temperaturen in seine Elemente. Dies kann beim Durchleiten von AsH_3 durch ein heißes Glasrohr erfolgen, dann scheidet sich ein Arsenspiegel im Glasrohr ab, oder beim Verbrennen des Wasserstoffs an der Pipettenspitze, wie im Film ([Abb. 1](#)) gezeigt, dann erhält man einen Arsenniederschlag an einer kalten Porzellanoberfläche.

Hinweis



Da Antimon ein ganz ähnliches Verhalten

zeigt und so den Nachweis stören kann, wird der schwarze Niederschlag mit einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung behandelt. Nur wenn sich der Belag *sofort* in einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.

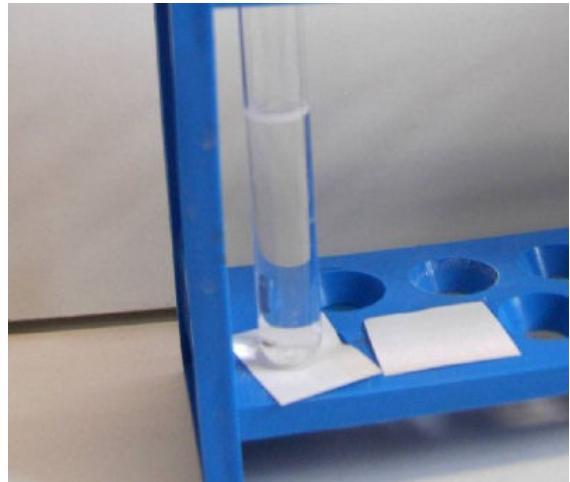


Bettendorf'sche Probe

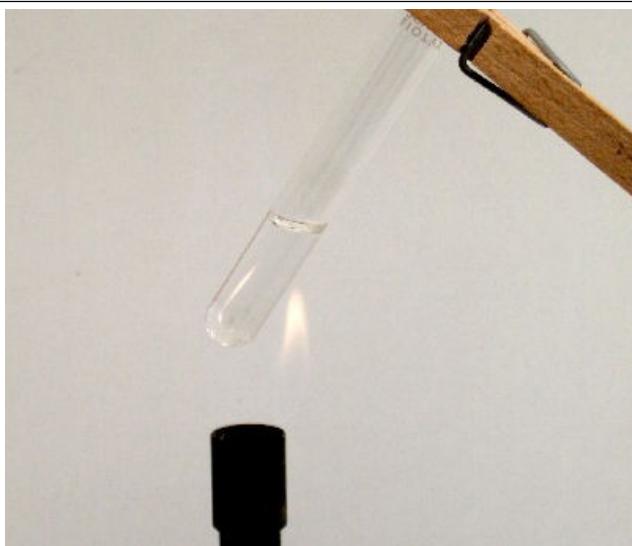
Arsen wird durch Zinn(II)-Lösung unabhängig von seiner Oxidationsstufe in stark salzsaurer Lösung zu elementarem Arsen reduziert. Die Substanz wird dabei mit 38%-iger HCl und $SnCl_2$ im Reagenzglas für mehrere Minuten erhitzt. (Achtung! Es treten sehr leicht Siedeverzüge auf!) Das Arsen fällt braunschwarz aus der Lösung aus.



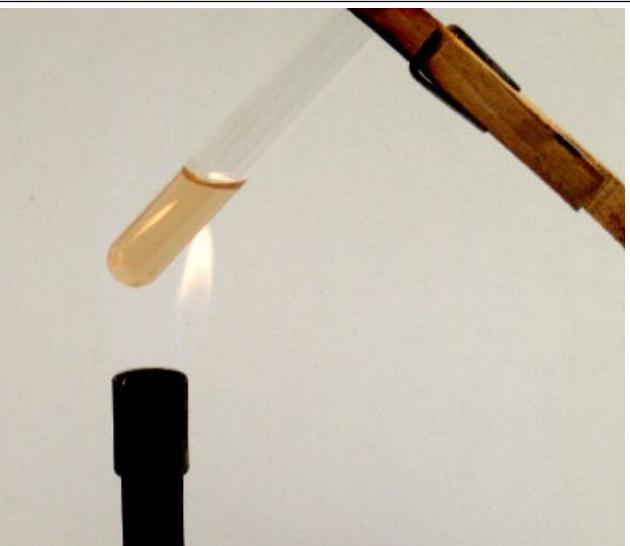
1. Vorbereitung



2. Arsenoxid in konzentrierter Salzsäure lösen und mit 2 Tropfen Zinn(II)-chlorid_Lösung versetzen. Die Lösung ist klar.



3. Die Lösung über dem Bunsenbrenner über längere Zeit erhitzen.



4. Die Lösung wird erst bräunlich,...



5. ...dann sind bräunliche Flocken zu sehen.



6. Bei weiterem Erhitzen fällt ein braunschwarzer Niederschlag von Arsen aus.



Hinweis

Antimon gibt diese Reaktion nicht.

Nachweis von Zinn

Nachweis von Zinn

Vorkommen im Trennungsgang

Zinn wird mit [Schwefelwasserstoff](#) als braunes SnS oder gelbes SnS₂ gefällt. Beim Digerieren der H₂S-Fällung mit gelbem Ammoniumpolysulfid lösen sich As, Sn und Sb wieder auf. Alternativ kann zum Auflösen auch eine /-Lösung verwendet werden. Der ungelöste Rückstand wird abgetrennt und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon erneut ausfallen. Werden die so erhaltenen Sulfide mit konzentrierter Salzsäure behandelt, gehen Zinn und Antimon als Hexachlorokomplexe in Lösung und können von dem ungelösten Arsensulfid abgetrennt werden.

1.7. Nachweis von Zinn mit der Leuchtprobe

Da die Leuchtprobe sehr empfindlich und spezifisch für Zinn ist, wird sie gewöhnlich nicht im Zuge des Trennungsganges, sondern aus der Analysenprobe durchgeführt.

Die salzaure Lösung einer Zinn-Verbindung zeigt eine blaue Fluoreszenz, wenn ein mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas zuerst in die zinnhaltige Lösung getaucht und dann in eine Bunsenbrennerflamme gehalten wird. Schwerlösliche Zinn(IV)-Verbindungen wie SnO₂ werden zuvor durch Reduktion mit metallischem Zink in salzaurer Lösung in Sn(II) überführt.



1. Vorbereitung



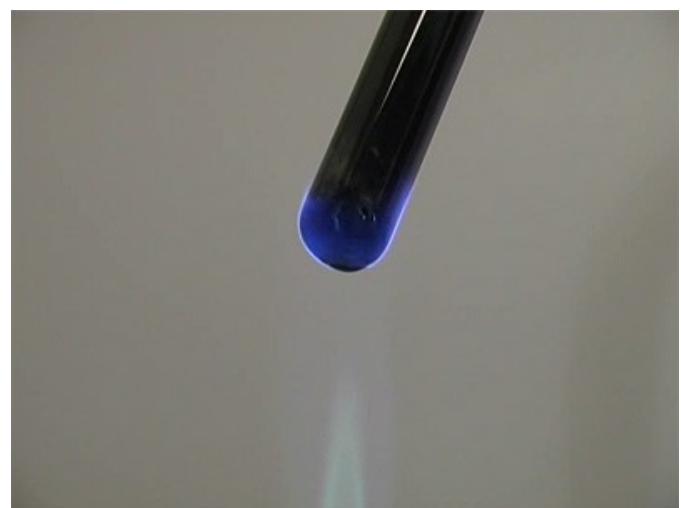
2. Ein Reagenzglas wird mit Wasser gefüllt und KMnO₄ als Kontrastmittel hinzugefügt.



3. Man gebe die auf Zinn zu prüfende Analysensubstanz in eine Porzellanschale.



4. In das Porzellanschälchen gibt man weiterhin etwa 5 mL verdünnte Salzsäure.



5. Das mit kaltem Wasser gefüllte Reagenzglas wird in diese Lösung getaucht.

6. Das von außen mit zinnhaltiger Lösung benetzte Reagenzglas wird in eine Bunsenflamme gehalten. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht eine blaue Lumineszenz.

Hinweis

Die Leuchprobe auf Zinn ist recht spezifisch, nur Niobverbindungen geben eine ähnliche Lumineszenz.

Bei Anwesenheit eines Überschusses Arsen kann dieser Nachweis versagen.

Reduktion mit Eisen (Eisennägel)

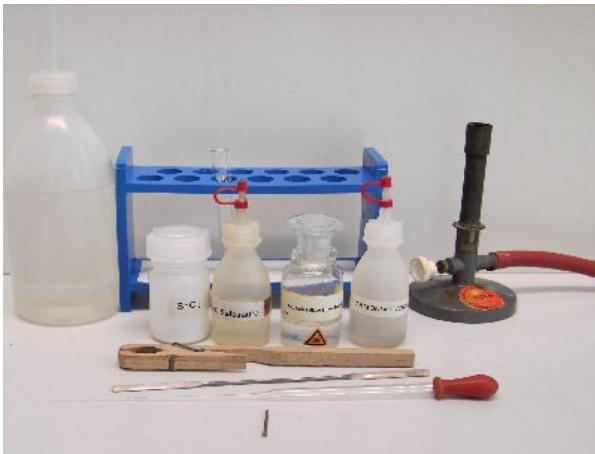
Hält man einen Eisennagel in die saure Analysenlösung, so wird Sn(IV) zu Sn(II) reduziert.



Das entstandene Sn(II) kann dann mit Quecksilber(II)-chloridlösung nachgewiesen werden. Dabei reduzieren die Zinn-Ionen die Quecksilber-Ionen zu Hg(I), welche dann als Trübung von Hg(I)-chlorid weiß ausfallen. Bei höheren Konzentrationen bildet sich ein schillernder weißer Niederschlag.



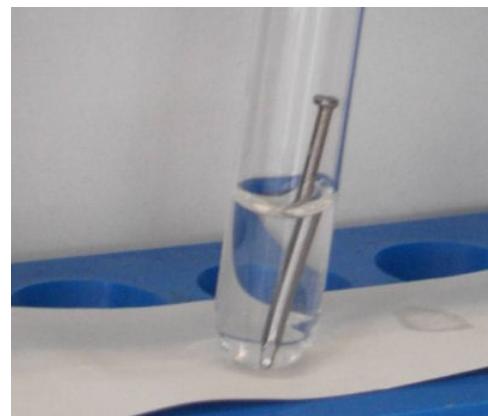
Aus fällt mit kein Niederschlag. Eventuell muss man den Eisennagel vorher mit Schleifpapier aufrauen und die Lösung mit dem Nagel erwärmen.



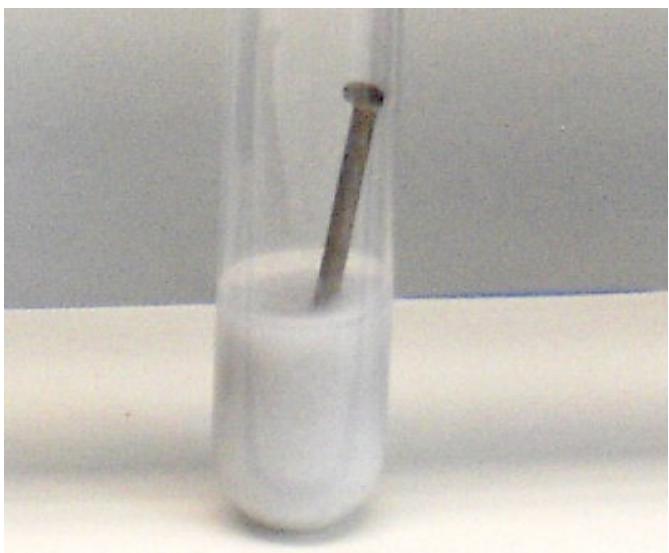
1. Vorbereitung



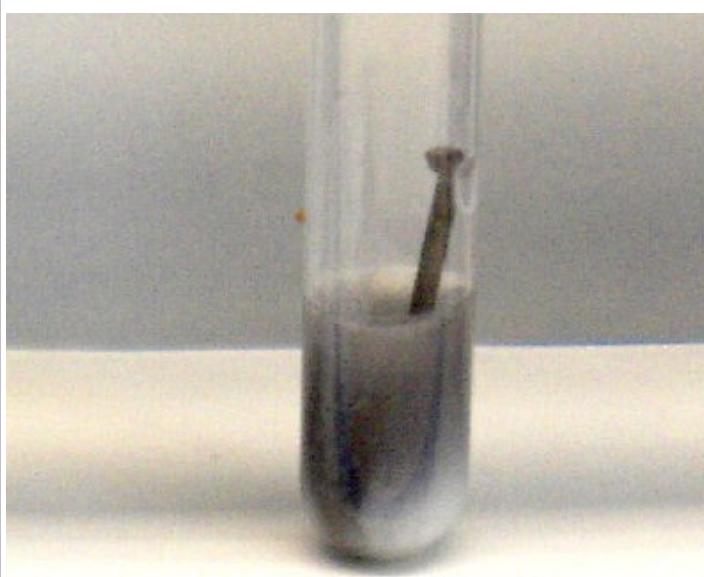
3. Man erhitzt die Lösung mit dem Nagel über dem Bunsenbrenner.



2. In die leicht angesäuerte Zinnsalzlösung gibt man einen Eisennagel.



4. Man erhitzt die Lösung mit dem Nagel über dem Bunsenbrenner.



5. Bei Zugabe von Ammoniak wird der Niederschlag schwarz.

Hinweis

Dieser Nachweis eignet sich besonders, wenn zusätzlich auch Antimon in der Probe enthalten ist. Dieses wird durch Eisen zum elementaren Antimon reduziert, erkennbar an einem schwarzen Überzug oder schwarzen Flocken, die ausfallen. Nach dem Abtrennen des schwarzen Feststoffes kann Zinn anschließend über die Zugabe HgCl_2 von und den Ausfall von Kalomel nachgewiesen werden.

Nachweis von Fluorid

Kriechprobe

Ein trockenes Reagenzglas wird ca. 2-3 hoch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und vorsichtig geschüttelt. Die Schwefelsäure benetzt die Glaswand von innen. Nach Zugabe einer festen, fluoridhaltigen Probe und vorsichtigem Erhitzen vermag die Schwefelsäure die Glaswand nicht mehr zu benetzen.

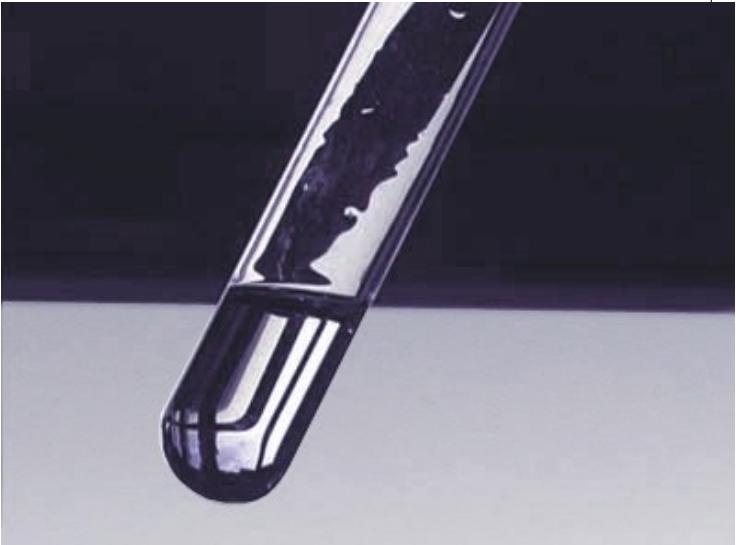


1. Vorbereitung



3. Zugabe der festen Analysenprobe zur Schwefelsäure.

5. Bei Anwesenheit von Fluorid benetzt die Schwefelsäure die Glaswand nicht mehr.



2. Das Reagenzglas wird mit Schwefelsäure gefüllt, die Schwefelsäure benetzt die Glaswand.

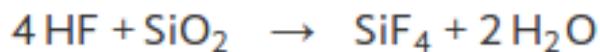


4. Die Mischung wird gelinde erwärmt.



5. Bei Anwesenheit von Fluorid benetzt die Schwefelsäure die Glaswand nicht mehr.

Mit Schwefelsäure reagiert Fluorid zu Fluorwasserstoff, . Durch das Erhitzen entweicht gasförmig aus der Schwefelsäure und ätzt das Reagenzglas von innen. An der frisch geätzten Glasoberfläche kann die Schwefelsäure nicht mehr haften und läuft in charakteristischer Weise ab.



Unter den angegebenen Bedingungen ist die Kriechprobe ein recht sicherer Nachweis auf Fluorid. Man vergleiche mit einem gleichen Reagenzglas, das nur Schwefelsäure enthält, die auf die gleiche Temperatur erhitzt wurde (Blindprobe).

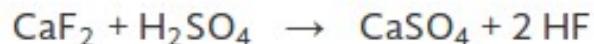
Hinweis

Bei Vorhandensein von wenig Fluorid neben viel Borsäure oder Kieselsäure kann der Nachweis gestört werden. Einige Metallfluoride (besonders von hochgeladenen Metallkationen) geben Fluorid erst bei recht hoher Temperatur ab.

1.8. Ätzprobe (F^-)

Die Analysensubstanz wird im Bleitiegel mit konzentrierter übergossen, der Tiegel mit einer Glasplatte (Objektträger) abgedeckt und im Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von Fluorid entsteht gasförmiger Fluorwasserstoff, (Gleichung I), der das Glas ätzt (Gleichung II).

(I) Entstehung von Fluorwasserstoff:



(II) Ätzvorgang:



Nach 10 Minuten wird die Glasscheibe abgewaschen und geprüft, ob der Objektträger angeätzt ist. Die Glasscheibe ist dann milchig, mit dem Fingernagel erscheint die Oberfläche beim Darüberkratzen rau.

Warnung

Da Blei ein Metall ist, was bei niedriger Temperatur schmilzt (327,5) darf der Tiegel nicht mit dem Bunsenbrenner direkt erwärmt werden, sondern nur über einem Wasserbad. Verdampftes Wasser gegebenenfalls nachfüllen!

Hinweis

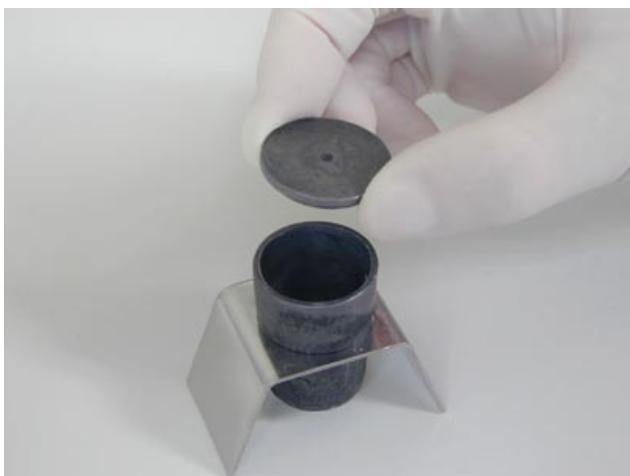
Dieser Nachweis wird durch einen Überschuss an Bor- oder Kieselsäure gestört.

1.9. Bleitiegelprobe (Wassertropfenprobe) (F^- ; SiO_2)

Die feste Analysenprobe (ca. 50-100) wird mit der dreifachen Menge geglühter Kieselsäure, , vermischt und in einem Bleitiegel mit 1-2 konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen, der in der Mitte ein ca. 1 großes Loch besitzt. Dieses Loch wird mit schwarzem, feuchtem Papier abgedeckt. Der Tiegel wird anschließend auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, dabei muss das Papier ständig feucht gehalten werden. Nach einigen Minuten wird das Papier entfernt und getrocknet. Bei Anwesenheit von Fluorid in der Analyse bildet sich auf dem Papier ein weißer Kieselsäurefleck, .



1. Vorbereitung



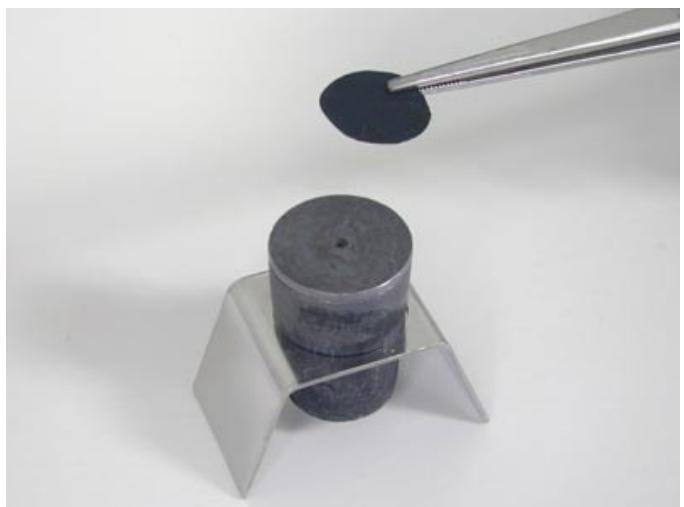
3. Der Bleitiegel wird mit einem durchbohrten Bleideckel verschlossen.



5. Der Tiegel wird in einem Wasserbad erwärmt, das Papier muss immer feucht gehalten werden.



2. Die Analysenprobe und 1 - 2 ml konz. Schwefelsäure werden in den Bleitiegel gegeben



4. Das Loch im Deckel wird mit einem feuchten, schwarzen Papier bedeckt.

Bei Reaktion von Schwefelsäure mit einem beliebigen Fluorid entsteht in Anwesenheit von flüchtiges Siliciumtetrafluorid, das durch die Öffnung im Deckel tritt und auf dem feuchten Papier zu Kieselsäure und reagiert. Nach dem Trocknen des Papiers bildet sich ein weißer Fleck auf dem Papier.



Hinweis

Unter den angegebenen Bedingungen kann diese Nachweisreaktion nur durch Borsäure gestört werden, die mit HF zu gasförmigem BF_3 reagiert, das mit Wasser zu Borsäure hydrolysiert. Bei einem zu großen Überschuss an Fluorid bildet sich anstelle des flüchtigen SiF_4 nicht flüchtiges SiF_6^{2-} . Die Bildung des weißen Kieselsäureflecks bleibt dann aus.

Entfärbung von Eisenrhodanid

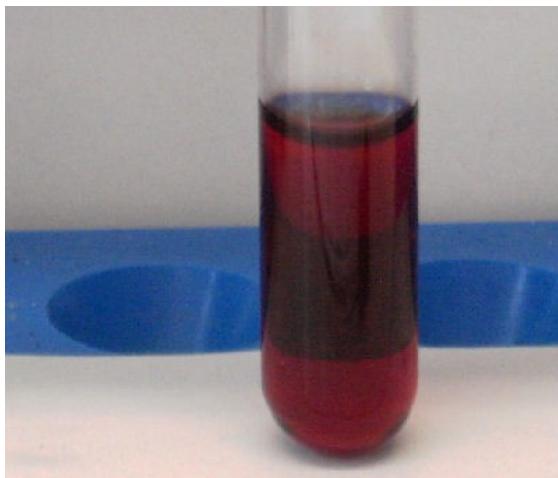
Neben den Nachweisen von Fluorid über die Bildung von Fluorwasserstoff kann es auch noch durch die Entfärbung von Eisenrhodanid, , nachgewiesen werden.

Man bereitet die rote Eisenrhodanid-Lösung aus zwei Tropfen einer -Lösung und Ammoniumthiocyanat-Lösung. Hierzu gibt man die Analysenlösung. Der sich bildende Hexafluoroferrat(III)-Komplex ist farblos.

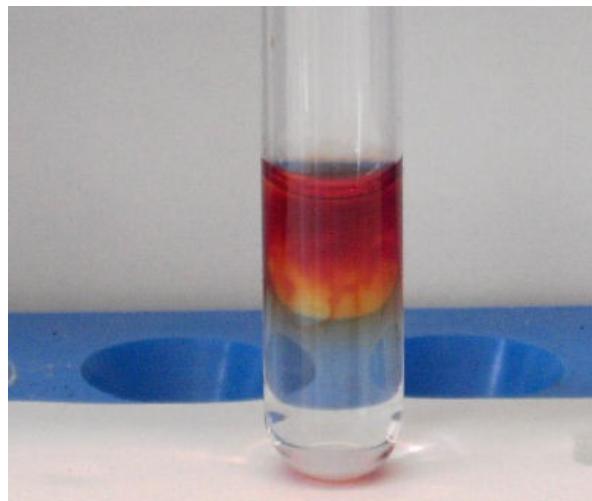




1. Vorbereitung



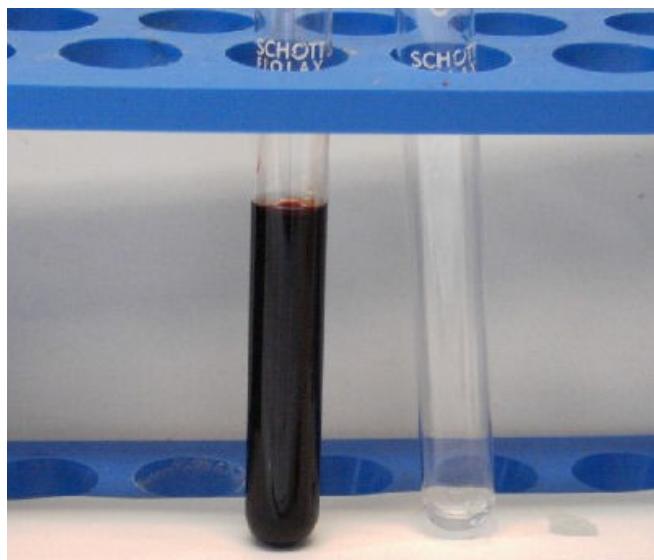
3. Man gibt einige Tropfen der roten Lösung in ein neues Reagenzglas und verdünnt mit Wasser.



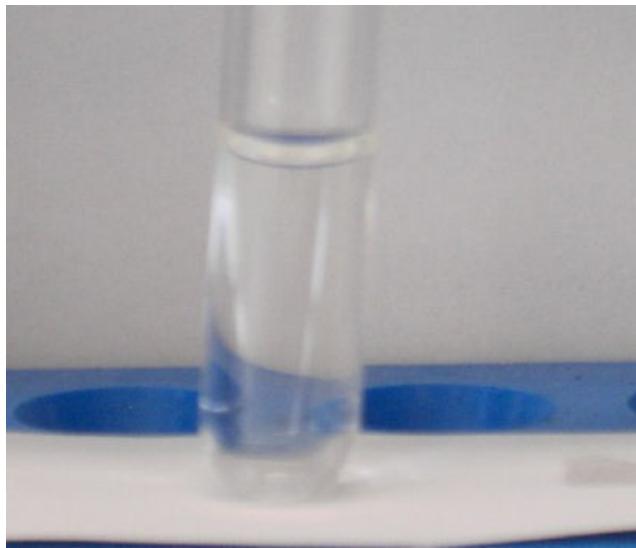
4. Anschließend gibt man festes Natriumfluorid in die rote Lösung. Die Lösung entfärbt sich.

Hinweis

Diese Reaktion ist zugleich ein Beispiel dafür, dass Fluorid-Ionen bei vielen Nachweisen störend wirken. Sie bilden Niederschläge (z.B. CaF_2) oder maskieren gewisse Kationen, so dass diese nicht mehr nachweisbar sind. Außerdem kann Fluorid als HF aus dem Glas Ionen (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) herauslösen. Bei einem positiven Fluorid-Nachweis muss dieses daher vor dem Trennungsgang der Kationen aus der Analysensubstanz durch Abrauchen mit Schwefelsäure im Blei- oder Platintiegel entfernt werden.



2. Zwei Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung werden mit einigen Tropfen Ammoniumrhodanid-Lösung versetzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung.



5. Nach dem Schütteln ist die gesamte Lösung farblos.

Aufgabensammlung zu Fluorid

Arbeitsauftrag

Warum kann die Bleitiegelprobe nicht in einem Porzellantiegel durchgeführt werden?

Lösung:

Das im Porzellen enthaltene Siliciumdioxid würde mit dem aus der Analysenprobe gebildeten HF zu SiF_4 reagieren, der Tiegel würde zerstört werden.

Trennungsgang 2

2 Nachweis störender Anionen

Es ist zu prüfen, ob in der Analysensubstanz einige Anionen enthalten sind, die sich im späteren Analysenverlauf als störend auswirken können. Ist dieser Nachweis positiv, so müssen diese Ionen abgetrennt werden. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über den jeweiligen Nachweis bzw. das entsprechende Vorgehen, um diese Ionen zu entfernen.

Tab.1

Störende Anionen und Möglichkeiten der Entfernung dieser Ionen

Störendes Anion	Nachweis durch	Entfernung des Anions
SiO_3^{2-}	Wassertropfenprobe	2x Abrauchen mit konz. \Rightarrow fällt aus, abfiltrieren
Borat	Methylester \Rightarrow Flammenfärbung	Abrauchen mit + konz. \Rightarrow ist flüchtig
F^-	Ätzprobe	Abrauchen mit konz. \Rightarrow entstehendes ist flüchtig
PO_4^{3-}	Zugabe von \Rightarrow Fällung als Zirconiumphosphat	Abtrennung in der <u>Urotropin-Gruppe</u> durch Zusatz von , Fällung als

Trennungsgang 3

3. Nachweise aus der Urssubstanz

Einige Ionen sind nur aus der Urssubstanz nachweisbar. Hierzu gehören NH_4^+ , CO_3^{2-} und Acetat. Diese Nachweise sollten möglichst schnell erfolgen, da es sich bei diesen Ionen um so genannte "flüchtige" Ionen handelt. Dies bedeutet, dass sie recht leicht aus der Analysensubstanz entweichen können und eventuell dann nicht mehr nachweisbar sind. Ferner sollten S^{2-} und Fe^{3+} ebenfalls aus der Urssubstanz nachgewiesen werden.

Tab.1

Ionennachweise aus der Urssubstanz

Ion	Nachweis durch
<u>NH_4^+</u>	• Mikrogaskammer
<u>CO_3^{2-}</u>	• Fällung als weißes
<u>Acetat</u>	• Riechprobe
<u>S^{2-}</u>	• Iod-Azid-Probe • Bildung von schwarzem
<u>Fe^{3+}</u>	• Bildung von Chloroferraten(III)

3.1. Nachweis von Ammonium

Nachweis von in der Mikrogaskammer

Auf ein Uhrglas gibt man eine Spatelspitze der Analysensubstanz, zwei Natriumhydroxidplätzchen und 2-3 Tropfen destilliertes Wasser. Das Glas wird mit einem zweiten Uhrglas abgedeckt, in dessen Wölbung ein Streifen feuchtes Universalindikatorpapier geklebt ist. Bei Anwesenheit von Ammonium färbt sich das Universalindikatorpapier blau.



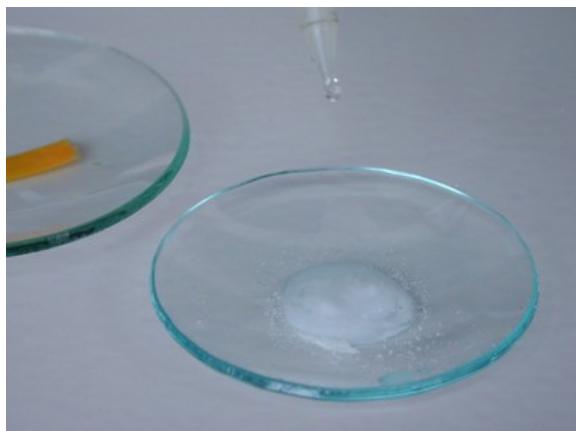
1. Vorbereitung



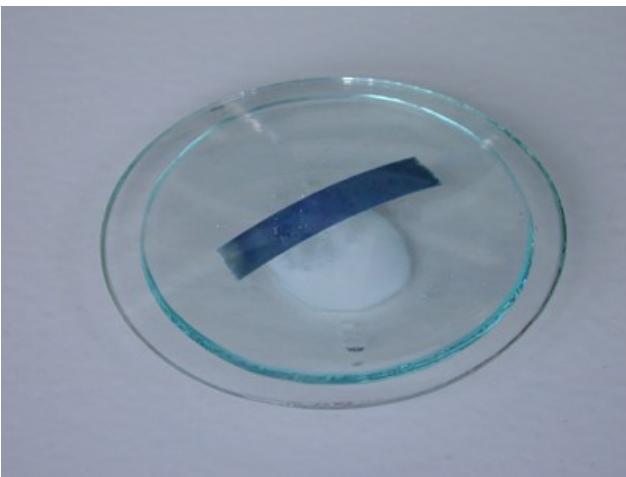
3. Auf ein zweites Uhrglas wird ein Streifen feuchtes Universalindikatorpapier gelegt.



2. Die Analysensubstanz und 2 Natriumhydroxidplätzchen werden auf ein Uhrglas gegeben.



4. Die Probe mit dem Natriumhydroxid wird mit einigen Tropfen dest. Wasser befeuchtet.



5. Die übereinandergelegten Uhrgläser bilden eine Mikrogaskammer. Bei Anwesenheit von färbt sich das Indikatorpapier blau.

Ammonium-Ionen reagieren mit Natronlauge im Sinne einer Säure-Base-Reaktion. Das entstehende Ammoniak ist flüchtig und kann am Geruch oder an seiner Fähigkeit, feuchtes Indikatorpapier zu färben, erkannt werden.



3.2.Nachweis von Carbonat und Hydrogencarbonat

Fällung als Bariumcarbonat

Die feste Analysensubstanz (ca. 200) wird in einem Reagenzglas mit ca. 3-5 verdünnter Salzsäure versetzt. Das Reagenzglas wird sofort mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Gärröhrchen, gefüllt mit klarer, gesättigter Bariumhydroxidlösung, geführt ist. Die Mischung wird gelinde am Bunsenbrenner erwärmt, um die Reaktionsgase durch das Gärröhrchen zu treiben. Aus der Bariumhydroxidlösung fällt bei Anwesenheit von Carbonat in der Analyse ein weißer Niederschlag aus.



1. Vorbereitung



2. Ein Gärröhrchen wird in einen Gummistopfen gesteckt und mit klarer, gesättigter Bariumhydroxidlösung gefüllt.



3. Im Reagenzglas wird die Analysenprobe mit verd. Salzsäure versetzt.



4. Das Reagenzglas wird sofort mit dem Gärröhrchen verschlossen.



5. Die Mischung wird gelinde erwärmt.



6. Bei Anwesenheit von Carbonat in der Analyse fällt weißes Bariumcarbonat im Gärröhrchen aus.

In saurer Lösung reagieren Carbonate und Hydrogencarbonate zu Kohlenstoffdioxid, das als Gas entweicht.



Beim Durchleiten von CO_2 durch die alkalische Bariumhydroxidlösung löst es sich wieder auf und weißes fällt aus.



Unter den angegebenen Bedingungen ist die Fällung von BaCO_3 ein sicherer Nachweis auf Carbonat.

Hinweis

Es muss darauf geachtet werden, dass keine Salzsäure in das Gärröhrchen übergetrieben wird (Verwendung von verdünnter Salzsäure, gelindes Erwärmen der Reaktionsmischung, die Salzsäure darf nicht sieden), da sich sonst der Niederschlag löst. Außerdem stören SO_3^{2-} -Ionen. Sulfite erzeugen bei HCl-Zugabe SO_2 -Gas, das ebenfalls als BaSO_3 weiß im Gärröhrchen ausfällt. Diese Störung kann durch Zugabe von H_2O_2 zur Analysenlösung verhindert werden, da dadurch Sulfit zum Sulfat aufoxidiert wird.

3.3 Nachweis von Acetat

Riechprobe

Wegen seiner geringen Empfindlichkeit wird der Acetattest mit mindestens 200 der festen Analysensubstanz durchgeführt. Beim Verreiben der Analysenprobe mit der drei- bis fünffachen Menge an KHSO_4 riecht die verriebene Masse nach Essigsäure.



1. Vorbereitung



2. Die Analysenprobe wird in den Mörser gegeben.



3. Die vierfache Menge Kaliumhydrogensulfat wird hinzugefügt.



4. Mit dem Pistill wird die Mischung verrieben.

Mit Hydrogensulfat reagiert Acetat im Sinne einer Säure-Base Reaktion zu Essigsäure, die bei Raumtemperatur flüchtig genug ist, um sie an ihrem charakteristischen Geruch zu erkennen.



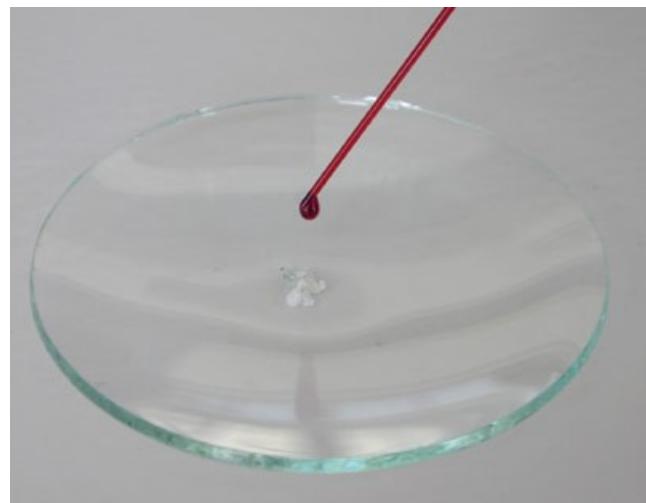
3.4. Nachweis von Sulfid

Iod-Azid-Probe

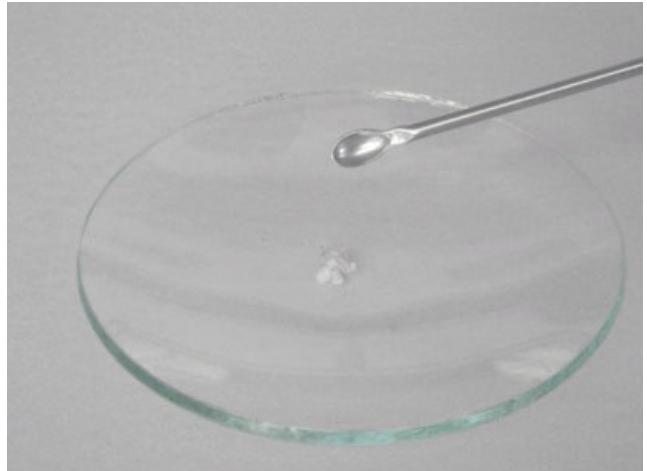
Eine Spatelspitze der festen Analysenprobe wird auf einem Uhrglas mit Iod-Azidlösung beträufelt. Die Mischung wird mit einem zweiten Uhrglas abgedeckt, so dass beide Wölbungen ineinander liegen. Bei Anwesenheit von Sulfid bilden sich zwischen den Uhrlässern *Gasblasen*.



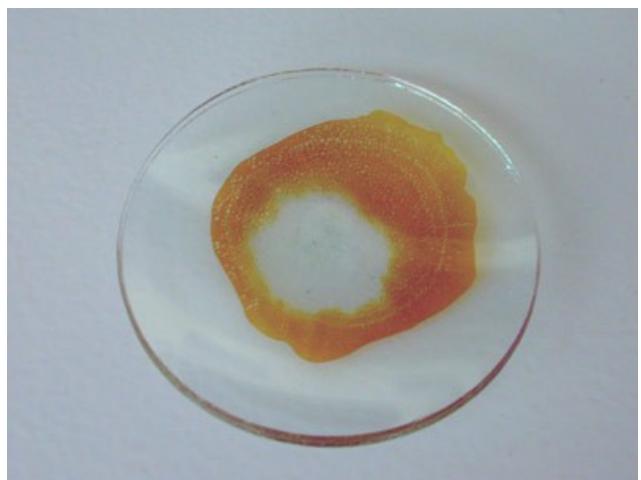
1. Vorbereitung



3. Die Probe wird mit Iod-Azidlösung beträufelt.



2. Die Analysenprobe wird auf ein Uhrglas gegeben.



4. Ein zweites Uhrglas wird mit der Wölbung nach unten in das erste gelegt.



5. ei Anwesenheit von Sulfid bilden sich Gasblasen

Eine Lösung aus Azid, , und Iod, , zersetzt sich katalytisch unter der Einwirkung von Sulfid (genauer: unter der Einwirkung von Schwefel in der Oxidationsstufe -II). Es bildet sich Stickstoff, solange noch elementares Iod vorhanden ist.



Hinweis

Dieser Nachweis ist außergewöhnlich empfindlich und kann mit geringsten Substanzmengen durchgeführt werden. Thiosulfat, $S_2O_3^{2-}$, und Thiocyanat (Rhodanid), SCN^- geben dieselbe Reaktion.

Bildung von schwarzem Bleisulfid

Die feste Probe wird in einem Reagenzglas mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Über das Reagenzglas hält man ein Filterpapier, das mit Bleinitrat- oder Bleiacetatlösung getränkt ist. Bei Anwesenheit von Sulfid färbt sich das Filterpapier schwarz.



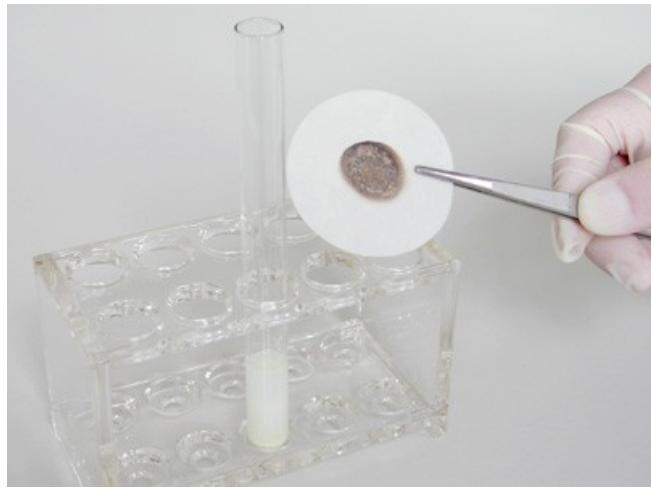
1. Vorbereitung



2. Die Analysenprobe wird mit halbkonz. Salzsäure versetzt.

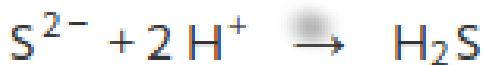


3. Das Reagenzglas wird mit einem bleiacetathaltigen Filterpapier abgedeckt.



4. Bei Anwesenheit von Sulfid bildet sich schwarzes PbS.

Sulfide, nicht aber Rhodanid oder Thiosulfat reagieren in salzsaurer Lösung zu Schwefelwasserstoffgas, das aus der Reaktionsmischung entweicht und mit den Bleiionen im Filterpapier schwarzes Bleisulfid, PbS , bildet.



Hinweis

Silber- und Quecksilbersulfid lösen sich nicht in verdünnter Salzsäure und geben keine positive Reaktion. Diese Störung kann durch Zugabe von einer Zn-Granarie überwunden werden, da dadurch die Edelmetalle partiell reduziert werden.

Aufgabensammlung zu Sulfid

Arbeitsauftrag 1

Wie kann man im Labor auf einfache Weise K₂S herstellen?

Arbeitsauftrag 2

Die niedrigste Konzentration, bei der ein Geruch wahrgenommen wird, bezeichnet man als Geruchsschwelle (in , mg·m⁻³ oder mL·m⁻³). Der Geruch von gasförmigem HCN wird von der menschlichen Nase ab einer Konzentration von 0,2 - 5,1 mL·m⁻³ registriert. Man beachte, dass einige Menschen den charakteristischen Bittermandelgeruch erst bei der 25-fachen Konzentration wahrnehmen als andere!. Die Geruchsschwelle für gasförmiges H₂S in der Atemluft liegt bei 0,04 - 0,15 mg·m⁻³. Ein typisches Labor hat etwa 250 Rauminhalt; die Konzentration, bei der beide Verbindungen tödlich sind, ist ungefähr gleich groß (letale Dosis für HCN: 0,7 pro Körpergewicht und für H₂S: 0,5 pro Körpergewicht). Erläutern Sie, warum der Umgang mit HCN in normalen Labors vermieden wird, hingegen der Umgang mit H₂S-Gas selbst für Anfänger durchaus verantwortbar ist! Gehen Sie von der Annahme aus, dass alle Menschen eine besonders hohe Geruchsschwelle haben; 1 mol Gas füllt 22,4 .

Arbeitsauftrag 3

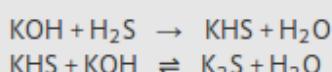
Wieviel mL 0,1M AgNO₃ -Lösung muss man hinzufügen, um 1g MnS wieder aufzulösen?

(pK_L (MnS) = 15; pK_L (Ag₂S) = 49).

Lösungen 1:

Wie kann man im Labor auf einfache Weise K₂S herstellen?

Kaliumsulfid kann durch Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und anschließendem Zusammengießen der so gewonnenen Kaliumhydrogensulfidlösung mit der äquivalenten Menge Kalilauge gewonnen werden.



Lösungen 2:

Rauminhalt des Labors: 250 m³ Geruchschwellen HCN: 5,1 mL·m⁻³; H₂S: 0,15 mg·m⁻³.

Der Geruch von HCN wird bei 1275 m³ entsprechend ca. 1,5 g wahrgenommen, der Geruch von H₂S wird in einem Raum gleicher Größe schon bei 0,0375 registriert. Da der Geruch von H₂S sehr unangenehm ist, ist der Aufenthalt in einem Labor schon lange vor dem Erreichen der letalen Dosis unerträglich.

⚠ Beachten Sie in diesem Zusammenhang, dass trotzdem eine Gefahr beim Umgang mit H₂S besteht, weil der menschliche Geruchssinn mit der Zeit durch H₂S abgestumpft wird.

Lösungen 3

Löslichkeitsprodukt: $L = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$ oder $\text{p}K_L(\text{MnS}) = \text{p}[c(\text{Mn}^{2+})] + \text{p}[c(\text{S}^{2-})]$

Da ohne Zugabe von AgNO₃ gilt:

$c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$ ist $\text{p}[c(\text{S}^{2-})] = 15 : 2 = 7,5$. Diese Sulfidionenkonzentration reicht aus, um mit 0,1 M Silbernitratlösung schwarzes Silbersulfid entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung zu fällen.



1 g MnS (Molmasse = 87 g·mol⁻¹) entsprechen 0,0115 mol. 0,023 mol AgNO₃ (Molmasse = 170 g·mol⁻¹) entsprechen 3,91 g. 1 mL 0,1 M AgNO₃ -Lösung enthält 0,017 g AgNO₃. Man benötigt folglich 230 mL 0,1 M Silbernitratlösung, um 1 g Mangansulfid aufzulösen.

3.5.

Nachweis von Fe³⁺

Zugabe von konzentrierter HCl \Rightarrow Chloroferrate(III), z.B. $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, mit Diethylether aus wässriger Phase extrahieren (ausethern)

Trennungsgang 4

4. Nachweis der Anionen im Sodaauszug

Die Anionen, auf die noch nicht aus der Urssubstanz (Störende Anionen und Nachweise aus der Urssubstanz) geprüft worden ist, werden aus dem Sodaauszug mit Einzelreaktionen nachgewiesen, wobei nach Möglichkeit pro Anion zwei verschiedene Nachweise durchgeführt werden sollten.

Im Sodaauszug finden sich auch die Metallat-Anionen . Chromat und Permanganat sind sehr gut an ihrer gelben bzw. violetten Farbe zu erkennen. Da diese Metallat-Anionen viele Nachweise stören können, sollten sie vor der Bereitung des Sodaauszuges mit Alkohol reduziert werden (im Sauren).

Tab.1

Ionennachweise aus dem Sodaauszug

Anion	Nachweis durch
Cl ⁻	• Fällung als
Br ⁻	• Fällung als • Oxidation zu elementarem Brom
I ⁻	• Fällung als • Oxidation zu elementarem Iod

SO₄²⁻ • Fällung als

PO₄³⁻ • Fällung als Ammoniumphosphatomolybdat • Fällung als Zirconiumphosphat

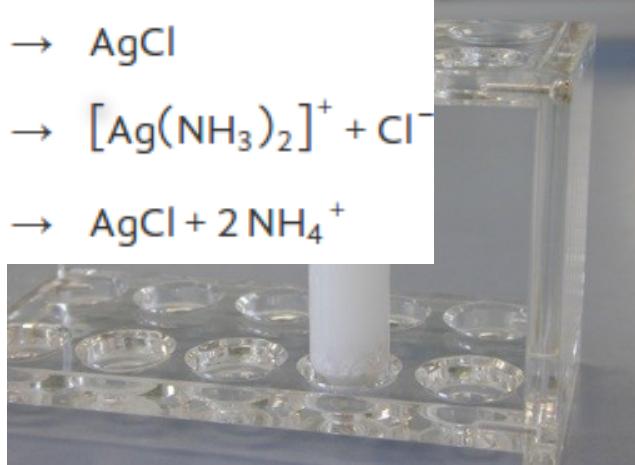
NO₃⁻ Reduktion zu Nitrit, dann • Nachweis mit Lunges Reagenz • Ringprobe

NO₂⁻ • Nachweis mit Lunges Reagenz • Ringprobe

4.1. Nachweis von Chlorid

Fällung als Silberchlorid

Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Chlorid bildet sich ein weißer, käsiger Niederschlag, der sich nach Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser in 2 N -Lösung löst. Nach Ansäuern der Ammoniumcarbonat-Lösung mit verdünnter Salpetersäure fällt Silberchlorid wieder aus.

1. Vorbereitung	2. Der Sodaauszug wird mit Salpetersäure angesäuert.
	4. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen.
3. Tropfenweise : kein weißer Nied	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$
5. Zugabe von Ag	$\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{AgCl} + 2 \text{NH}_4^+$
	
	6. Nach Ansäuern der Ammoniumcarbonat-Lösung fällt weißes Silberchlorid wieder aus.

Beim Versetzen einer chloridhaltigen Lösung mit Silber-Ionen bildet sich ein weißer Niederschlag von (Löslichkeitsprodukt), der im Gegensatz zu allen anderen weißen Silbersalzen (, ...) auch in verdünnter Salpetersäure stabil ist. Schon bei geringer Ammoniakkonzentration, wie sie in einer verdünnten -Lösung vorhanden ist, bildet sich der Diaminsilberkomplex . Bei Zugabe von Salpetersäure fällt wieder aus.

Hinweis

Unter den angegebenen Bedingungen fallen ebenfalls Bromid als hellgelbes Silberbromid, AgBr, und Iodid als zitronengelbes Silberiodid, AgI, aus. Beide lösen sich nicht in Ammoniumcarbonat-Lösung unter Bildung des Diaminsilberkomplexes wieder auf.

Aufgabensammlung zu Chlorid

ARBEITSAUFTAG

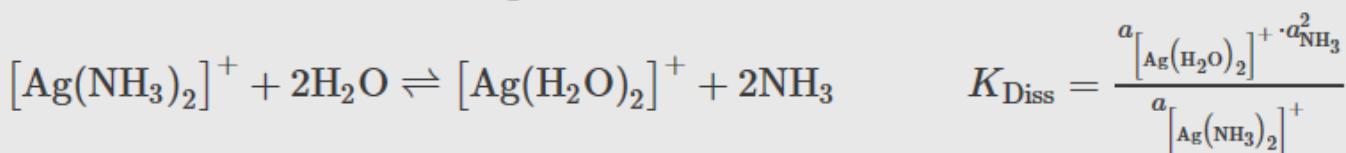
Gegeben sind die Dissoziationskonstanten einiger Silberkomplexe. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen und das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation der Komplexe.

Tab.1 |

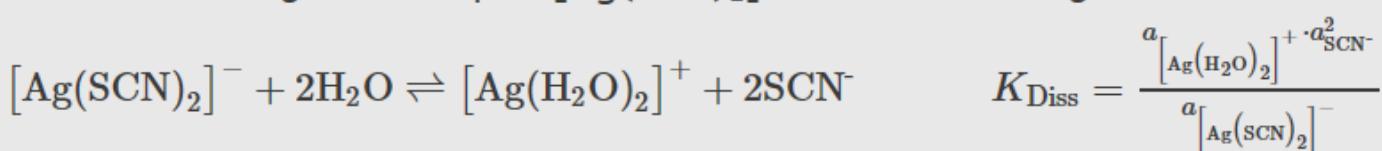
Silberkomplex	p K _{Diss.}
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	7,1
[Ag(SCN) ₂] ⁻	7,9
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	13,6

Lösung:

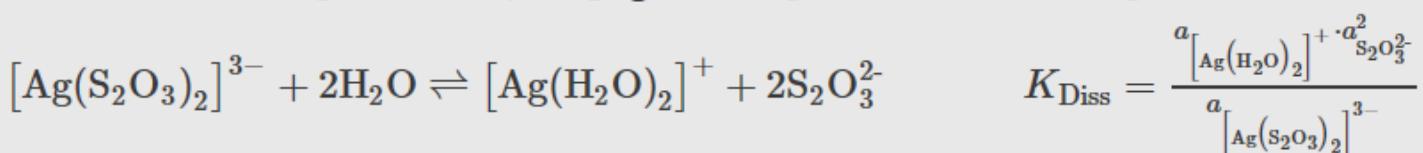
Der Silberdiamminkomplex [Ag(NH₃)₂]⁺ dissoziiert wie folgt:



Der Dirhodanoargentat-Komplex [Ag(SCN)₂]⁻ dissoziiert wie folgt:



Der Dithiosulfatoargentat-Komplex [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ dissoziiert wie folgt:

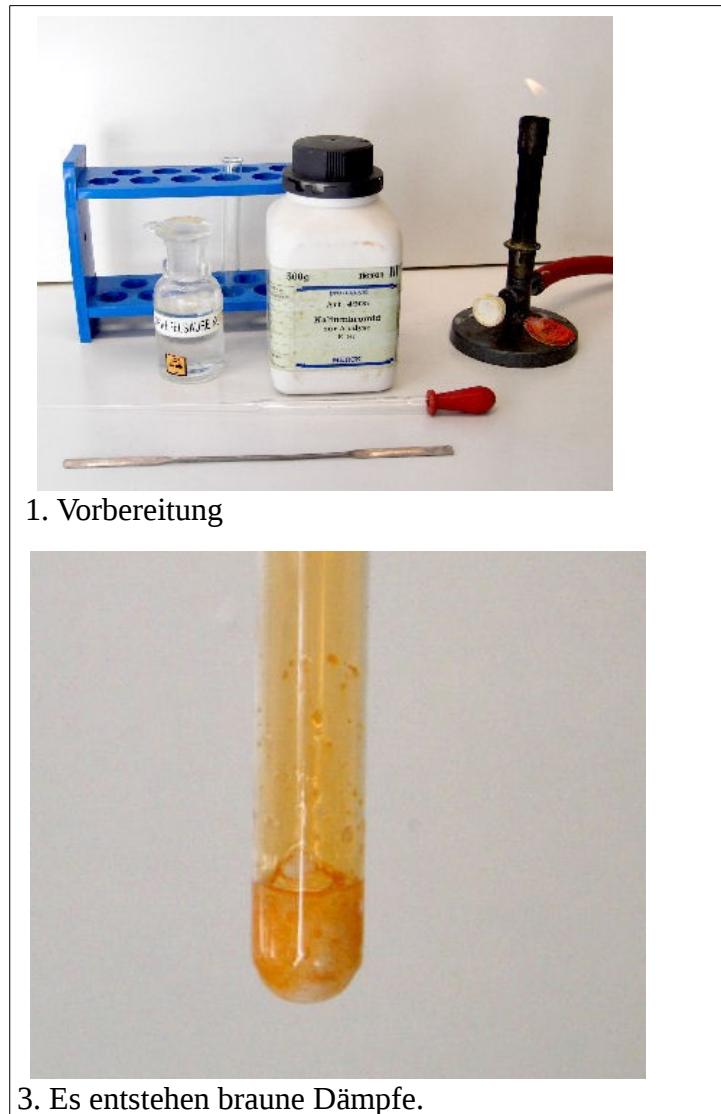


4.2 Nachweis von Bromid

Vorprobe

Eine Vorprobe ist kein eigentlicher Nachweis, liefert aber oft schon hilfreiche Hinweise auf die An- oder Abwesenheit eines Elementes.

Bei der Vorprobe auf versetzt man die feste Analysensubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt gegebenenfalls. Liegt Bromid vor, dann entweicht als brauner Dampf:



1. Vorbereitung



2. Bromidsalz in ein trockenes Reagenzglas geben und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzen.



3. Es entstehen braune Dämpfe.

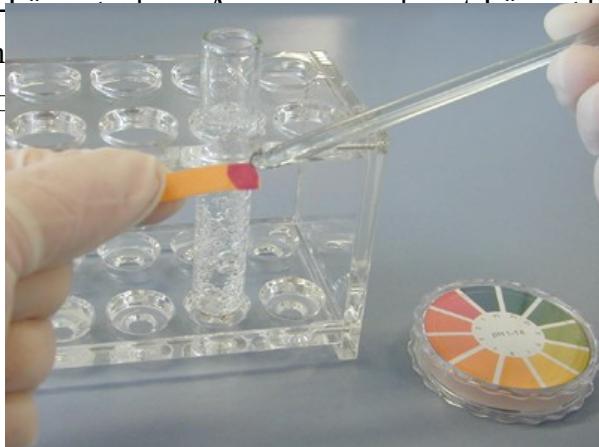
Warnung

Achtung bei eventueller Anwesenheit von Chlorat, ClO_3^- : Hierbei entsteht Chlordioxid, ClO_2 , welches explosionsartig zerfällt. Diese Vorprobe darf nur im Abzug durchgeführt werden.

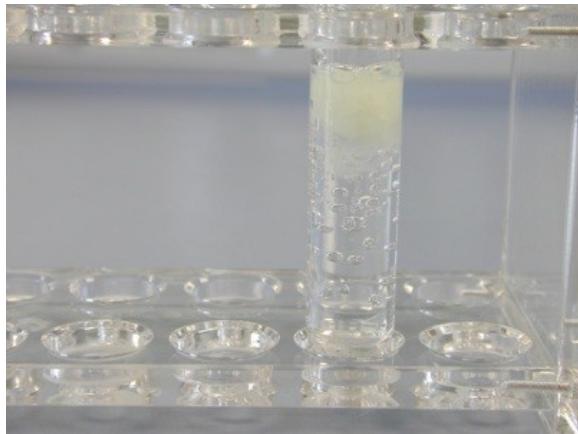
Fällung von Silberbromid

Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Bromid bildet sich ein hellgelber, lichtempfindlicher Niederschlag, der sich nach dem Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser in konzentrierter Ammoniak-Lösung löst. Bei Anwesenheit von Chlorid bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich nicht in Ammoniak-Lösung löst.

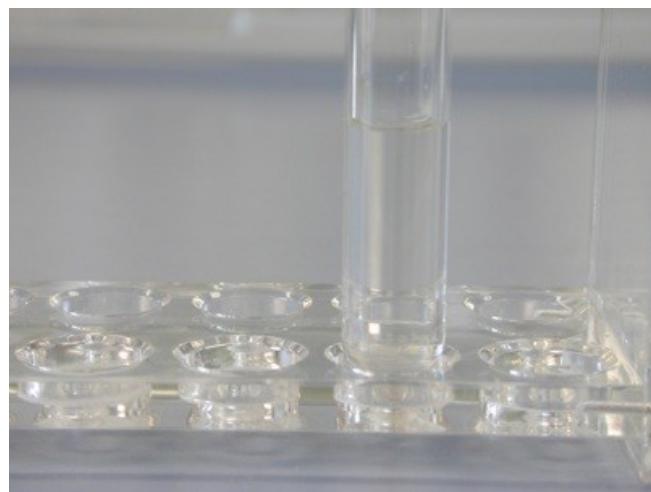
Bei Anwesenheit von Iodid bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich nicht in Ammoniak-Lösung löst.



1. Vorbereitung

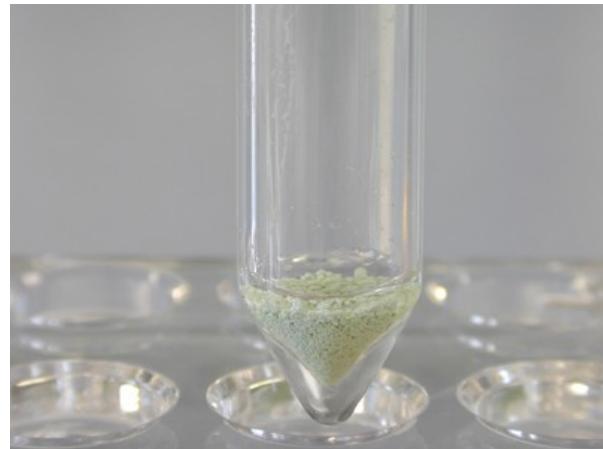


3. Tropfenweise Zugabe von Silbernitrat-Lösung bis kein hellgelber Niederschlag mehr entsteht.

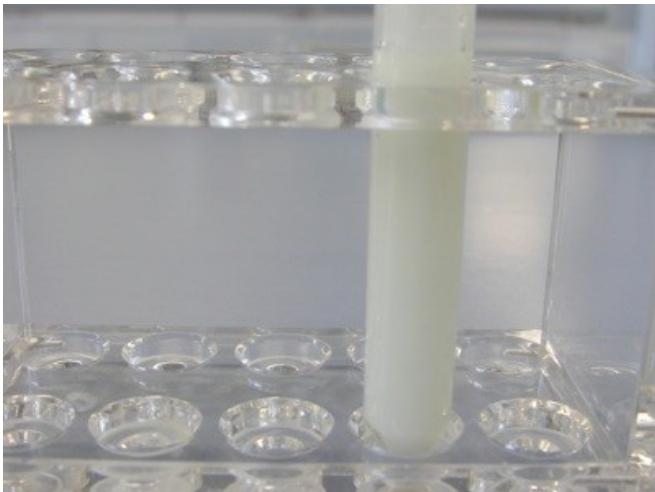


5. Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung.

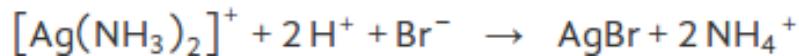
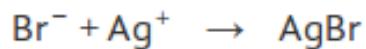
2. Die Probelösung wird mit Salpetersäure angesäuert.



4. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen.



6. Nach Verdünnen der Ammoniak-Lösung fällt hellgelbes Silberbromid wieder aus.



Der hellgelbe AgBr-Niederschlag (Löslichkeitsprodukt $L(\text{AgBr}) = 5.0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$) ist in verdünnter Salpetersäure stabil. Bei einer Ammoniakkonzentration, wie sie in konzentrierter Ammoniak-Lösung vorhanden ist, bildet sich der Silberdiamminkomplex, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Bei Verringerung der Ammoniakkonzentration durch Verdünnung mit Wasser fällt AgBr wieder aus, eventuell vorhandenes AgCl bleibt in Lösung.

Hinweis

Unter den angegebenen Bedingungen fallen ebenfalls Chlorid als weißes Silberchlorid, AgCl, und Iodid als zitronengelbes Silberiodid, , aus. Silberchlorid löst sich in Ammoniumcarbonat-Lösung unter Bildung des Silberdiamminkomplexes wieder auf, Silberiodid löst sich auch in konzentrierter Ammoniak-Lösung nicht.

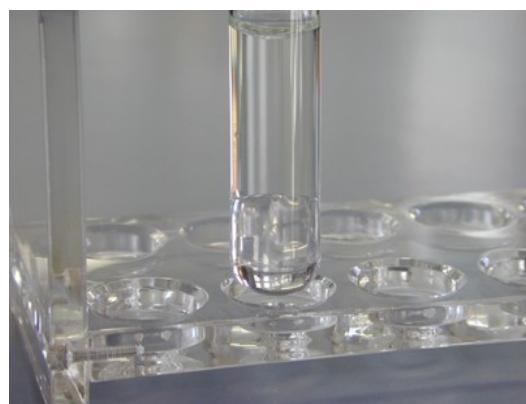
Oxidation zu elementarem Brom

Die farblose Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform oder

Dichlormethan (ca. 1 mL) unterschichtet. Nach Zugabe von einigen Tropfen Chlor-Wasser färbt sich die organische Phase braun. Eine weitere Zugabe von Chlor-Wasser bewirkt eine Aufhellung der braunen Farbe.



1. Vorbereitung



2. Die angesäuerte Lösung des Sodaauszugs wird mit Chloroform unterschichtet.



Bromid wird mit Chloroform unterschichtet und löst sich mit b
Zurück in die organische Phase. Es entsteht eine
ne
ung von blassgelbem Bromchlorid, einer Interhalogen-
Verbindung.



Hinweis

Enthält die Analyse Iodid, wird dieses unter den angegebenen Bedingungen vorrangig zu Iod oxidiert, das sich mit violetter Farbe in der organischen Phase löst.

- Liegen Bromid und Iodid nebeneinander vor, so fällt bei langsamer, tropfenweiser Zugabe von Chlor-Wasser aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit (stärkeres Reduktionsmittel) zuerst I_2 aus: $I^- \xrightarrow{Cl_2} I_2$
 $CHCl_3$: violett
- Das Iod wird dann zu ICl_3 , HIO_3 weiteroxidiert: $I_2 \xrightarrow{Cl_2} ICl_3 / HIO_3$
 $CHCl_3$: farblos
- Anschließend wird das schwächere Reduktionsmittel Bromid zu Brom oxidiert: $Br^- \xrightarrow{Cl_2} Br_2$
 $CHCl_3$: braun
- Bei weiterem Zusatz von Chlor-Wasser wird auch das Brom noch weiteroxidiert: $Br_2 \xrightarrow{Cl_2} BrCl$
 $CHCl_3$: gelblich

Beim vorsichtigen Arbeiten mit einem Überschuss an Chlor-Wasser lässt sich also Bromid neben Iodid nachweisen. Hierzu muss man so lange Chlor-Wasser zugeben, bis die vom Iod anfänglich violett gefärbte organische Phase braun geworden ist (positiver Bromidnachweis) oder sich vollständig entfärbt hat (negativer Bromidnachweis).

Aufgabensammlung zu Bromid

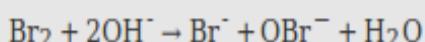
Arbeitsauftrag 1:

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Brom mit Natronlauge. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

Arbeitsauftrag 2:

Bromwasserstoff, HBr , ist bei 10 ein Gas. Wie erklären Sie, dass Fluorwasserstoff, obwohl es nur ein Viertel der Molmasse von HBr hat, bei dieser Temperatur flüssig ist?

Lösung 1:



Es handelt sich um eine **Redoxreaktion**. Brom disproportioniert aus der Oxidationsstufe ± 0 in jeweils eine Verbindung mit höherer und niedriger Oxidationsstufe, $-I$ und $+I$.

Lösung 2:

Wasserfreier Fluorwasserstoff siedet bei 19.5 °C (Siedepunkt von HCl -85.0 °C von HBr -66.7 °C). Dieser auffallend hohe Siedepunkt von HF ist durch Assoziation der HF-Moleküle über starke **Wasserstoffbrücken** bedingt.

4.3. Nachweis von Iodid

Vorprobe

Eine Vorprobe ist kein eigentlicher Nachweis, liefert aber oft schon hilfreiche Hinweise auf die An- oder Abwesenheit eines Elementes.

Bei der Vorprobe auf versetzt man die feste Analysensubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt gegebenenfalls. Liegt Iodid vor, dann entweicht als violetter Dampf:



1. Vorbereitung	
	2, Festes Iodidsalz in ein trockenes Reagenzglas geben und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzen.
3. Es entstehen violette Dämpfe.	

Warnung

Achtung bei eventueller Anwesenheit von Chlorat, ClO_3 : Hierbei entsteht Chlordioxid, ClO_2 , welches explosionsartig zerfällt. Diese Vorprobe darf nur im Abzug durchgeführt werden.

Fällung als Silberiodid

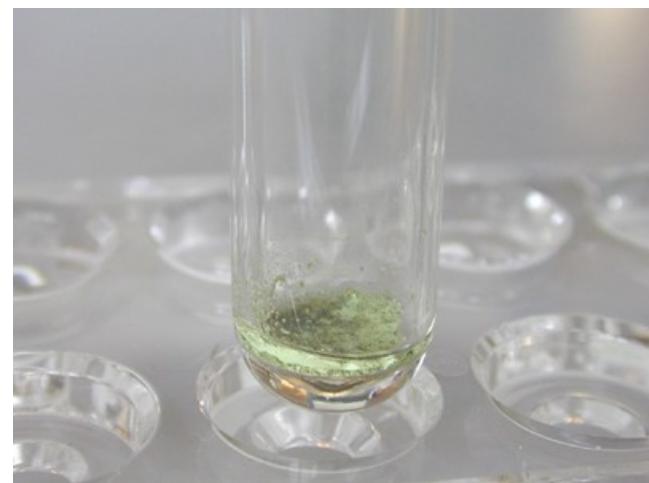
Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Mit pH-Papier prüfen!) und tropfenweise mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Iodid bildet sich ein zitronengelber Niederschlag, der nach dem Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser in konzentrierter Ammoniak-Lösung unlöslich ist und sich in 2-N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung löst.



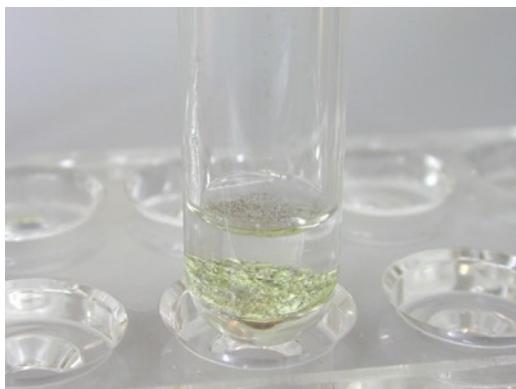
1. Vorbereitung



2. Die Probelösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert.



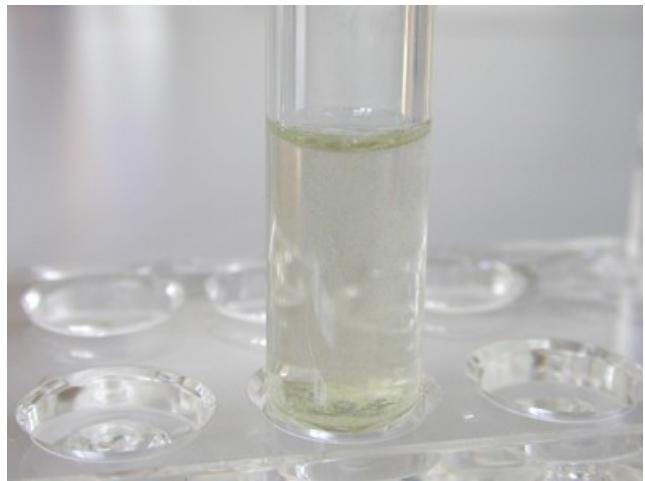
3. Tropfenweise Zugabe von Silbernitrat-Lösung bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht.



5. Zugabe von heißer, konz. Ammoniak-Lösung -

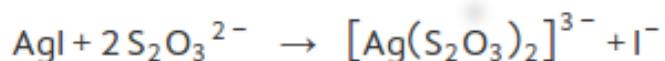
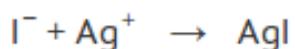
4. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen

keine Reaktion.



6. Zugabe von Thiosulfat-Lösung.

Der zitronengelbe AgI-Niederschlag (Löslichkeitsprodukt $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) ist in verdünnter Salpetersäure stabil und auch in konzentrierter Ammoniak-Lösung nicht löslich. Erst mit Thiosulfat bildet sich ein Silberkomplex, der stabiler ist als Silberiodid.



Hinweis

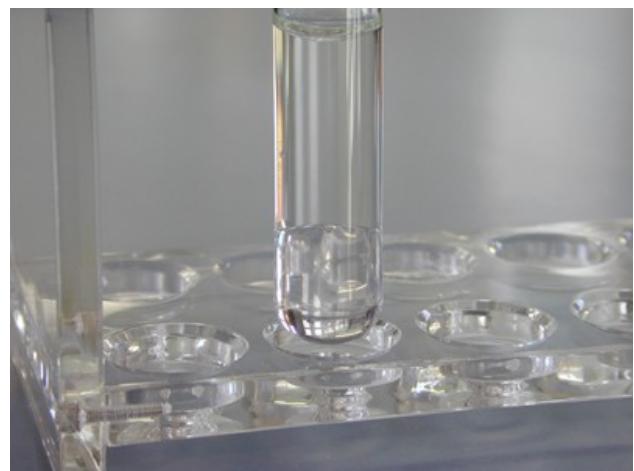
Unter den angegebenen Bedingungen fallen ebenfalls Chlorid als weißes Silberchlorid, AgCl , und Bromid als hellgelbes Silverbromid, AgBr , aus. Beide lösen sich in konzentrierter Ammoniak-Lösung unter Bildung des Silberdiamminkomplexes wieder auf.

Oxidation zu elementarem Iod

Die farblose Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform oder Dichlormethan (ca. 1 mL) unterschichtet. Nach Zugabe von einigen Tropfen Chlor-Wasser färbt sich bei Anwesenheit von Iodid die organische Phase violett. Eine weitere Zugabe von Chlor-Wasser bewirkt eine Entfärbung der organischen Phase.



1. Vorbereitung

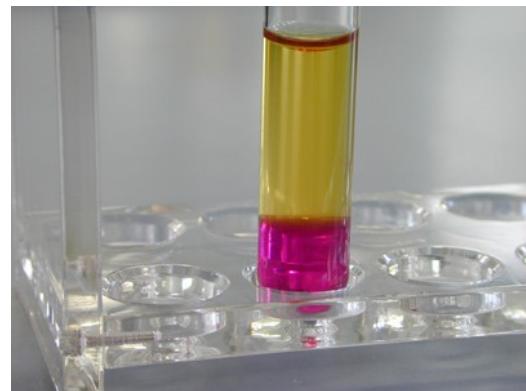


2. Die angesäuerte Lösung des Sodaauszugs wird mit



3. Tropfenweise Zugabe von Chlorwasser.

Chloroform unterschichtet.



Iod färbt die organische Phase violett.

4. Iod färbt die organische Phase violett.

Iodid wird durch Chlor zu Iod oxidiert, das sich mit violetter Farbe in der organischen Phase löst. Eine Zugabe von überschüssigem Chlor führt zur Bildung von farblosem Iodat und farblosem Iodtrichlorid, ICl_3 , einer Interhalogen-Verbindung.



Jod -Uhr Film unter:

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/_vlu/iodid.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/iodid/nachweis.vscml.html

Aufgabensammlung zu Iodid

Arbeitsauftrag

Wie ist die Blaufärbung beim Zusammengießen von Iod mit Stärkelösung zu erklären?

Lösung:

Iod und Stärke bilden eine Einschlusverbindung, bei der Polyiodide in Kanäle eingelagert sind, die vom Polysaccharid Amylose der Stärke gebildet werden.

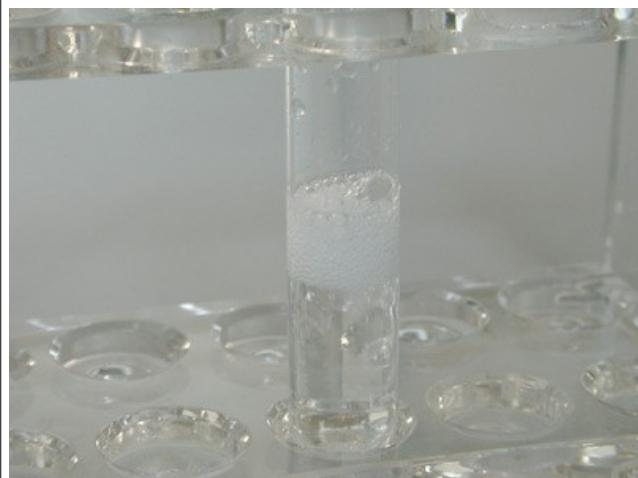
4.4.Nachweis von Sulfat

Fällung als Bariumsulfat

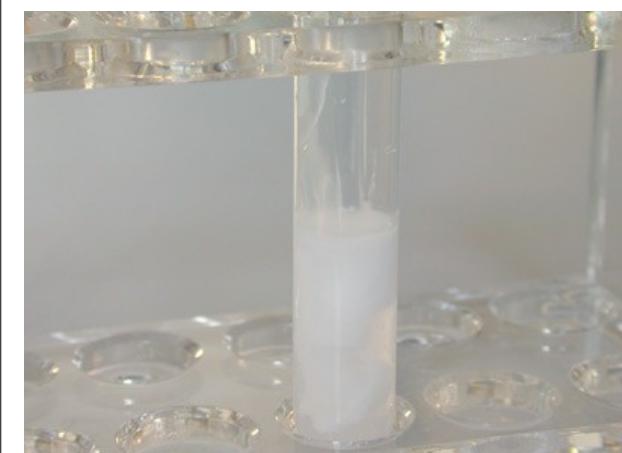
Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit Salzsäure angesäuert (mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit 2 Bariumchloridlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfat fällt ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der sich auch in heißer, konzentrierter Salzsäure nicht löst.



1. Vorbereitung



2 . Die Probelösung wird mit Salzsäure angesäuert



3. Die saure Lösung wird tropfenweise mit 2N Bariumchloridlösung versetzt.

4. Bei Anwesenheit von Sulfat fällt weißes, feinkristallines Bariumsulfat aus.

In Salzsäure bei einem pH-Wert von 1 - 2 fällt aus einer sulfathaltigen Lösung mit Bariumionen weißes Bariumsulfat in Form sehr kleiner Kristalle aus. Bariumsulfat ist das einzige schwerlösliche Bariumsalz, das auch in heißer konzentrierter Salzsäure unlöslich ist.



Unter den angegebenen Bedingungen ist die Fällung von $BaSO_4$ ein sicherer Nachweis auf Sulfat.

Hinweis

Man beachte, dass auch Bleisulfat schwerlöslich ist, und Sulfat oftmals nicht oder nicht vollständig im Sodaauszug aufgeschlossen wird. Wenn Blei in der Analyse vorliegt, ist der Sodaauszug besonders sorgfältig - evtl. zweimal - auszuführen.

Bei einem pH-Wert von 1 - 2 fallen auch BaF_2 und $Ba[SiF_6]$ als weiße Niederschläge aus, die aber grobkristallin sind und sich in heißer, halbkonzentrierter Salzsäure lösen.

Aufgabensammlung zu Sulfat

Arbeitsauftrag 1:

Wie kann man erklären, dass Kupfersulfat sowohl in Form eines weißen Pulvers als auch in Form von blauen Kristallen auftritt?

Arbeitsauftrag 2:

Welchen räumlichen Bau erwarten Sie für die Anionen PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} und ClO_4^- ?

Ordnen Sie die 4 Anionen nach abnehmender Bindungslänge der Zentralatom-Sauerstoff-Bindung.

Lösung 1:

Das wasserfreie Kupfersulfat ist weiß. Es nimmt schon beim Stehen an der Luft sehr leicht Wasser auf und kristallisiert aus wässriger Lösung als blaues Pentahydrat.

Lösung 2:

Die Anionen sind tetraedrisch gebaut, wobei sich die 4 Sauerstoff-Atome an den Ecken eines regulären Tetraeders befinden.

Die Bindungslängen nehmen mit zunehmender Elektronegativität des Zentralteilchens ab. Es ergibt sich folgende Reihenfolge:

Bindungslänge: 1.635 Å

Bindungslänge: 1.55 Å

Bindungslänge: 1.51 Å

Bindungslänge: 1.46 Å

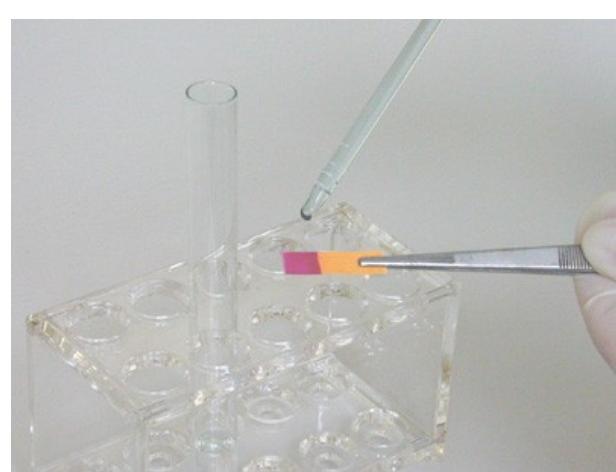
4.5 Nachweis von Phosphat

Fällung von Ammoniumphosphatomolybdat

Die Lösung des [Sodaauszugs](#) wird mit konzentrierter Salpetersäure stark angesäuert und tropfenweise mit Ammoniummolybdatlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Phosphat bildet sich ein gelber Niederschlag.



1. Vorbereitung



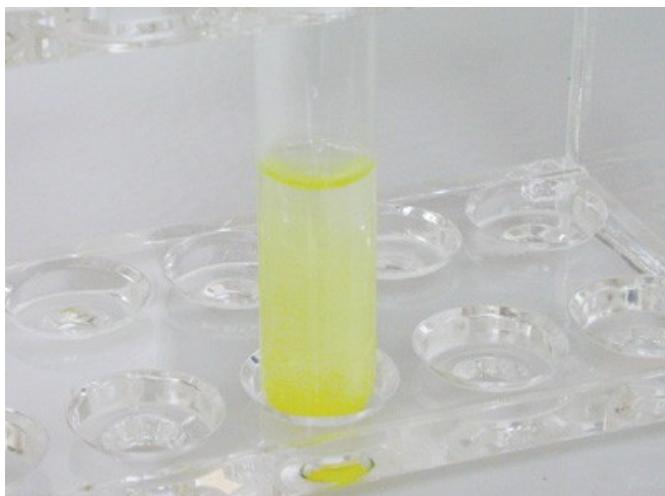
2. Die Lösung des Sodaauszugs wird mit konz. Salpetersäure angesäuert.



3. Zutropfen von Ammoniummolybdatlösung zur salpetersauren Lösung.

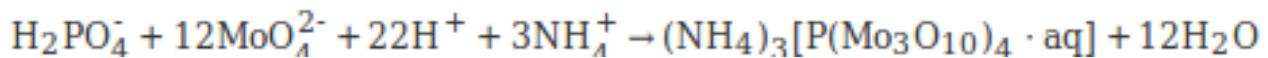


4. Erwärmen der gelben Lösung im Wasserbad



5. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat.

In stark saurer Lösung bildet sich aus Phosphat und Molybdat, , gelbes, kristallines Ammoniummolybdophosphat, das Ammoniumsalz einer Heteropolysäure.



Silicat, SiO_4^{4-} , und Arsenat(V), AsO_4^{3-} , stören den Ammoniummolybdat-Nachweis. Arsen kann durch eine Schwefelwasserstofffällung und Silicat durch Abrauchen mit Flusssäure gegebenenfalls vorher abgetrennt werden.

Auch Phosphat kann durch einen weiteren Salzschichttest nachgewiesen werden.

Für die Phosphatbestimmung werden die folgenden Reagenzien benötigt:
Durch Zusatz von Ammoniummolybdat fällt erster Salzschichttest von Phosphat aus.
Zur Identifizierung des Phosphats wird ein Farbstoff fällt.



1. Vorbereitung



4. Tropfenweise Zugabe von Zirconylchlorid-Lösung.

2. Die Lösung des Sodaauszugs wird mit konz. Salzsäure angesäuert.



5. Bildung eines weißen, flockigen Niederschlages.

Phosphat bildet mit Zirconylchlorid einen weißen Niederschlag von Zirconiumphosphat, $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, der sich auch in heißer, konzentrierter Salzsäure nicht löst.



ZrO^{2+} bildet mit vielen Anionen weiße Niederschläge, doch nur $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ist in konzentrierter Salzsäure stabil.

Aufgabensammlung zu Phosphat

Arbeitsauftrag 1:

Phosphate als Düngemittel:

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Herstellung von Superphosphat aus dem in der Natur vorkommenden Phosphorit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Wie wirken sich Säureüberschuss und Säuremangel aus?

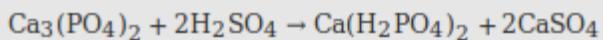
Arbeitsauftrag 2:

Seitdem bekannt ist, dass Phosphate in Abwässern zur Eutrophierung (Überdüngung) von Gewässern beitragen, ist deren Verwendung in Waschmitteln stark eingeschränkt bzw. verboten worden. Vor dem Verbot enthielten Waschmittel einen Zusatz "Phosphate" zur Wasserenthärtung, d.h. um Ca^{2+} und Mg^{2+} während des Waschvorgangs in Lösung zu halten. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ist jedoch schwerlöslich! Erklären Sie diesen scheinbaren Widerspruch.

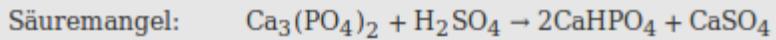
Arbeitsauftrag 3:

Phosphate als Waschmittelzusatz: Phosphate werden für die Eutrophierung der Gewässer verantwortlich gemacht. Erklären Sie diese Aussage!

Lösung 1:



Das in der Natur vorkommende Phosphorit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ist ein tertiäres Phosphat und in Wasser praktisch unlöslich. Um es für die Pflanzen verfügbar zu machen, wird es mit Schwefelsäure in das wasserlösliche primäre Calciumdihydrogenphosphat überführt.



Lösung 2:

Die Wasserenthärtung erfolgt nicht durch Fällung von tertiärem Calciumphosphat, sondern durch Komplexierung der Calciumionen mit Polyphosphaten. Das damals handelsübliche "Calgon" zum Beispiel enthielt $(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{n-}$ -Anionen als Chelatliganden, die mit höhergeladenen Kationen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} stabilere Komplexe bilden als Na^+ , die wasserlöslich sind.

Lösung 3e:

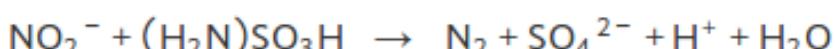
Durch menschliche Aktivität (Landwirtschaft, Waschmittel, ungeklärte Abwässer, industrielle Prozesse) gelangen mehr Phosphate in die Gewässer als auf natürlichem Wege. Dieses Überangebot an dem Nährstoff Phosphor führt zu übermäßigem Wachstum von Algen und Pflanzen. Nach dem Absterben dieser Pflanzen nimmt der Sauerstoffgehalt der betroffenen Gewässer infolge der stattfindenden Zersetzungsvorgänge ab und bedroht somit die Lebensgrundlage für Fische und andere Wasserbewohner.

4.6. Nachweis von Nitrat

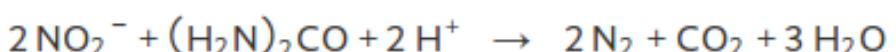
Analysenvorbereitung

Da es keine direkte Nachweisreaktion für Nitrat gibt, muss es mit starken Reduktionsmitteln wie Zink oder Eisen(II) zu Nitrit NO_2^- reduziert werden ([Aufgabensammlung](#)). Nitrit lässt sich dann mit "Lungen Reagenz" oder der Ringprobe nachweisen. Hinweis: Deshalb muss vor dem Nitratnachweis auf Nitrit geprüft werden.

Schwierig wird der Nitratnachweis, wenn Nitrat und Nitrit *gemeinsam* vorliegen. Dann wird zuerst Nitrit nachgewiesen. Für den Nachweis von Nitrat wird das störende Nitrit mit Amidoschwefelsäure oder Harnstoff quantitativ unter Bildung von Stickstoff zerstört.



oder



Bildung eines roten Azofarbstoffs mit "Lungen Reagenz"

Nitrit erhalten durch Reduktion von Nitrat mit Zink, bildet mit "Lungen Reagenz" einen roten Azofarbstoff.



1. Vorbereitung



3. Zugabe von 1 - 2 Tropfen Lösung A (1 proz. Sulfanilsäure in 30 proz. Essigsäure).



5. Die Mischung aus Lösung A, B und Wasser muss farblos sein.



2. Etwas destilliertes Wasser auf die Tüpfelplatte geben.



4. Zugabe von 1-2 Tropfen Lösung B (konz. α -Naphthylamin in 30 proz. Essigsäure).



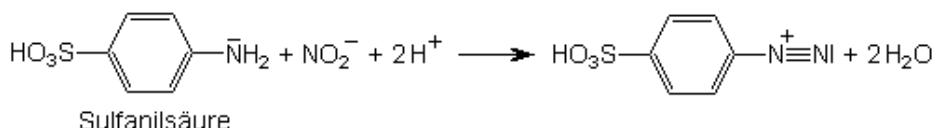
6. Zugabe der Probe, wenige Kriställchen reichen aus.



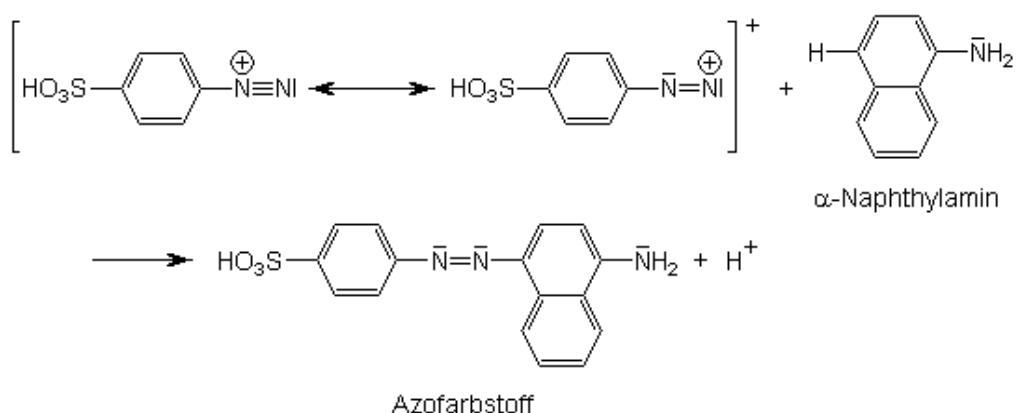
Im ersten Schritt wird Nitrat zu Nitrit reduziert.



Im zweiten Schritt erfolgt die Diazotierung der Sulfanilsäure durch Nitrit, d.h., die NH_2 -Gruppe der Sulfanilsäure reagiert mit salpetriger Säure, HNO_2 , zum *para*-Sulfonylbenzoldiazonium-Kation.



Der letzte Schritt zur Bildung des roten Azofarbstoffs ist die Kupplung der diazotierten Sulfanilsäure mit dem α -Naphthylamin. Die Verknüpfung erfolgt immer in der *para*-Position zur NH_2 -Gruppe des α -Naphthylamins. Der entstehende Azofarbstoff ist unter diesen Bedingungen nur für einige Minuten stabil. Der Zerfall ist an einer Braunfärbung der Lösung zu erkennen.



Hinweis

Dieser Nachweis ist extrem empfindlich und kann durch kleinste Verunreinigungen gestört werden. Besonders wichtig ist, dass die eingesetzten Reagenzien (Sulfanilsäure + α -Naphthylamin) frisch in Essigsäure gelöst sind, weil Amine bei längerem Stehen an der Luft häufig unter Bildung von Nitraten zerfallen.

Es empfiehlt sich immer, parallel zum Nachweis eine Blindprobe durchzuführen.

Für die Blindprobe werden zunächst Sulfanilsäure, α -Naphthylamin und Zink mit dem verwendeten destillierten Wasser auf einer Tüpfelplatte zusammengegeben. Nur wenn sich nach ein bis zwei Minuten keine Rotfärbung einstellt, sind alle verwendeten Reagenzien frei von Nitrit und Nitrat und der Nachweis ist eindeutig.

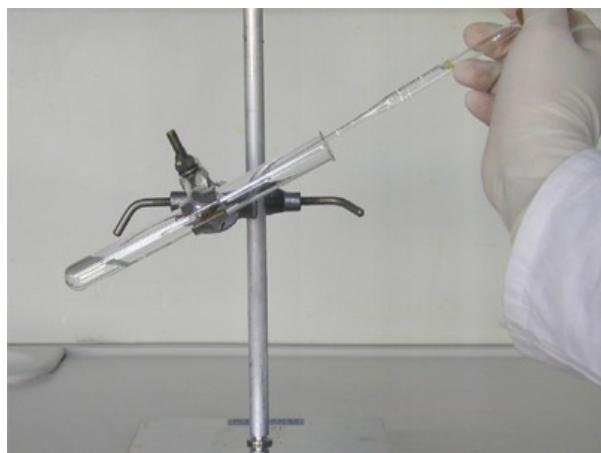
Wenn sich nach Zugabe der Probe keine Rotfärbung einstellt, ist ein Ausschluss von Nitrit/Nitrat nur sicher, wenn sich nach Zugabe eines Kriställchens NaNO_2 die Lösung rot färbt.

Ringprobe

Bei der Unterschichtung einer nitrathaltigen Eisen(II)-Salzlösung mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich an der Grenze der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring.



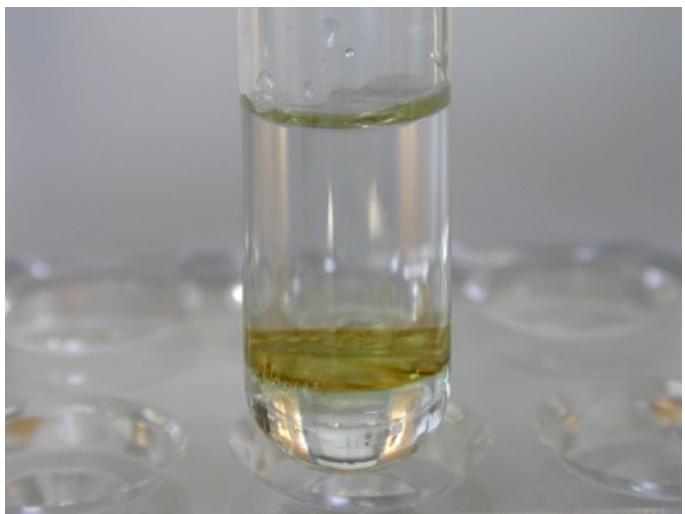
1. Vorbereitung



3. Die Lösung wird mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, indem man sehr vorsichtig ca. 1 konz. Schwefelsäure das schräggestellte Reagenzglas herunterlaufen lässt.

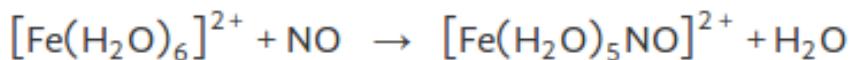
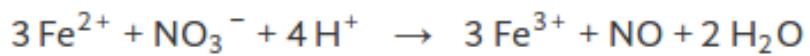


2. Durch Lösen von Mohr'schem Salz in 3 - 4 dest. Wasser und Ansäuern mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 wird eine schwefelsaure Fe(II)-Lösung bereitet. Dazu werden 3 - 5 Tropfen des mit Schwefelsäure angesäuerten Sodaauszugs gegeben.



4. An der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und Schwefelsäure bildet sich bei Anwesenheit von Nitrat ein brauner Ring.

In schwefelsaurer Lösung wird Nitrat mit Eisen(II) zu NO reduziert, das mit überschüssigem Eisen(II) eine braunrote Komplexverbindung bildet. Da die Reduktion von Nitrat nur in stark saurer Lösung abläuft, bildet sich der Eisennitrosylkomplex nur an der Grenze zwischen der konzentrierten Schwefelsäure und der Eisen(II)-Salzlösung.



Hinweis

Die Ringprobe wird durch Bromid und Iodid gestört. Diese Ionen müssen vorher durch Zugabe von Ag_2SO_4 entfernt werden.

Aufgabensammlung zu Nitrat

Arbeitsauftrag 1:

Formulieren Sie die Redox-Gleichung mit den Oxidations- und Reduktionsteilgleichungen für die Reduktion von Nitrit mit Amidoschwefelsäure!

Arbeitsauftrag 2:

NO, das nach dem Ostwald-Verfahren durch katalytische Ammoniakverbrennung gewonnen wird, dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von HNO_3 . Formulieren Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen!

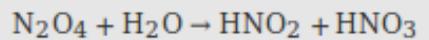
Arbeitsauftrag 3:

Welchen Einfluss hat im Ostwald-Verfahren eine Verdopplung der Katalysatorkonzentration auf die Ausbeute?

Lösung 1:



Lösung 2:



Lösung 3:

Es gibt keinen Einfluss der Katalysatormenge auf die Höhe der Ausbeute.

4.7. Nachweis von Nitrit

Bildung eines roten Azofarbstoffs mit "Lunges Reagenz"

Nitrit lässt sich mit "Lunges Reagenz" (Gemisch aus Sulfanilsäure und α -Naphthylamin in essigsaurer Lösung) unter Bildung eines roten Azofarbstoffs nachweisen.



1. Vorbereitung



2. Etwas destilliertes Wasser auf die Tüpfelplatte geben.

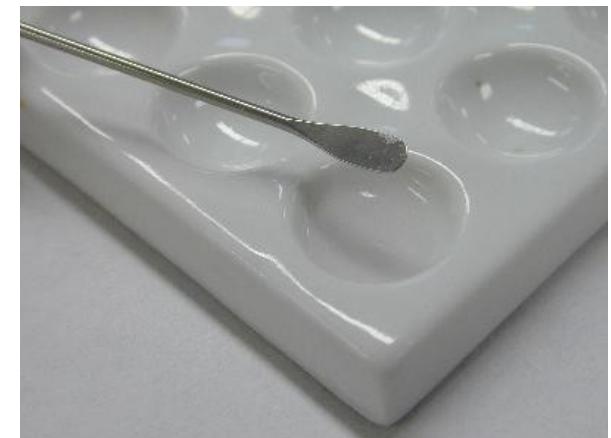


3. Zugabe von 1 - 2 Tropfen Lösung A (1 proz. Sulfanilsäure in 30 proz. Essigsäure).

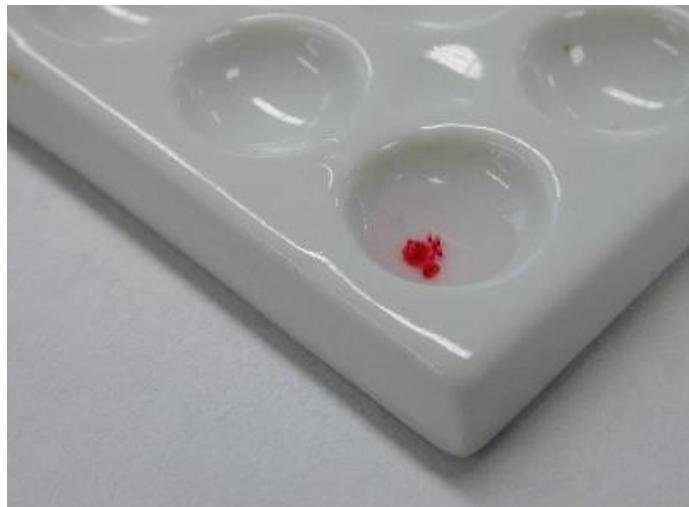


5. Die Mischung aus Lösung A, B und Wasser muss farblos sein.

4. Zugabe von 1 - 2 Tropfen Lösung B (konz. α -Naphthylamin in 30 proz. Essigsäure).



6. Zugabe der Probe, wenige Kriställchen reichen aus.



7. Die sofortige Rotfärbung weist Nitrit nach.

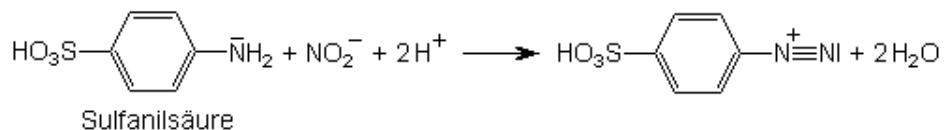


8. Nach wenigen Sekunden wird die Rotfärbung intensiver.

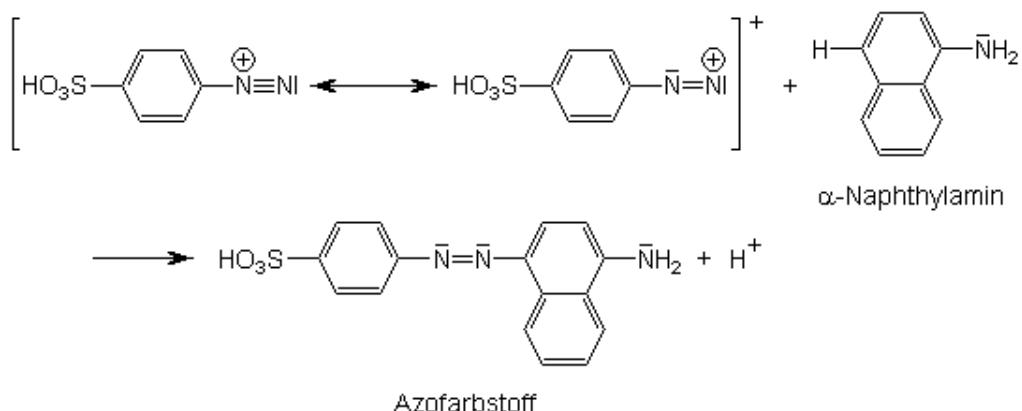


9. Nach etwa 2 Minuten zersetzt sich der rote Azofarbstoff unter Braunfärbung.

Sulfanilsäure wird durch Nitrit diazotiert, d.h., die NH_2 -Gruppe der Sulfanilsäure reagiert mit salpetriger Säure HNO_2 zu einer Diazoniumgruppe $-\text{NN}^+$.



Der rote Azofarbstoff wird durch die Kupplung der diazotierten Sulfanilsäure mit dem α -Naphthylamin gebildet. Die Verknüpfung erfolgt immer in der *para*-Position zur NH_2 -Gruppe des α -Naphthylamins. Der entstehende Azofarbstoff ist unter diesen Bedingungen nur für einige Minuten stabil. Der Zerfall ist an einer Braunfärbung der Lösung zu erkennen.



Hinweis

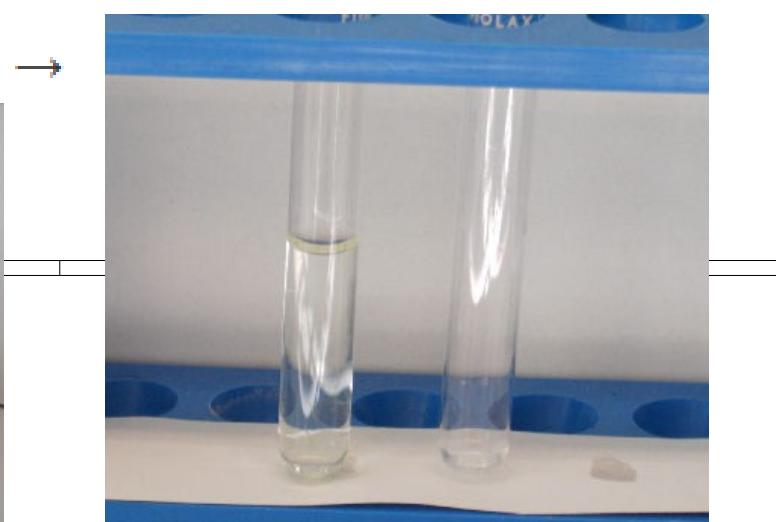
Dieser Nachweis ist extrem empfindlich und kann durch kleinste Verunreinigungen gestört werden. Besonders wichtig ist, dass die eingesetzten Reagenzien (Sulfanilsäure und α -Naphthylamin) frisch in Essigsäure gelöst sind, weil Amine bei längerem Stehen an der Luft häufig zerfallen. Nitrit ist dabei eines der Zerfallsprodukte.

Es empfiehlt sich, parallel zum Nachweis eine Blindprobe durchzuführen.

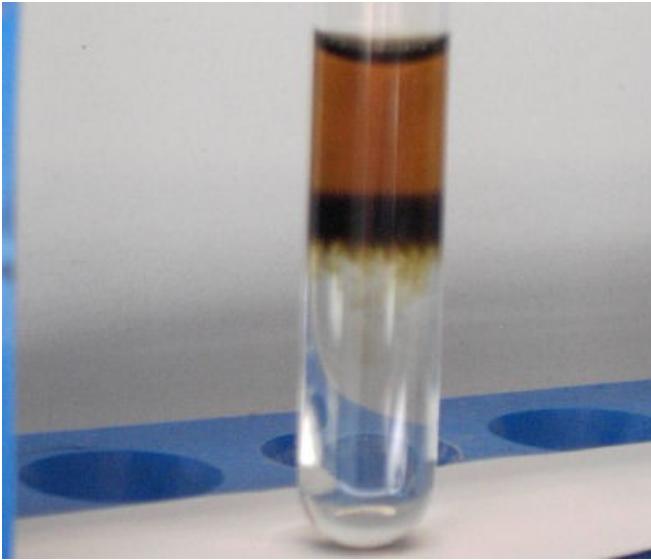
Für die Blindprobe werden zunächst die Lösungen von Sulfanilsäure und α -Naphthylamin mit dem verwendeten destillierten Wasser auf einer Tüpfelplatte zusammengegeben. Nur wenn sich nach ein bis zwei Minuten keine Rotfärbung einstellt, sind alle verwendeten Reagenzien frei von Nitrit und der Nachweis ist eindeutig.

Nachweis mit FeSO_4

Eine weitere Nachweisreaktion für Nitrit ist die Bildung des braunen Nitrosyleisen(II)-Ions in schwach saurer Lösung. Hierzu säuert man die Probelösung schwach mit Schwefelsäure an und gibt einige Tropfen einer Eisen(II)-Lösung hinzu. Dadurch wird das Nitrit zum reduziert, welches anschließend mit dem entstandenen $\text{Fe}(\text{III})$ -Ion einen braunen Nitroso-Komplex bildet.



1. Vorbereitung



2. Eisen(II)-sulfat wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

3. Man gibt einige Tropfen der Nitrit-Lösung hinzu.
Die Lösung wird braun. Weiterhin ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten.

Aufgabensammlung zu Nitrit

Arbeitsauftrag

NO_2^- zersetzt sich in saurer Lösung zu NO und NO_2 . Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

Lösung:

$2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$ Reaktionstyp: Disproportionierung des Stickstoff der Oxidationsstufe +III in die Oxidationsstufen +II und +IV. Das gebildete NO_2 reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Wasser weiter unter Disproportionierung und Bildung von HNO_3 und NO.

Trennungsgang 5:

5. Lösen der Analysensubstanz

Für die Durchführung der meisten Nachweisreaktionen bzw. des Trennungsganges ist es erforderlich, die Probe zu lösen. Dabei kann die Löslichkeit der Probe bereits einige hilfreiche Hinweise auf das Vorliegen bzw. die Abwesenheit bestimmter Ionen geben. Zunächst versucht man, die Probe in Wasser oder Essigsäure gegebenenfalls unter Erwärmung zu lösen. Anschließend bedient man sich erst der verdünnten Säuren (oder), bevor die konzentrierten Säuren bzw. Königswasser zum Einsatz kommen.

Sollte ein schwerlöslicher Rest zurückbleiben, so wird dieser von der Lösung abgetrennt und gesondert untersucht, wobei die Farbe des Rückstandes und das Vorliegen bestimmter Anionen bereits gewisse Hinweise geben können.

- Heiße alkalische Tartratlösung: (weiß) geht in Lösung.
- Auslaugen mit - oder -Lösung: Ag-Halogenide (weiß oder gelb) werden gelöst.
- Saurer Aufschluss mit : Die Oxide von , (rotbraun), (grün), , lösen sich.
- Aufschlüsse (basisch oder oxidierend): Erdalkalisulfate, Silikate, lösen sich.

Trennungsgang 6:

6. Kationentrennungsgang

Zum Abschluss führt man den Kationentrennungsgang durch. Hierbei ist stets darauf zu achten, dass die Fällungen vollständig erfolgen, damit keine Ionen in die nächste analytische Gruppe mithinübergeschleppt werden. Alle Niederschläge sollten mindestens zweimal gewaschen werden. Die einzelnen analytischen Gruppen werden nacheinander ausgefällt, wobei man das Filtrat bzw. Zentrifugat zusammen mit dem ersten Waschwasser für die nächste Gruppenfällung verwendet. Um die nächste Gruppenfällung durchzuführen, ist es oft erforderlich, die Lösung vorher vorzubehandeln. Im Einzelnen wird wie folgt verfahren:

Man beginnt mit der Fällung der HCl-Gruppe durch Zugabe von verdünnter HCl. Im Anschluss kann sofort die H₂S-Gruppe durch Einleiten von H₂S-Gas bei einem pH-Wert von 2-3 gefällt werden, der erhaltene Niederschlag teilt sich in die Kupfer-Gruppe bzw. Arsen-Zinn-Gruppe auf. Bevor die [Urotropin-Gruppe](#) gefällt werden kann, muss alles H₂S aus dem Filtrat verkocht werden. Der Zusatz von Alkohol beim Kochen sichert, dass Chrom in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Anschließend gibt man etwas Ammoniumcarbonat-Lösung hinzu, um den pH-Wert leicht abzusenken (5-6). Dabei sollte jedoch noch kein Niederschlag auftreten. Zwei Spatelspitzen NH₄Cl und Urotropin werden hinzugegeben und die Urotropin-Gruppe durch Kochen ausgefällt. Das Zentrifugat der Urotropin-Fällung wird schwach ammoniakalisch gemacht, um anschließend mit H₂S-Gas oder Thioacetamid die [\(NH₄\)₂S-Gruppe](#) zu fällen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die Sulfid-Ionen durch Kochen vertrieben. Vor der Fällung der [Ammoniumcarbonat-Gruppe](#) ist es sinnvoll, die Lösung etwas einzuhängen und einen Großteil der Ammoniumsalze abzurauchen. Im Filtrat der (NH₄)₂CO₃-Gruppe finden sich nur noch die Alkalimetall-Ionen und Mg²⁺, die man daher als [lösliche Gruppe](#) bezeichnet.

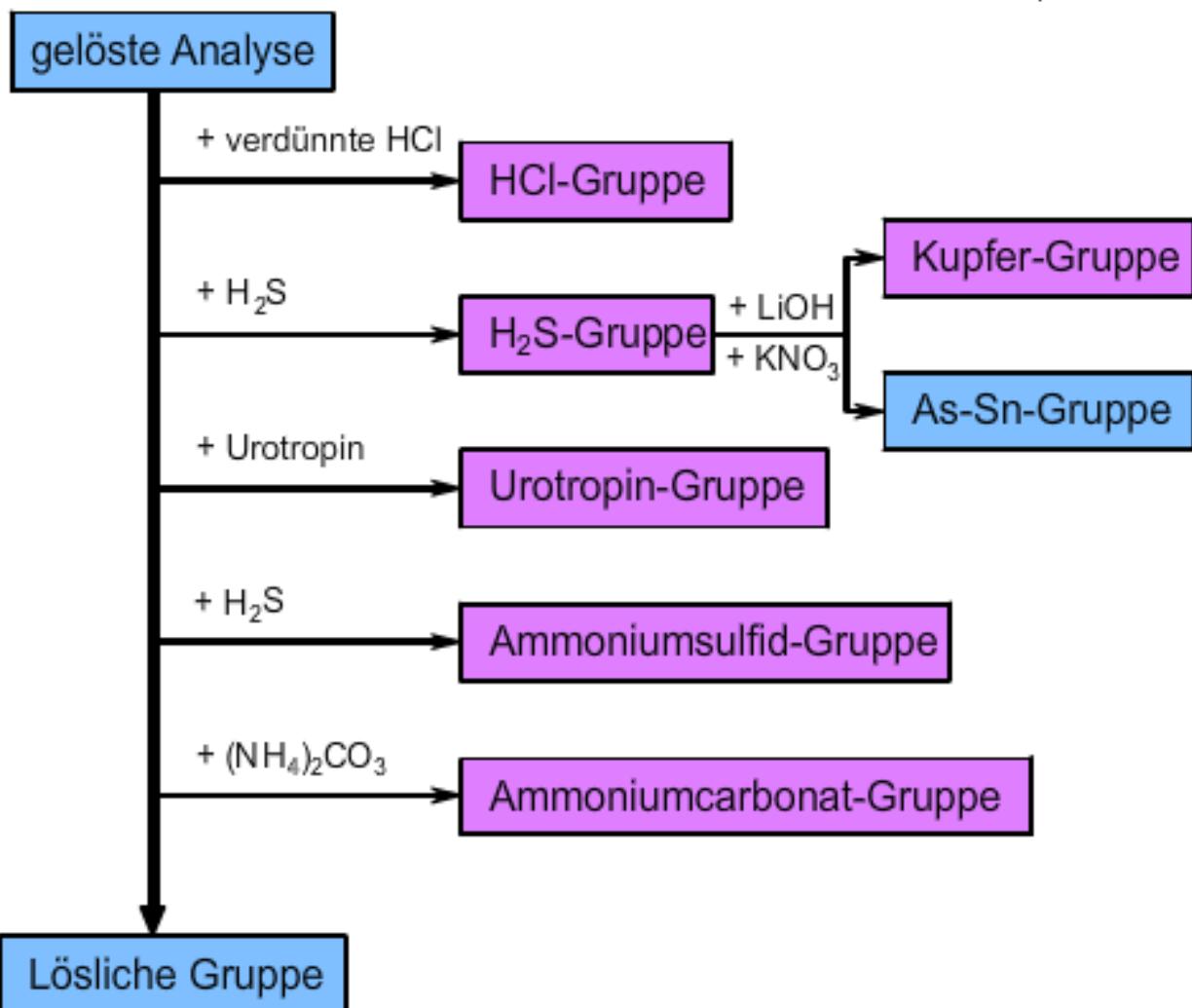
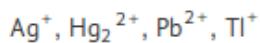


Abb.1

Hinweis: Blaue Hinterlegung \Rightarrow Verbleib im Filtrat

Trennungsgang 7:

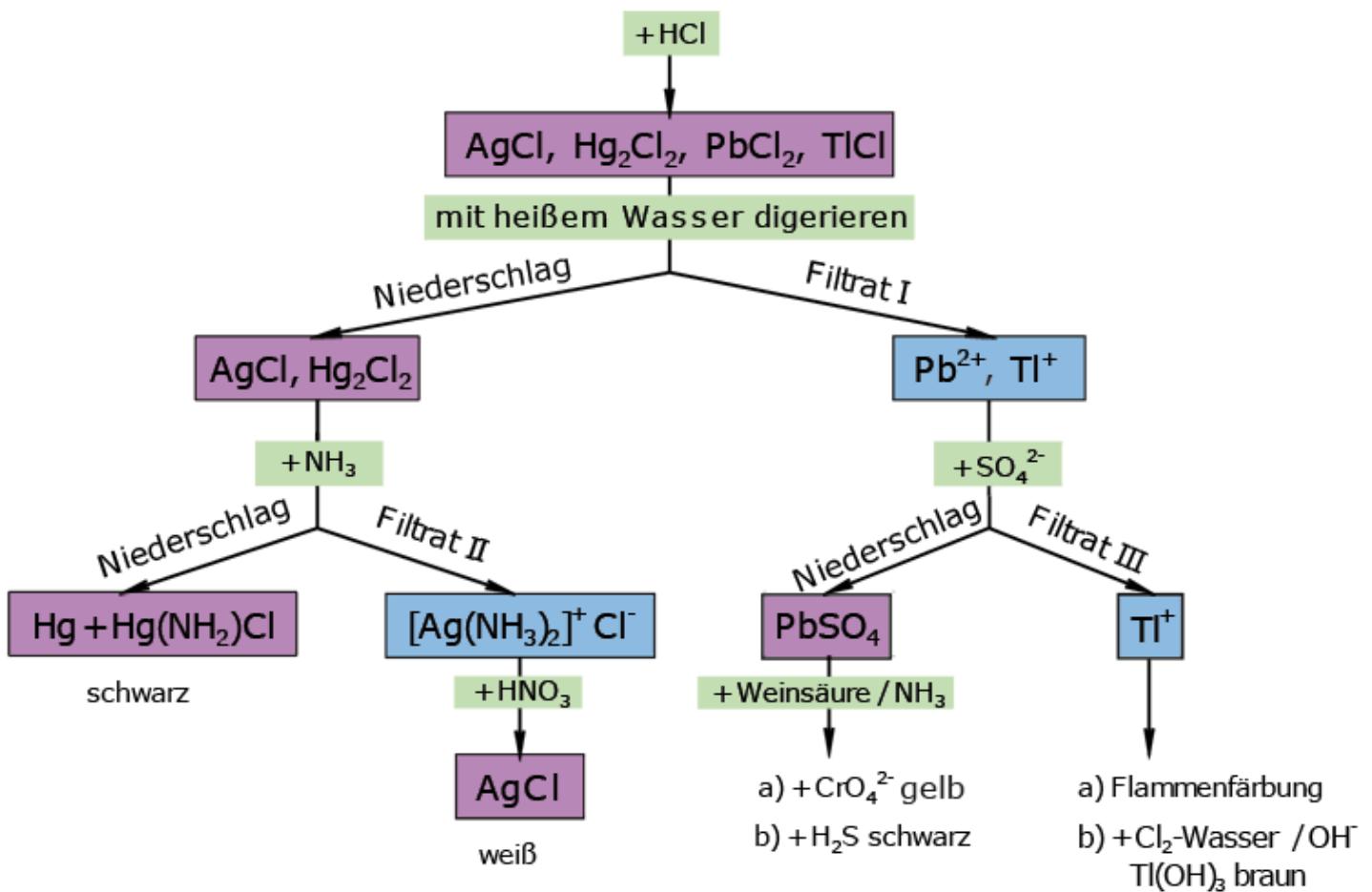
Salzsäure Gruppe



Beim Versetzen der Analysenlösung mit verdünnter **Salzsäure** fallen AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TiCl aus. Die Niederschläge werden abfiltriert oder abzentrifugiert, ausgewaschen und auf dem Filter mit heißem Wasser übergossen. PbCl_2 und TiCl lösen sich dabei und sind im Filtrat I nachzuweisen. Im Filter verbleiben AgCl und Hg_2Cl_2 , diese werden mit NH_3 behandelt. Dabei geht AgCl als Aminkomplex in Lösung (Filtrat II), während eine Schwarzfärbung des Filters bereits Quecksilber anzeigt. Das Silber wird durch Ansäuern mit HNO_3 des Filtrates II nachgewiesen, wobei es als AgCl erneut weiß ausfällt.

Filtrat I versetzt man mit verdünnter **Schwefelsäure**, wobei weißes Bleisulfat, PbSO_4 , ausfällt. Dieses kann in ammoniakalischer Tartrat-Lösung wieder gelöst werden, um es anschließend durch eine weitere Nachweisreaktion eindeutig zu charakterisieren. Im Filtrat der Sulfat-Fällung findet sich nur noch Thallium, das man mittels Flammenfärbung oder durch Oxidation mit Chlor-Wasser und anschließender Fällung als braunes Ti(OH)_3 nachweisen kann.

Falls in der Analyse AgBr oder Agl vorliegen, so muss ein Schmelzaufschluss mit Soda/Pottasche oder ein Lösungsaufschluss mit $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$ durchgeführt werden.



Tab.1 | Einzelnachweise für die HCl-Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Ag ⁺	• Fällung als weißes AgCl
Hg ₂ ²⁺	• Kalomel-Probe
Pb ²⁺	• Fällung als gelbes PbCrO ₄ • Fällung als weißes PbSO ₄
Tl ⁺	• spektralanalytischer Nachweis (grüne Linie bei 535,1 nm) • Oxidation zu Tl(III) und Fällung als braunschwarzes Tl(OH) ₃

7.1. Nachweis von Silber (Ag⁺)

Vorkommen im Trennungsgang

Silber-Ionen fallen in der [HCl-Gruppe](#) als weißes, schwerlösliches Silberchlorid, AgCl. In der HCl-Gruppe können noch Hg(I), Pb(II) und Tl(I) als schwerlösliche Chloride ausfallen.

Nachweis von Silber als Silberchlorid

Der Rückstand der Salzsäure-Gruppe wird abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Besteht dieser Rückstand aus Silberchlorid, löst er sich beim Behandeln mit verdünnter Ammoniaklösung unter Bildung des farblosen Silberdiammin-Komplexes auf. Beim Ansäuern der klaren Lösung mit verdünnter Salpetersäure fällt weißes Silberchlorid wieder aus.



1. Vorbereitung



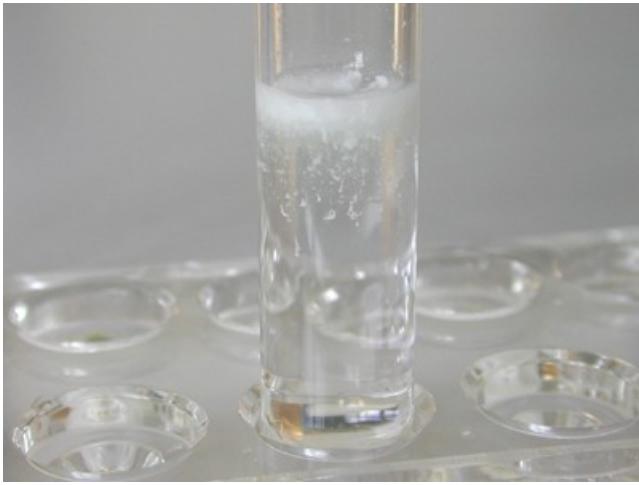
2. Der beim Lösen der Analyse in Salzsäure unlösliche, weiße Rückstand wird zunächst mit Wasser gewaschen.



3. Der gewaschene Rückstand wird mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt



4. Der Rückstand löst sich in verdünnter Ammoniaklösung vollständig auf.



5. Beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure fällt weißes Silberchlorid wieder aus

Der beim Lösen der Analysensubstanz in Salzsäure unlösliche, weiße Rückstand wird mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt. Das Silberchlorid geht dabei in Lösung, da die Silber-Ionenkonzentration infolge der Komplexbildung soweit herabgesetzt wird, dass sie nicht mehr zum Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von AgCl ausreicht.



Bei der Zugabe von Salpetersäure zu der klaren Lösung fällt im Sinne der Rückreaktion ein weißer, käsiger Niederschlag von AgCl aus.

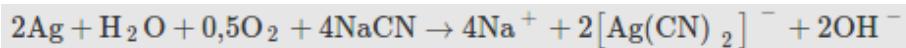
Hinweis

Die Fällung von Silberchlorid kann sowohl zum qualitativen als auch zum quantitativen Nachweis von Silber (oder Chlorid) verwendet werden.

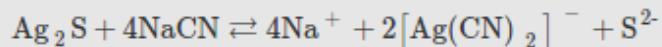
Aufgabensammlung zu Silber

Arbeitsauftrag 1:

Die Gewinnung von Rohsilber aus seinen Erzen erfolgt durch Cyanidlauge. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen! In den Erzen ist Silber als elementares Silber, Silberchlorid und Silbersulfid zu finden.



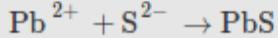
Das im Gleichgewicht gebildete Na_2S



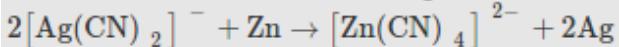
muss durch Einblasen von Luft oxidiert werden oder durch Zusatz von Bleisalz gefällt werden, um es so aus dem Gleichgewicht zu entfernen.



Durch Eintragen von unedlerem Zink-



oder Aluminiumstaub in die Lösung, wird das edlere Silber ausgefällt.



7. 2. Nachweis von Quecksilber

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang kann Quecksilber sowohl in der [HCl-Gruppe](#) als schwerlösliches, weißes Quecksilber(I)-chlorid als auch in der [Schwefelwasserstoff-Gruppe](#) als schwarzes Quecksilber(II)-sulfid gefunden werden.

Hg_2Cl_2 in der Salzsäure-Gruppe ist mit der Kalomel-Probe (Zugabe von Ammoniak) leicht nachzuweisen.

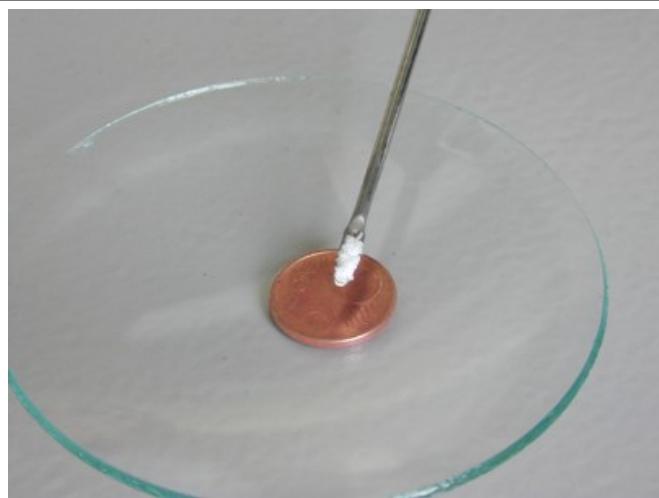
In der Schwefelwasserstoffgruppe ist HgS das einzige Metallsulfid, das sich nach dem Digerieren (Behandeln) mit gelbem Ammoniumpolysulfid bzw. /-Lösung in 30-prozentiger Salpetersäure nicht löst. Die Amalgamprobe wird entweder mit der ungelösten Analysenprobe oder mit dem aus der H_2S -Fällung erhaltenen HgS durchgeführt.

Nachweis von Quecksilber mit der Amalgamprobe

Quecksilbersalze werden in Gegenwart von Kupfer und Salzsäure zu metallischem Quecksilber reduziert. Eine Mikrospatelspitze der festen Analysensubstanz wird auf ein Kupferblech gegeben und mit einigen Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure angefeuchtet. Nach ca. 2 wird die Reaktionsmischung vom Kupferblech entfernt und dessen Oberfläche mit einem Stückchen Filterpapier poliert. Bei Anwesenheit von Quecksilber bildet sich auf dem Blech ein silbrig glänzender Überzug.



1. Vorbereitung



2. Eine Mikrospatelspitze der festen Analysensubstanz wird auf ein blankes Kupferblech gegeben.



3. Die Analysenprobe wird mit 2 - 3 Tropfen verd. Salzsäure beträufelt.



4. Nach ca. 2 wird die Reaktionsmischung vom Blech abgespült.



5. Das Kupferblech wird mit Filterpapier poliert (Handschuhe!).

6. Bei Anwesenheit von Quecksilber bildet sich silbernglänzendes Kupferamalgam.

Kupfer reagiert mit Quecksilbersalzen im Sinne einer Redox-Reaktion zu Cu^{2+} und metallischem Quecksilber, das auf der Kupferoberfläche ein silberfarbenes Amalgam bildet.



Hinweis

Dieser Nachweis ist sehr empfindlich. Silber gibt jedoch eine ähnliche Reaktion, wobei die Kupferoberfläche versilbert wird. Um Silber von Quecksilber zu unterscheiden, erhitzt man das Kupferstück in der Bunsenbrennerflamme. Quecksilber ist flüchtig und verdampft, das Kupferstück wird wieder rötlich. Bei Silber bleibt der metallische Überzug erhalten.

Aufgabensammlung zu Quecksilber

Arbeitsauftrag

Wie weist man Ammoniak im Trinkwasser nach?

Lösung:

Ammoniak (schon in Spuren!) wird mit „Neßlers Reagenz“ (einer Lösung aus $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ und NaOH bestehend) nachgewiesen. Kaliumtetraiodomercurat(II) bildet sich durch Umsetzung von HgCl_2 mit KI .



Bei dem empfindlichen Nachweis von Ammoniak entsteht eine braune Lösung, aus der sich nach einiger Zeit braune Flocken abscheiden (Iodid der Millon'schen Base).



Trennungsgang 8:

8. Schwefelwasserstoff-Gruppe

Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$

Die Fällung der H_2S -Gruppe erfolgt aus salzsaurer Lösung bei $\text{pH} = 2$ - 3 . Dabei fällt CdS noch aus, andere **Sulfide** wie ZnS aber nicht mehr. Die Fällung kann man durchführen, indem man H_2S -Gas durch die salzsäure Lösung leitet (> **Reaktion unbedingt im Abzug durchführen!**). Alternativ kann man Thioacetamid, CH_3CSNH_2 , als Fällungsreagenz verwenden. Dieses **hydrolysiert** in der Wärme und setzt dabei langsam H_2S frei; zusätzlich entsteht Ammoniumacetat. So erfolgt die Fällung aus homogener Lösung, man erhält besser filtrierbare Niederschläge, außerdem wird das entstehende H_2S sofort verbraucht, wodurch nicht so viel giftiges Gas entweicht, die Geruchsbelästigung ist geringer.

Die Metalle, die als Sulfide mit H_2S ausfallen, werden in zwei Gruppen unterteilt, in die Kupfer-Gruppe und die Arsen-Zinn-Gruppe.

Tab.1 |

Kupfer-Gruppe	Hg, Pb, Bi, Cu, Cd
Arsen-Zinn-Gruppe	As, Sb, Sn



HINWEIS

Bei den Elementen der Kupfer-Gruppe wurde auch Blei aufgeführt, das eigentlich bereits in der Salzsäure-Gruppe als PbCl_2 abgetrennt worden sein sollte; es lässt sich jedoch nicht quantitativ ausfällen, wodurch es in der H_2S -Gruppe erneut auftaucht.

Als Reagenz zur Trennung der Kupfer- und Arsen-Zinn-Gruppe dient ein Gemisch aus 1-%iger LiOH und 5-%iger KNO_3 . Die Sulfide der Arsen-Zinn-Gruppe reagieren mit Base bei leichtem Erwärmen unter Bildung löslicher Thio- bzw. Oxoverbindungen; das Kaliumnitrat bewirkt eine Oxidation in die jeweils höhere Oxidationsstufe +5 für Arsen und Antimon und +4 für Zinn.

Alternativ kann auch Ammoniumpolysulfid zur Trennung der beiden Gruppen verwendet werden. Hierzu wird der H_2S -Niederschlag 5 min lang bei ca. 60°C mit der gelben Polysulfid-Lösung behandelt. Die drei Kationen der Arsen-Zinn-Gruppe werden hierbei ebenfalls gelöst und in ihre höhere Oxidationsstufe überführt (es entstehen Thiometallate), wobei elementarer Schwefel in größeren Mengen ausfällt. Dies ist auch neben der Giftigkeit der größte Nachteil bei der Verwendung von Ammoniumpolysulfid als Reagenz.

Zurück bleiben die Sulfide der Kupfer-Gruppe als Niederschlag, im Filtrat finden sich die Elemente der Arsen-Zinn-Gruppe.

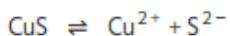
Trennungsgang 9

9. Kupfergruppe

Zur Kupfer-Gruppe zählen: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .

Im Gegensatz zu HgS lösen sich beim Erwärmen PbS , CuS , Bi_2S_3 und CdS in 20-%iger HNO_3 (Filtrat I), wobei die Auflösung auf einer **Oxidation** des sulfidischen Schwefels zu S_8 oder SO_4^{2-} und einer damit verbundenen Gleichgewichtsverschiebung beruht.

BEISPIEL



Bei HgS versagt die Oxidationsreaktion, da das Löslichkeitsprodukt von HgS ($10^{-52} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$) so extrem klein ist, dass die Sulfid-Ionen-Konzentration nicht mehr ausreicht, um den Stickstoff der Salpetersäure zu reduzieren. Als einziger Rückstand bleibt somit HgS übrig. Zur Auflösung von HgS ist **Königswasser** erforderlich (1:3-Gemisch aus konzentrierter HNO_3 und konzentrierter HCl), wobei zusätzlich zur S^{2-} -Oxidation Komplexbildung von Hg^{2+} zu $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ erfolgt. Wenn dieses gelöst ist, raucht man das Königswasser ab und nimmt in verdünnter HCl den Rückstand wieder auf. Mit Zinn(II)-Lösung reduziert man zum Hg(I) , das mit dem Kalomel weiß ausfällt. Die Zugabe von Ammoniak lässt das Kalomel **disproportionieren** und man beobachtet die Farbveränderung zu schwarz, hervorgerufen durch das elementare Quecksilber.

Filtrat I wird mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure aufgenommen (Filtrat II). Dabei bleibt Bleisulfat als schwerlöslicher Rückstand zurück. Dieser wird in ammoniakalischer Tartratlösung wieder gelöst und das Blei durch einen weiteren Nachweis eindeutig identifiziert.

Das schwefelsaure Filtrat II wird mit Ammoniak versetzt, dabei fällt Bismuthhydroxid aus, welches durch Reduktion mit Stannit-Lösung zu elementarem Bismut noch näher bestimmt wird. Eventuell kurzzeitig entstandenes Cadmium- und Kupferhydroxid lösen sich im Überschuss unter Komplexbildung wieder auf (Filtrat III). Der entstehende Aminokomplex des Kupfers ist intensiv blau gefärbt und dient dadurch schon als positiver Kupfer-Nachweis. Die alkalische blaue Lösung wird solange mit KCN versetzt, bis die Lösung farblos ist. Zwischenzeitig ist es möglich, dass es zur Niederschlagsbildung durch die Salze CuCN oder $\text{Cd}(\text{CN})_2$ kommt, die jedoch bei weiterer Cyanid-Zugabe die löslichen Cyanokomplexe $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$

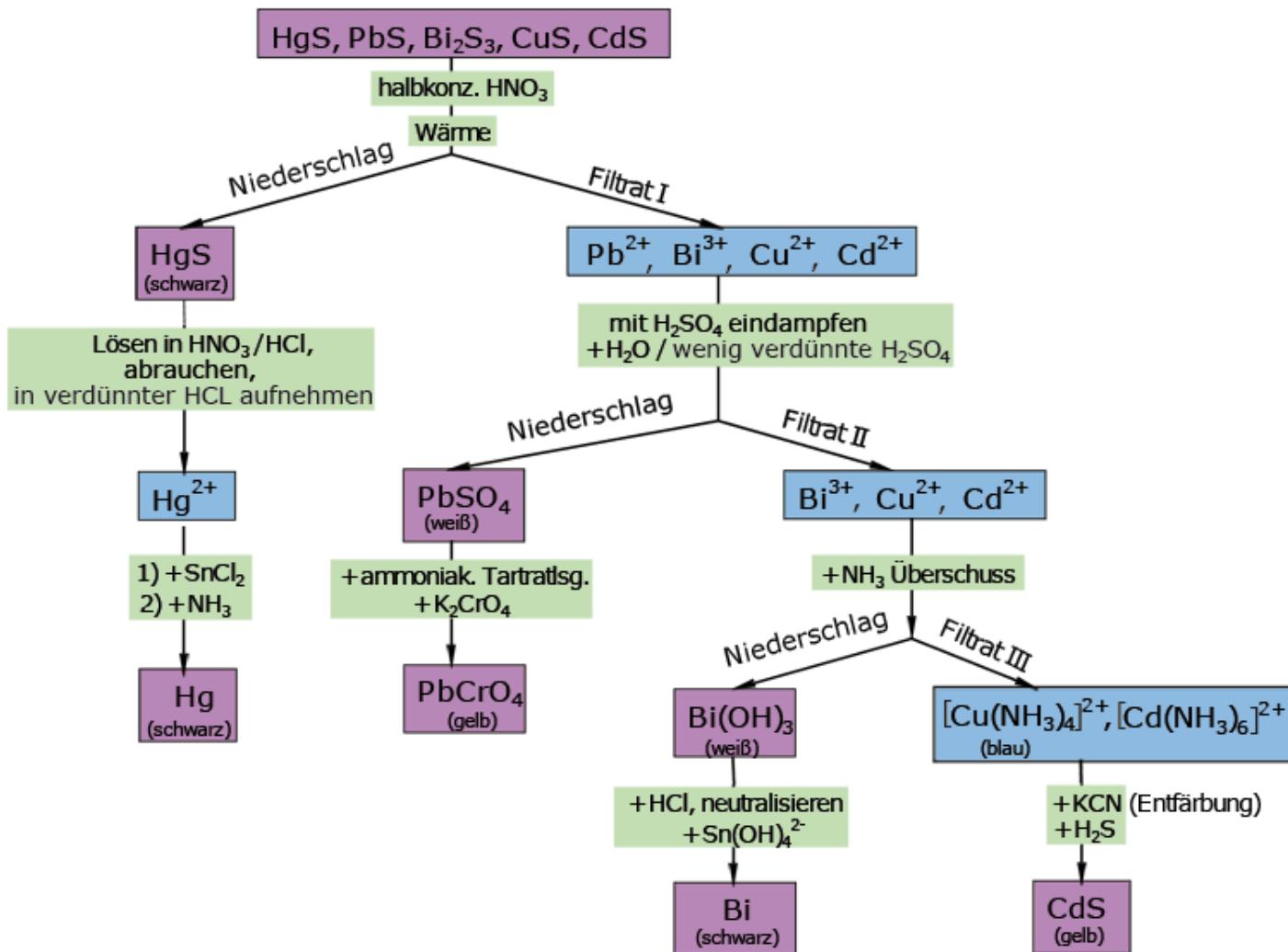


Abb.1 | Trennungsgang der Kupfer-Gruppe

Tab.1 | Einelnachweise für die Kupfer-Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Hg^{2+}	• Amalgamprobe
Pb^{2+}	• Fällung als gelbes PbCrO_4 • Fällung als weißes PbSO_4
Bi^{3+}	• Reduktion zu schwarzem, metallischem Bismut • Nachweis mit Diacetyldioxim
Cu^{2+}	• als blauer Tetramminkupfer(II)-Komplex
Cd^{2+}	• Fällung als gelbes CdS

9.1. Amanlgamprobe siehe 7.2

9.2. Nachweis von Blei

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang der Kationen fällt Blei aus salpetersaurer Lösung mit HCl als PbCl_2 . Aufgrund der Löslichkeit von PbCl_2 gelangt es in die [Schwefelwasserstoff-Gruppe](#) und wird dort als schwarzes Blei(II)-sulfid gefällt.

Nachweis als gelbes Bleichromat

PbCl_2 löst sich in heißem Wasser und kristallisiert beim Abkühlen in Form von Nadeln wieder aus. Bei Zugabe von Kaliumchromatlösung zu einer Lösung von Bleiionen bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der in Essigsäure und Ammoniak stabil, in Natriumhydroxid und Salpetersäure dagegen löslich ist.



1. Vorbereitung



2. Pb^{2+} fällt in der Salzsäuregruppe als weißes PbCl_2 an.



3. Der weiße PbCl_2 -Niederschlag wird mit destilliertem Wasser aufgenommen.



5. Beim Erkalten bilden sich charakteristische weiße Nadeln von PbCl_2



4. Beim Erhitzen der Mischung von Wasser und PbCl_2 löst sich der Niederschlag wieder auf



6. Nach dem Dekantieren der erkalteten Lösung werden die Nadeln in verdünnter Essigsäure aufgelöst.



7. Die essigsame Lösung wird mit Kaliumchromat-Lösung versetzt.



8. Es fällt gelbes Bleichromat aus.



9. Das gelbe, mit dest. Wasser gewaschene Bleichromat löst sich in Natronlauge.



PbCrO_4 kann unter dem Mikroskop durch seine monokline Kristallform oder als durchsichtige, gelbe Stäbchen erkannt werden.

Bleichromat ist schwerlöslich in Essigsäure und Ammoniak, löslich in oder . (Unterschied zu Barium und Strontium).

Fällung als Bleisulfat

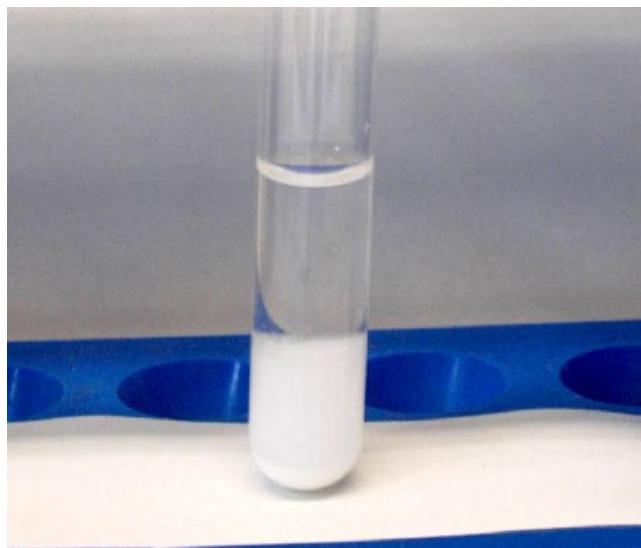
Blei bildet mit Sulfationen einen weißen schwerlöslichen Niederschlag.



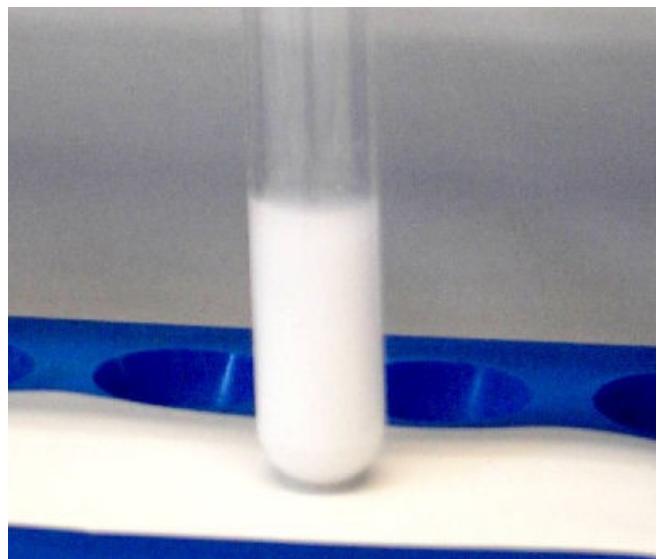
PbSO_4 ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure (Bildung eines Disulfatkomplexes), verdünnter Salpetersäure sowie in ammonikalischer Tartrat- oder konzentrierter Acetat-Lösung unter Komplexbildung. In konzentrierter NaOH entsteht lösliches $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$



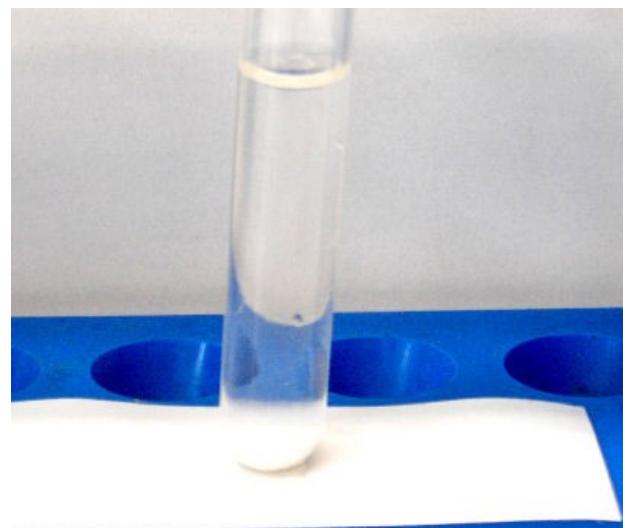
1. Vorbereitung



3. Nach Zugabe von einigen Tropfen Ammoniak und Kaliumnatriumtartrat-Lösung beginnt sich der Niederschlag wieder aufzulösen.



2. Bleinitrat in etwas Wasser lösen und mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.



4. Nach dem Umschütteln ist der gesamte Niederschlag wieder gelöst.

Aufgabensammlung zu Blei

Arbeitsauftrag

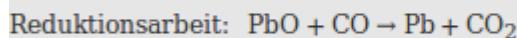
Mit Hilfe welchen Verfahrens kann aus Bleiglanz das Metall Blei gewonnen werden?

Lösung:

Das hauptsächlich angewendete Verfahren ist das **Röstreduktionsverfahren**, aber auch das **Röstreaktionsverfahren** findet dabei Anwendung.

Röstreduktionsverfahren

Über Bleisulfid (Bleiglanz, PbS) wird bei Rotglut Luft geblasen. Das entstandene Blei(II)-oxid wird anschließend durch das bei der Verbrennung von Koks entstehende Kohlenstoffmonoxid zu Blei reduziert.



Röstreaktionsverfahren

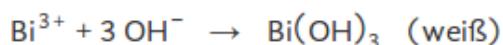
Hierbei wird Bleiglanz unvollständig abgeröstet, so dass zwei Drittel in Blei(II)-oxid übergehen und ein Drittel Bleisulfid erhalten bleibt. Das Reaktionsprodukt wird unter Luftabschluss weiter erhitzt und Blei(II)-oxid und -sulfid setzen sich zu metallischem Blei um.



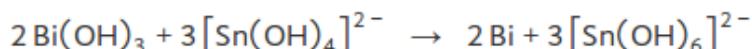
9.3. Nachweis von Bismut

Nachweis durch Reduktion

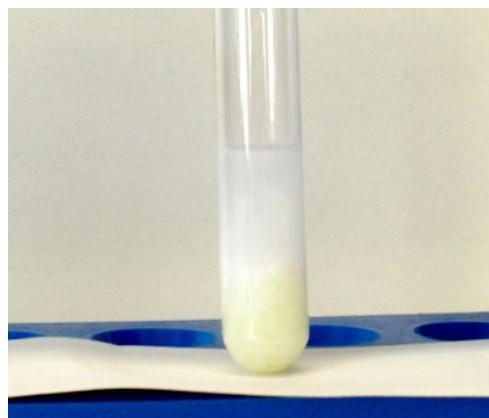
Salze des dreiwertigen Bismut, Bi^{3+} , unterliegen der Hydrolyse, denn $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bzw. BiO(OH) ist eine sehr schwache Base; es entstehen meist schwerlösliche, basische Salze vom Typ BiOX . Mit Ammoniak fällt zunächst weißes Bismuthydroxid aus.



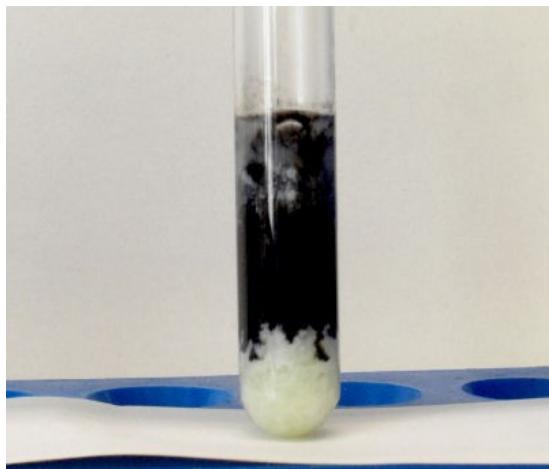
Aus diesem weißen $\text{Bi}(\text{OH})_3$ erfolgt mit alkalischer Stannit-Lösung (aus $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$ frisch bereitet) die Reduktion zu schwarzem, metallischem Bismut, was einen eindeutigen Nachweis darstellt.



1. Vorbereitung



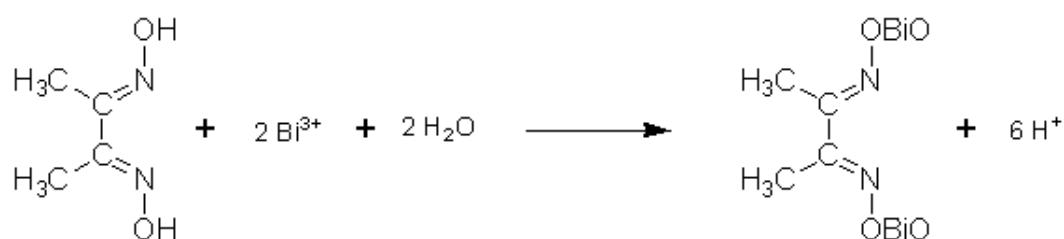
2. Bismuthchlorid in Wasser und wenig verdünnter Salzsäure lösen. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus



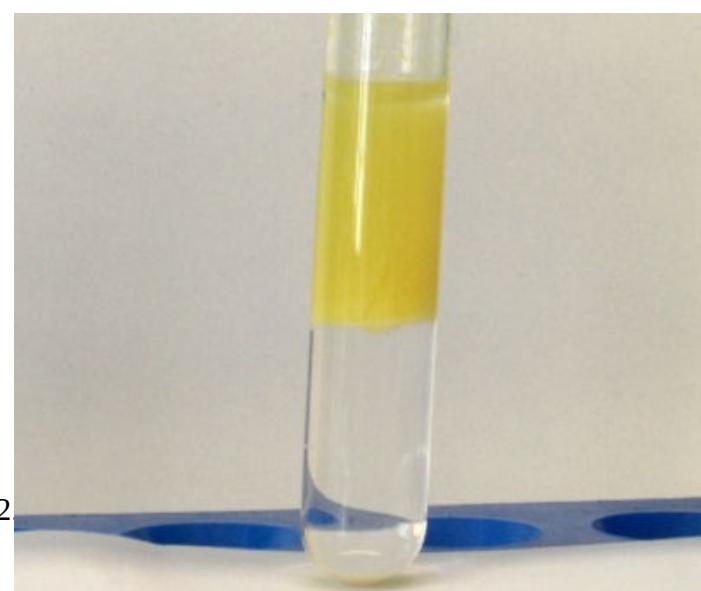
3. 4 Tropfen frisch bereitete Zinn(II)-chloridlösung zugeben. Der Niederschlag wird schwarzbraun.

Nachweis mit Diacetyldioxim

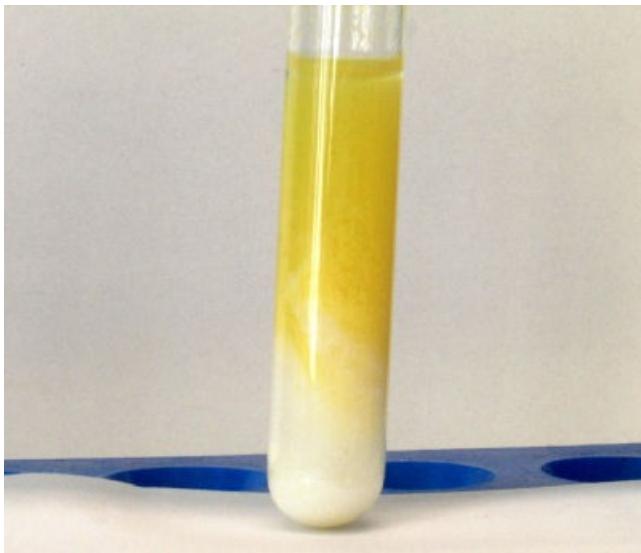
Versetzt man eine salzaure Bismut-Lösung in der Wärme mit einer alkoholischen Diacetyldioxim-Lösung (2,3-Butandiondioxim) und anschließend mit Ammoniak, bildet sich ein gelber voluminöser Niederschlag. Eventuell ist die Gelbfärbung erst nach einiger Zeit erkennbar, wenn die Lösung nicht alkalisch genug ist.



1. Vorbereitung



2. Bismutchlorid in Wasser und wenig verdünnter Salzsäure lösen. Diacetyldioxim-Lösung und anschließend Natronlauge zugeben.



9.4. Nachweis von Kupfer

STÖRUNGEN:

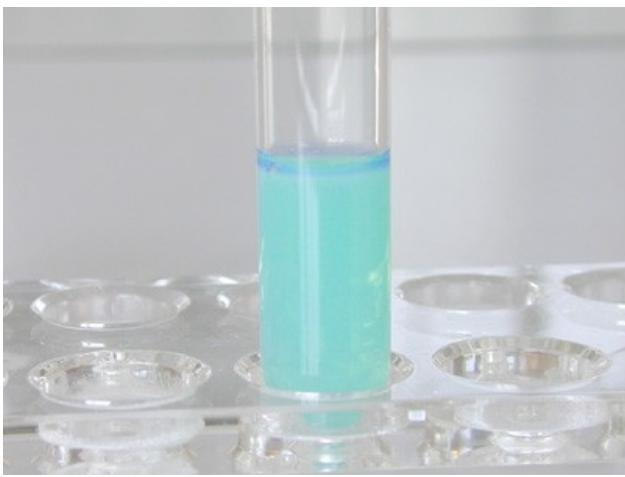
Viele andere Schwermetalle wie As, Sb, Sn, Ni, Co, Fe(II), Mn, Cu und Cd geben ebenfalls farbige Niederschläge. Innenrechteckig kann Kupfer in der Schwefelwasserstoff-Gruppe als schwarzes Kupfer(II)-Sulfid aus, das in gelbem Ammoniumpolysulfid bzw. alkalischen Lösungen nahezu unlöslich ist.

Nachweis von Kupfer als blauer Tetramminkupfer(II)-Komplex

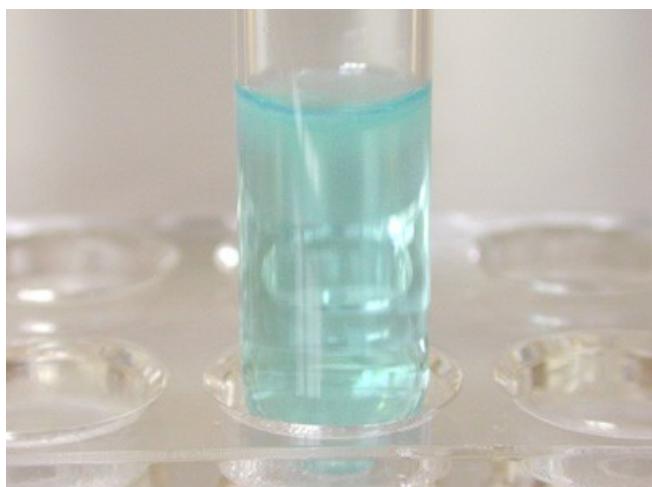
Der nach dem Digerieren mit gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung (oder alternativ einer Lösung aus LiOH und KNO_3) erhaltene Rückstand der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Lösung intensiv blau.



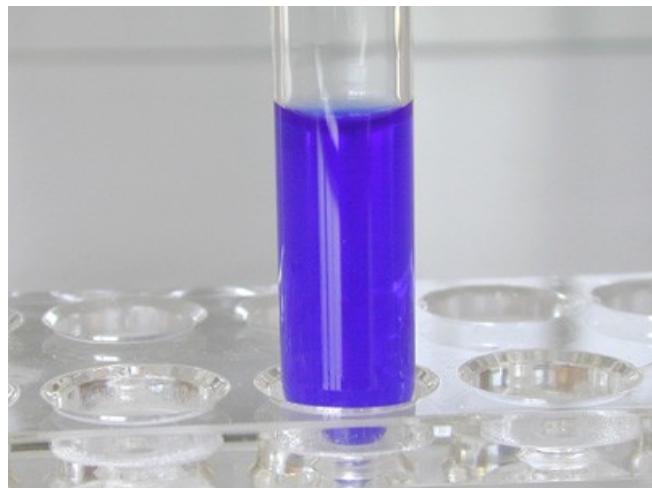
1. Vorbereitung



3. Die Analysenprobe wird tropfenweise mit Ammoniakwasser versetzt, nach Zugabe weniger Tropfen fällt zunächst hellblaues Kupfer(II)-hydroxid aus



2. Die Probe (Niederschlag der H₂S-Gruppe nach dem Digerieren mit Ammoniumpolysulfid) wird in verdünnter Salzsäure gelöst.



4. Eine weitere Zugabe von verdünntem Ammoniakwasser führt zur Bildung einer Lösung des Tetramminkupfer(II)-Komplexes.

Mit Ammoniak bildet sich zunächst ein hellblauer Niederschlag von Cu(OH)₂, der sich im Ammoniaküberschuss unter Bildung des stabilen, tiefblauen Tetramminkupfer(II)-Komplexes, [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ löst.



Die Farbvertiefung ist darauf zurückzuführen, dass Ammoniak im Vergleich mit Wasser ein viel stärkeres Ligandenfeld erzeugt. Diese Reaktion ist ein empfindlicher Kupfernachweis.

9.5. Nachweis von Cadmium

Vorkommen im Trennungsgang

Cadmium wird in der Schwefelwasserstoff-Gruppe als gelbes bis braun-gelbes Cadmiumsulfid, CdS, gefällt, das in halbkonzentrierten Säuren löslich, aber in gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung bzw. alkalischer Lösung unlöslich ist.

Nachweis als gelbes Cadmiumsulfid

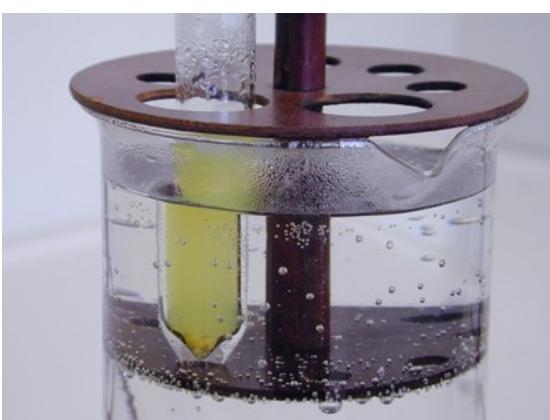
Der Cadmiumnachweis wird nach Abtrennung der anderen Metalle aus der Schwefelwasserstoffgruppe und Maskierung von Cu²⁺ durch die Fällung des gelben Cadmiumsulfids durchgeführt. **Da die Maskierung der Kupfer-Ionen mit CN⁻-Ionen erfolgt, darf die Lösung unter keinen Umständen sauer sein, da ansonsten stark giftige Bläusäure gebildet wird.** Aus dem gelösten CdS-Niederschlag wird durch Zugabe von Thioharnstoff und "Reineckesalz"-Lösung, [Cr(SCN)₄(NH₃)₂]⁻, Cadmiumthioharnstoffreineckat gefällt, das an seiner charakteristischen Kristallform leicht zu erkennen ist.



1. Vorbereitung



3. Die klare Lösung wird schwach angesäuert.



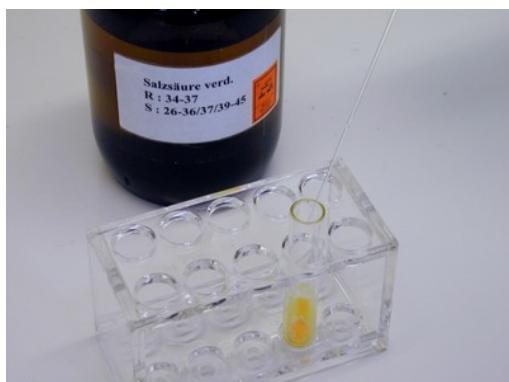
5. Beim Erhitzen bildet sich gelbes Cadmiumsulfid.



2. Die Probe wird mit destilliertem Wasser gelöst.



4. Die saure Lösung wird mit Thioacetamid versetzt



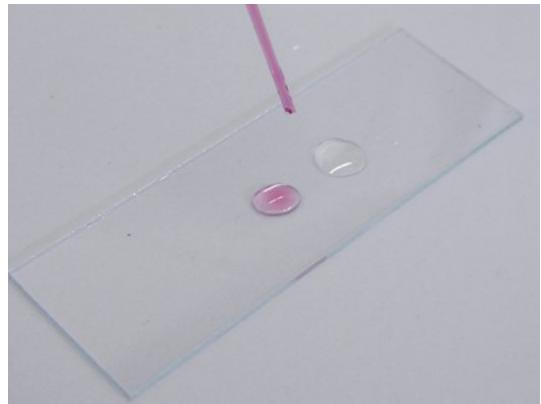
6. as Cadmiumsulfid wird abzentrifugiert und löst sich in verd. Salzsäure



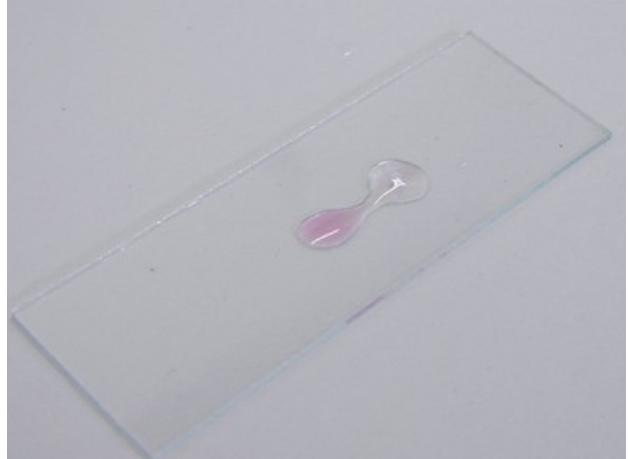
7. Das Cadmiumsulfid wird abzentrifugiert und löst sich in verd. Salzsäure



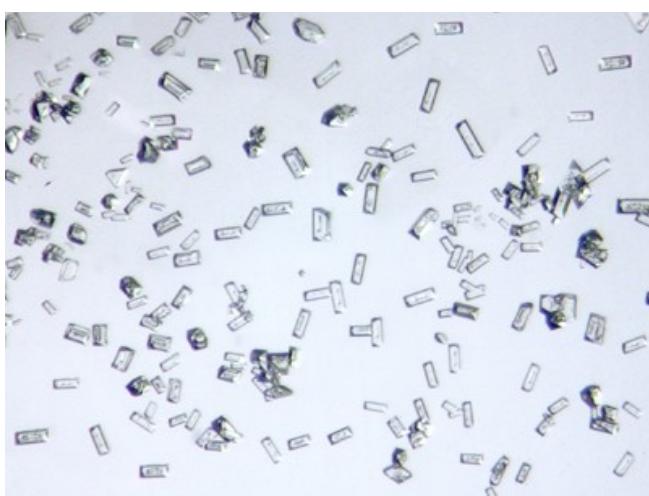
9. Zu der "Reineckesalz"-Lösung gibt man eine Mikrospatelspitze Thioharnstoff.



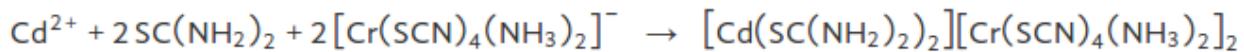
8. Ein Tropfen dieser farblosen Lösung wird auf einen Objekträger gegeben, daneben bereitet man einen Tropfen einer 2 proz. "Reineckesalz"-Lösung vor.



10 Die beiden vorbereiteten Lösungen werden vorsichtig vermengt.



11. Es entstehen charakteristische farblose, prismatische bzw. stäbchenförmige Kristalle



Die gebildeten Kristalle sind bei Betrachtung unter dem Mikroskop als typische farblose, prismatische Stäbchen zu erkennen.



HINWEIS

Diese Reaktion eignet sich auch zum Nachweis von Kupfer und Cadmium nebeneinander.

Dazu wird die ammoniakalische Probelösung mit Salzsäure angesäuert und mit "Reineckesalz"-Lösung versetzt. Schwerlösliches, gelbes Kupfer(I)-reineckat, $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$, fällt nach Zugabe von H_2SO_3 -Lösung aus. Es wird abgetrennt und Cadmium nach Zugabe von Thioharnstoff zum Zentrifugat gefällt.

Aufgabensammlung zu Cadmium

Arbeitsauftrag 1:

Was versteht man unter Cadmiumpigmenten?

Arbeitsauftrag 2:

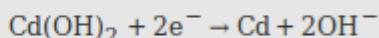
Eine Nickel-Cadmium-Zelle ist eine Trockenbatterie. Wie verlaufen Lade- und Entladevorgang?

Lösung 1:

Cadmumpigmente sind Cadmiumchalcogenide, die als Pigmente in der Malerei verwendet werden. Man unterscheidet „Cadmumgelb“ (CdS , „Postkutschengelb“), „Cadmumrot“ (CdSe) und Cadmiumzinnober (Gemisch aus CdS und 10-20 % HgS , orangefarben).

Lösung 2:

Die Nickel-Cadmium-Zelle ist eine Sekundärzelle, d.h. sie ist wieder aufladbar. Die beiden ungeladenen Pole bestehen aus Cd(OH)_2 und Ni(OH)_2 .



Ladevorgang:



Entladevorgang: Die Reaktionen bei der Entladung laufen in umgekehrtem Sinne ab.

10. Trennungsgang 10

10 Arsen- Zinn- Gruppe

Arsen-Zinn-Gruppe

$\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$

Bei der Behandlung des H_2S -Gruppenniederschlages mit OH^- -Ionen in der Wärme lösen sich wie bereits erwähnt die Arsen-, Antimon- und Zinnsulfide auf — im Unterschied zu den Sulfiden der Kupfer-Gruppe — und können auf diese Weise abgetrennt werden.

Es erfolgt beim Auflösen zugleich **Oxidation**, so dass nach dem Auflösen der Niederschläge nunmehr jeweils As(V) , Sb(V) und Sn(IV) vorliegen.

Nach dem Abfiltrieren der Sulfide der Kupfer-Gruppe fallen dann beim Ansäuern der Thiosalz-Lösungen die entsprechenden Sulfide wieder aus, d.h. nunmehr As_2S_5 , Sb_2S_5 und SnS_2 . Dabei kann es durch KNO_3 auch zu einer Oxidation des Sulfids zu elementarem Schwefel kommen, der blassgelb ausfällt. Dieser gelb-weiße Schwefel-Niederschlag kann dabei einen As-, Sb-, oder Sn-Sulfid-Niederschlag vortäuschen. Daher ist es notwendig, die Niederschläge noch genauer zu untersuchen, indem man sie mit konzentrierter HCl löst. Das orange Sb_2S_5 und das gelbe SnS_2 lösen sich hierbei (Filtrat I) unter Bildung von Chlorokomplexen (Hexachlorostannat bzw. Hexachloroantimonat). Das gelbe As_2S_5 geht mit konzentrierter HCl nicht in Lösung, sondern löst sich in der Wärme einer alkalischen H_2O_2 -Lösung. Das Arsen wird mittels der Bettendorf-Probe in stark salzsaurer Lösung nachgewiesen.

In das Filtrat I gibt man einen Eisennagel. Nach einiger Zeit scheidet sich das Antimon elementar in Form schwarzer Flocken ab. Zu der Lösung gibt man HgCl_2 -Lösung. Die **Reduktion** zu weißem Kalomel zeigt vorhandenes Zinn an.

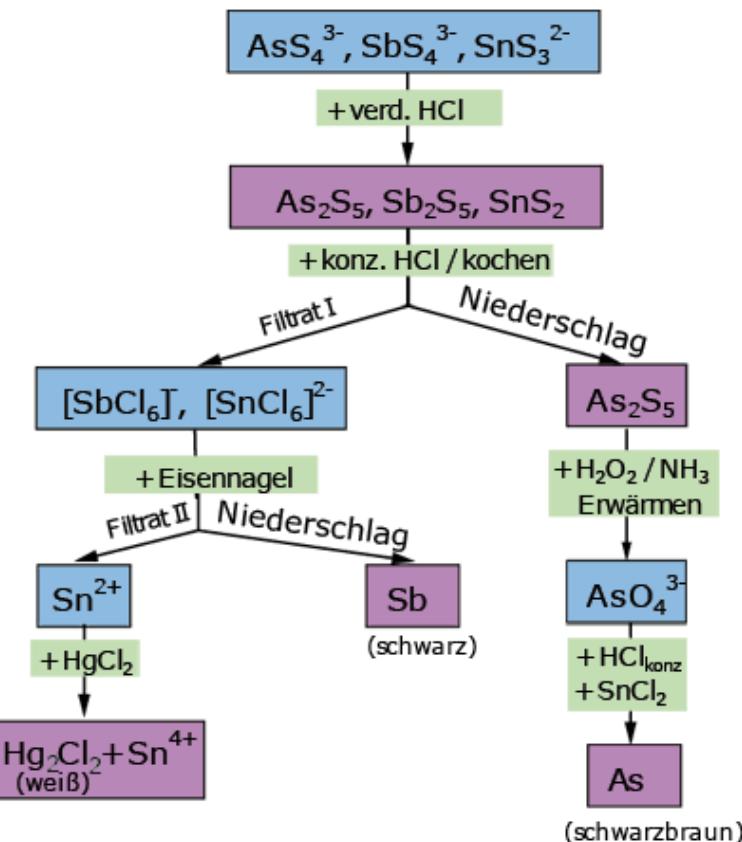


Abb.1 | Trennungsgang der Arsen-Zinn-Gruppe

Tab.1 | Einzelnachweise für die Arsen-Zinn-Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
$\text{Sn}^{2+/4+}$	<ul style="list-style-type: none"> Leuchtprobe Reduktion von HgCl_2 zu weißem Hg_2Cl_2
$\text{Sb}^{3+/5+}$	<ul style="list-style-type: none"> Reduktion zu elementarem Antimon
$\text{As}^{3+/5+}$	<ul style="list-style-type: none"> Bettendorf-Probe: Reduktion zu elementarem Arsen

10.1. Nachweis von Zinn-Ionen

Vorkommen im Trennungsgang

Zinn wird mit Schwefelwasserstoff als braunes SnS oder gelbes SnS₂ gefällt. Beim Digerieren der H₂S-Fällung mit gelbem Ammoniumpolysulfid lösen sich As, Sn und Sb wieder auf. Alternativ kann zum Auflösen auch eine /-Lösung verwendet werden. Der ungelöste Rückstand wird abgetrennt und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon erneut ausfallen. Werden die so erhaltenen Sulfide mit konzentrierter Salzsäure behandelt, gehen Zinn und Antimon als Hexachlorokomplexe in Lösung und können von dem ungelösten Arsensulfid abgetrennt werden.

Nachweis von Zinn mit der Leuchtprobe

Da die Leuchtprobe sehr empfindlich und spezifisch für Zinn ist, wird sie gewöhnlich nicht im Zuge des Trennungsganges, sondern aus der Analysenprobe durchgeführt.

Die salzaure Lösung einer Zinn-Verbindung zeigt eine blaue Fluoreszenz, wenn ein mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas zuerst in die zinnhaltige Lösung getaucht und dann in eine Bunsenbrennerflamme gehalten wird. Schwerlösliche Zinn(IV)-Verbindungen wie SnO₂ werden zuvor durch Reduktion mit metallischem Zink in salzaurer Lösung in Sn(II) überführt.



1. Vorbereitung



2. Ein Reagenzglas wird mit Wasser gefüllt und KMnO₄ als Kontrastmittel hinzugefügt.



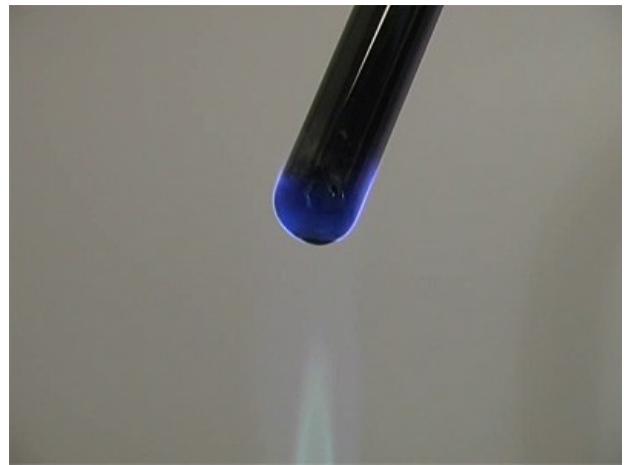
3. Man gebe die auf Zinn zu prüfende Analysensubstanz in eine Porzellanschale.



4. In das Porzellanschälchen gibt man weiterhin etwa 5 mL verdünnte Salzsäure.



5. Das mit kaltem Wasser gefüllte Reagenzglas wird in diese Lösung getaucht.



6. Das von außen mit zinnhaltiger Lösung benetzte Reagenzglas wird in eine Bunsenflamme gehalten. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht eine blaue Lumineszenz.

Hinweis

Die Leuchtprobe auf Zinn ist recht spezifisch, nur Niobverbindungen geben eine ähnliche Lumineszenz. Bei Anwesenheit eines Überschusses Arsen kann dieser Nachweis versagen.

10.2. Reduktion mit Eisen (Eisennägel)

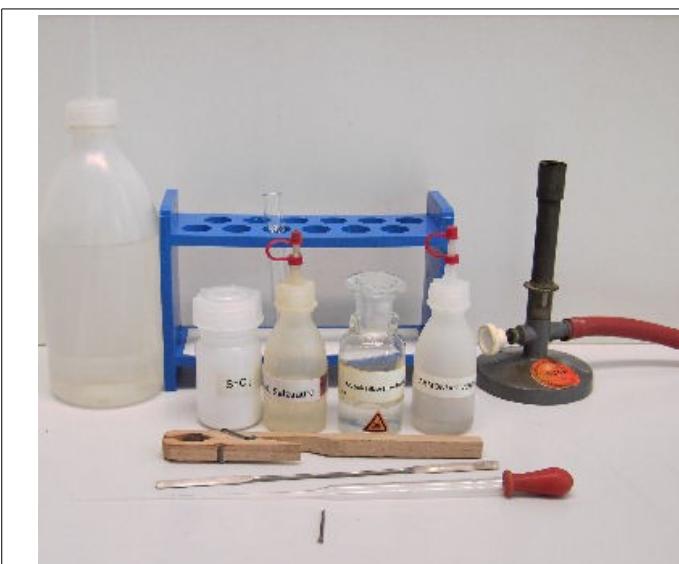
Hält man einen Eisennagel in die saure Analysenlösung, so wird Sn(IV) zu Sn(II) reduziert.



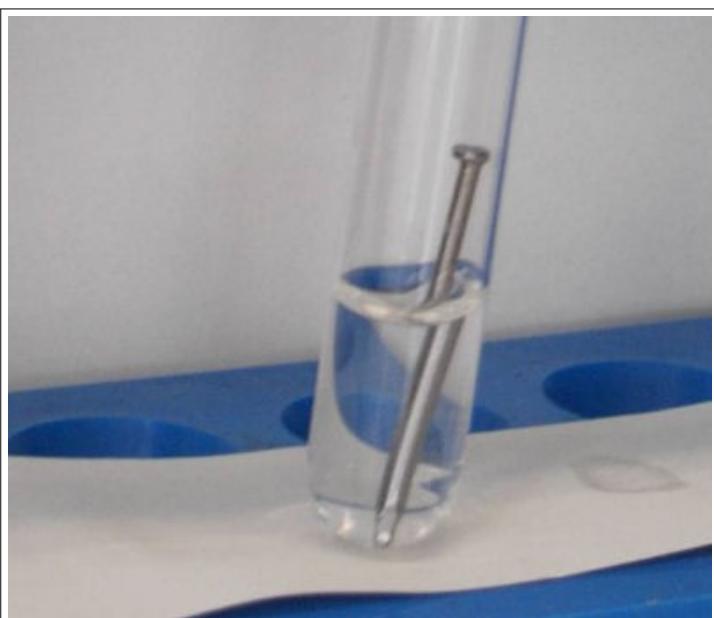
Das entstandene Sn(II) kann dann mit Quecksilber(II)-chloridlösung nachgewiesen werden. Dabei reduzieren die Zinn-Ionen die Quecksilber-Ionen zu Hg(I), welche dann als Trübung von Hg(I)-chlorid weiß ausfallen. Bei höheren Konzentrationen bildet sich ein schillernder weißer Niederschlag.



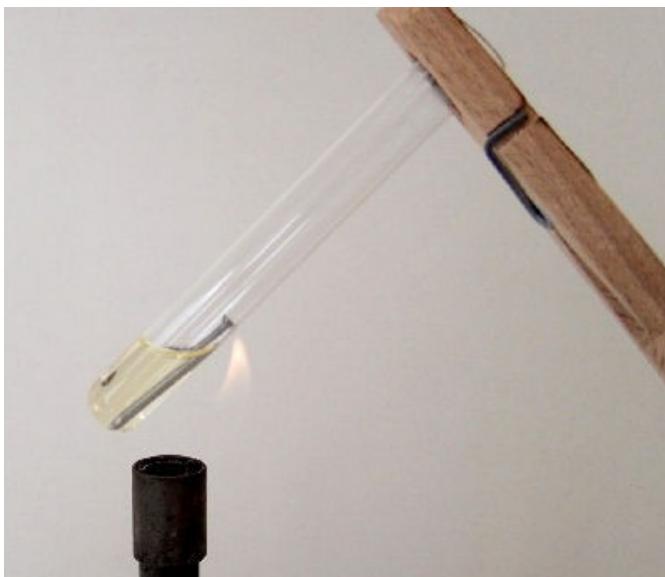
Aus Sn^{4+} fällt mit HgCl_2 kein Niederschlag. Eventuell muss man den Eisennagel vorher mit Schleifpapier aufrauen und die Lösung mit dem Nagel erwärmen.



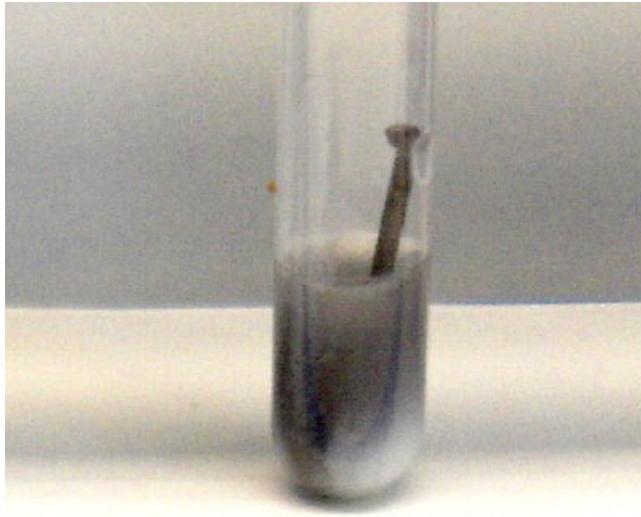
1. Vorbereitung



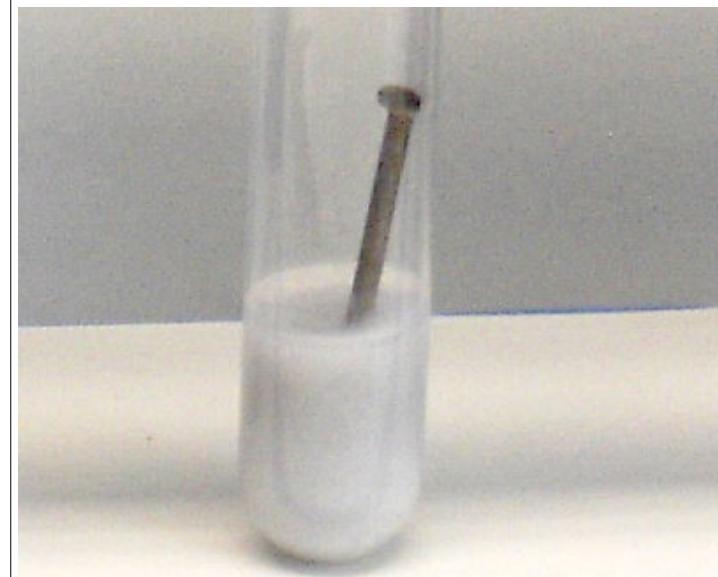
2. In die leicht angesäuerte Zinnsalzlösung gibt man einen Eisennagel.



3. Man erhitzt die Lösung mit dem Nagel über dem Bunsenbrenner.



5. Bei Zugabe von Ammoniak wird der Niederschlag schwarz.



4.

Nach einiger Zeit gibt man Quecksilber(II)-chloridlösung tropfenweise hinzu. Die Lösung wird trübe, bzw. es fällt ein weißer schimmernder Niederschlag aus.

Hinweis

Dieser Nachweis eignet sich besonders, wenn zusätzlich auch Antimon in der Probe enthalten ist. Dieses wird durch Eisen zum elementaren Antimon reduziert, erkennbar an einem schwarzen Überzug oder schwarzen Flocken, die ausfallen. Nach dem Abtrennen des schwarzen Feststoffes kann Zinn anschließend über die Zugabe von und den Ausfall von Kalomel nachgewiesen werden.

10.3. Nachweis von Antimon

Auftreten im Trennungsgang

Antimon wird in der [Schwefelwasserstoff-Gruppe](#) als orangeroter Niederschlag von Sb_2S_3 gefällt. Beim Digerieren der H_2S -Fällung mit gelbem Ammoniumpolysulfid lösen sich As, Sn und Sb wieder auf. Alternativ kann anstelle von Ammoniumpolysulfid auch eine LiOH/KNO_3 -Lösung verwendet werden. Der ungelöste Rückstand wird abgetrennt und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon erneut ausfallen. Werden die so erhaltenen Sulfide mit konzentrierter Salzsäure behandelt, gehen Zinn- und Antimon als Hexachlorokomplexe in Lösung und können von dem ungelösten Arsensulfid abgetrennt werden.

Nachweis durch Reduktion mit unedlen Metallen

Gibt man einen blanken Eisennagel in die Lösung aus $[SbCl_6]^-$ und $[SnCl_6]^{2-}$, scheidet sich nach einiger Zeit Antimon in Form von schwarzen Flocken am Boden des Glases oder direkt am Nagel ab.



1. Vorbereitung



2. Beim Einleiten von H_2S -Gas in eine salzaure Antimonlösung fällt orangefarbenes Sb_2S_3 aus.



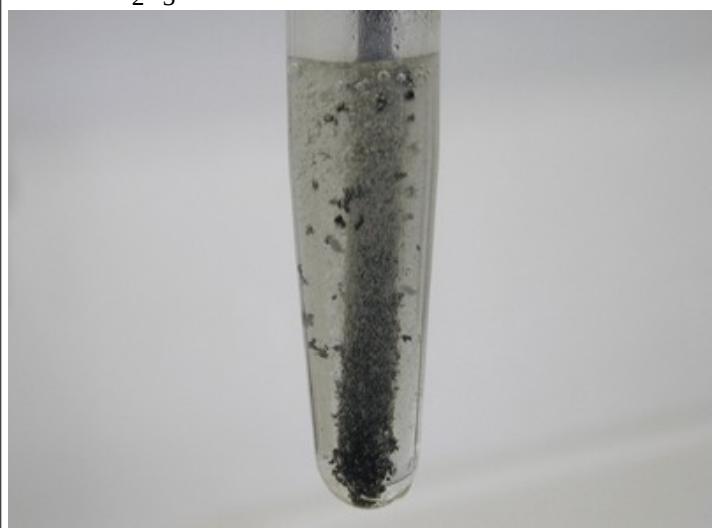
3. Der Niederschlag wird abzentrifugiert.



4. Das Sb_2S_3 löst sich in konz. Salzsäure.



5. In die salzaure Lösung gibt man einen blanken Eisennagel.

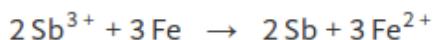


6. Antimon scheidet sich in schwarzen Flocken auf der Eisenoberfläche ab.



Der Eisennagel zeigt einen schwarzen Antimonüberzug.

Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe wird Antimon durch unedlere Metalle wie Eisen oder Zink zum Metall reduziert.



HINWEIS

Die Lösung sollte nicht zu sauer sein.

Diese Reaktion dient zur Trennung von Antimon und Zinn, da letzteres durch Eisen nur bis zum Sn^{2+} reduziert wird und deshalb in Lösung bleibt.



HINWEIS

Antimonverbindungen lassen sich wie Arsen über die Marsh'sche Probe nachweisen, allerdings löst sich im Gegensatz zum Arsen der Metallspiegel von Antimon in ammoniakalischem Wasserstoffperoxid nicht oder nur sehr langsam wieder auf.

10.4. Nachweis von Arsennachweis

Arsen - Wissenswertes

Systematik:

Arsen steht in der Gruppe 15 (V. Hauptgruppe) des Periodensystems und kommt häufig in den Oxidationsstufen +III und +V, seltener auch in der Oxidationsstufe -III vor.

Vorkommen/Synthese:

In der Natur wird Arsen meist als Bestandteil von Eisen- und Nickelerzen gefunden, z.B. als Arsenkies (Arsenopyrit, FeAsS) und Arsennickelkies (NiAsS).

Eigenschaften:

Von Arsen sind mehrere Modifikationen bekannt, von denen die graue (metallisches Arsen) am stabilsten ist. Beim Erhitzen verbrennt Arsen an der Luft mit blauer Flamme zu weißem Arsen(III)-oxid (Arsenik, As_2O_3), das sich in geringen Mengen in Wasser unter Bildung der [amphoteren](#) arsenigen Säure (H_3AsO_3) löst. Arsenik entsteht in großen Mengen beim Rösten von Erzen (besonders bei der Kupferherstellung).

Verwendung:

Arsenverbindungen werden für die Halbleiterindustrie und bei der Glasfabrikation verwendet. Alle Arsenverbindungen sind stark giftig, As_2O_3 ist auch cancerogen. [Exkurs: Toxizität von Metallen: Arsen](#)

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang fällt Arsen mit den Elementen der Schwefelwasserstoff-Gruppe aus stark saurer Lösung als gelbes As₂S₃ bzw. As₂S₅ aus. Die Sulfide werden durch gelbes Ammoniumpolysulfid unter Bildung von Thioarsenat gelöst. Alternativ kann anstelle des Ammoniumpolysulfids auch eine Lösung von LiOH und KNO₃ verwendet werden. Durch Zugabe von konzentrierter HCl zur Ammoniumpolysulfidlösung fällt As₂S₅ wieder aus.

Nachweis von Arsen mit der Marsch'schen Probe

Der Arsennachweis mit der Marsch'schen Probe ist sehr empfindlich und kann direkt mit der Analysenprobe oder dem gelben As₂S₃ /As₂S₅ aus dem Trennungsgang durchgeführt werden.

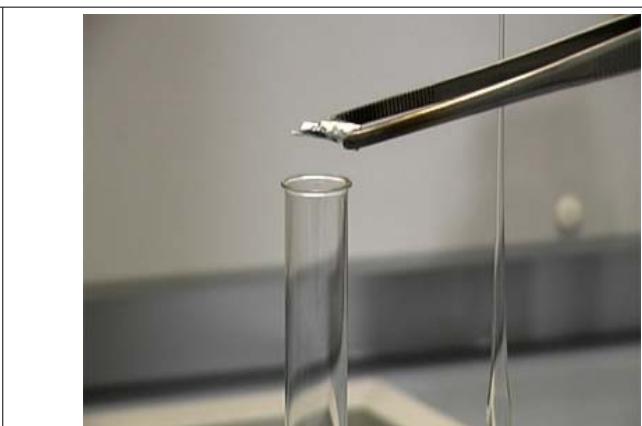
Warnung

Arsen und seine Verbindungen sind giftig. Dieser Versuch darf nur mit kleinen Substanzmengen unter einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

In ein Reagenzglas mit Zinkgranalien und etwas Kupfersulfat wird die Analysensubstanz und etwa 3-4 verdünnte Schwefelsäure gegeben. Nachdem eine lebhafte Gasentwicklung eingesetzt hat, wird das Reagenzglas mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den eine Pipettenspitze aus schwerschmelzbarem Glas geführt ist. Nach einigen Sekunden, in denen der gebildete Wasserstoff die im Reagenzglas vorhandene Luft vollständig verdrängt hat, wird das an der Pipettenspitze austretende Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff am Bunsenbrenner entzündet. Wenn Arsenwasserstoff vorhanden ist, brennt an der Pipettenspitze eine fahlblaue Flamme, die von einer gelben Natriumflamme (aus dem Glas) überdeckt sein kann. Führt man die Flamme nah an eine kalte Porzellanoberfläche, schlägt sich bei Anwesenheit von Arsen in der Analyse ein dunkelbrauner bis schwarzer Belag aus Arsen nieder. Nur wenn sich der Belag *sofort* in einer ammoniakalischen H₂O₂-Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.

Warnung

Alle arsenhaltigen Abfälle gehören in einen zugelassenen Behälter für Schwermetalle und dürfen nicht in die Kanalisation oder den Hausmüll gelangen.



2. In ein Reagenzglas gibt man eine Zinkgranalie.



3. Zu der Zinkgranalie im Reagenzglas wird etwas Kupfersulfat gegeben.



5. Es setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein.



7. Nach einigen Sekunden, in denen der gebildete Wasserstoff die im Reagenzglas vorhandene Luft vollständig verdrängt hat, wird das an der Pipettenspitze austretende Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff am Bunsenbrenner entzündet.



4. Die Analysensubstanz und etwa 3 - 4 verdünnte Schwefelsäure werden hinzugefügt.



6. Das Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den eine Pipettenspitze aus schwerschmelzbarem Glas geführt ist.



8. Ist Arsenwasserstoff vorhanden, brennt an der Pipettenspitze eine fahlblaue Flamme. Führt man diese eng an eine kalte Porzellanoberfläche, schlägt sich ein dunkelbrauner bis schwarzer Belag aus Arsen nieder.



9. Wenn sich der Belag sofort in einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.



10. Alle arsenhaltigen Abfälle gehören in einen zugelassenen Behälter für Schwermetalle und dürfen nicht in die Kanalisation oder den Hausmüll gelangen.

Film zur Marshschen Probe:

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/arsen.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/arsen/nachweis.vscml.html

Bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Zink entsteht Wasserstoff, der zum Zeitpunkt der Reaktion ("in statu nascendi" - naszierender Wasserstoff) in elementarer Form vorliegt. Dieser naszierende Wasserstoff ist ein besonders starkes Reduktionsmittel, das Arsen in jeder beliebigen Oxidationsstufe oder Verbindung zu Arsenwasserstoff, AsH_3 , reduziert.

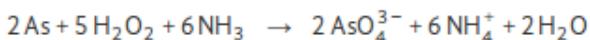


Arsenwasserstoff zersetzt sich bei hohen Temperaturen in seine Elemente. Dies kann beim Durchleiten von AsH_3 durch ein heißes Glasrohr erfolgen, dann scheidet sich ein Arsenspiegel im Glasrohr ab, oder beim Verbrennen des Wasserstoffs an der Pipettenspitze, wie im Film (Abb. 1) gezeigt, dann erhält man einen Arsenniederschlag an einer kalten Porzellanoberfläche.



HINWEIS

Da Antimon ein ganz ähnliches Verhalten zeigt und so den Nachweis stören kann, wird der schwarze Niederschlag mit einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung behandelt. Nur wenn sich der Belag sofort in einer ammoniakalischen H_2O_2 -Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.

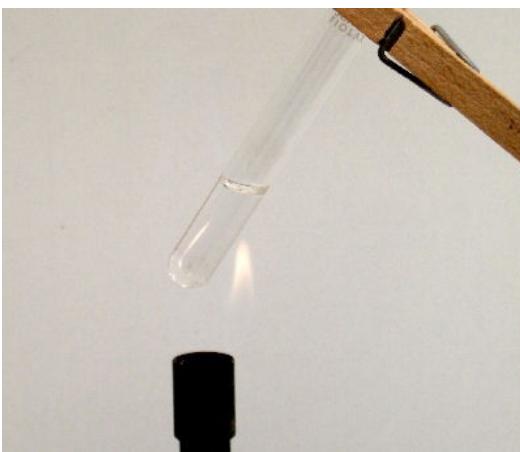


10.5. Bettendorfsche Probe

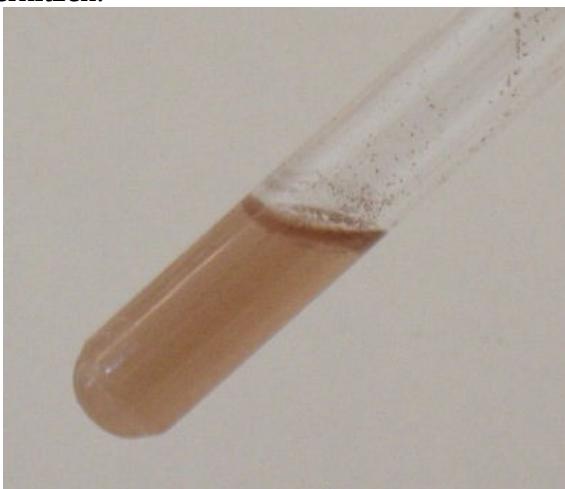
Arsen wird durch Zinn(II)-Lösung unabhängig von seiner Oxidationsstufe in stark salzsaurer Lösung zu elementarem Arsen reduziert. Die Substanz wird dabei mit 38%-iger HCl und SnCl_2 im Reagenzglas für mehrere Minuten erhitzt. (Achtung! Es treten sehr leicht Siedeverzüge auf!) Das Arsen fällt braunschwarz aus der Lösung aus.



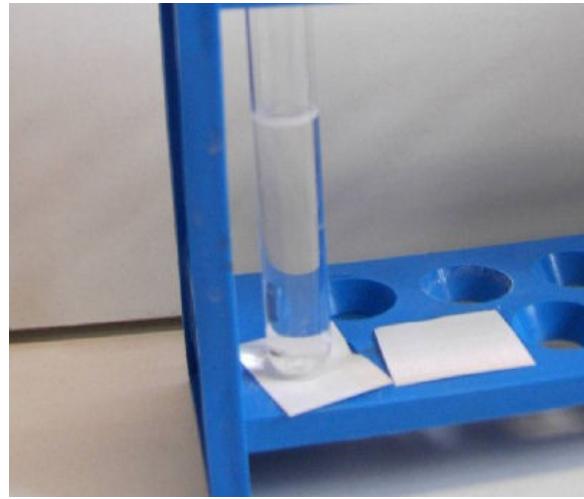
1. Vorbereitung



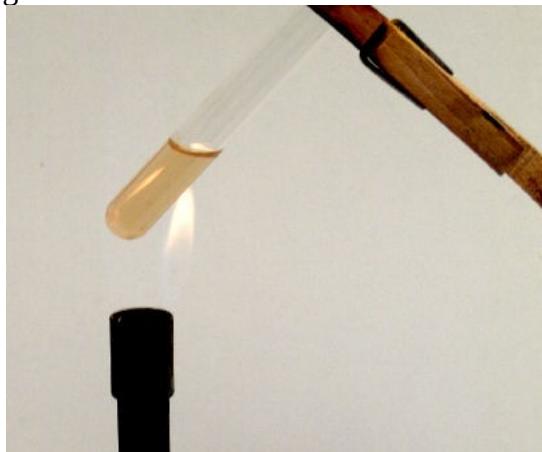
3. Die Lösung über dem Bunsenbrenner über längere Zeit erhitzen.



5. ...dann sind bräunliche Flocken zu sehen.



2. Arsenoxid in konzentrierter Salzsäure lösen und mit 2 Tropfen Zinn(II)-chlorid-Lösung versetzen. Die Lösung ist klar.



4. Die Lösung wird erst bräunlich,...



6. Bei weiterem Erhitzen fällt ein braunschwarzer Niederschlag von Arsen aus.



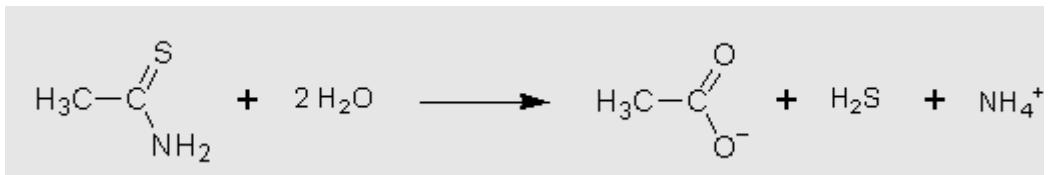
HINWEIS

Antimon gibt diese Reaktion nicht.

Arbeitsauftrag

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die thermische Hydrolyse von Thioacetamid!

Lösung:



Trennungsgang 11

11. UrotropinGruppe

Fe^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Cr^{3+}

In der Urotropin-Gruppe fallen die Ionen als entsprechende **Hydroxide** bei einem pH-Wert von ca. 5-6 aus.



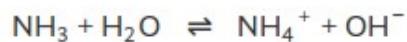
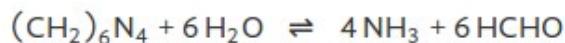
HINWEIS

Neben den hier beschriebenen Ionen Fe, Cr, Al und Zr gehören auch die Elemente Ti, Be, Ce/Ln, Th, U, V, W, Ga, In, Nb, Ta, (Ln = Lanthanoide) in diese Gruppe. Dementsprechend existieren je nach Art der zu erwartenden Ionen mehrere Varianten für diesen Trennungsgang. Hier wird jedoch nur der präsentiert, der für die vier Ionen Fe, Cr, Al und Zr geeignet ist.

Was ist Urotropin? Welche Vorteile bietet die Verwendung von Urotropin?

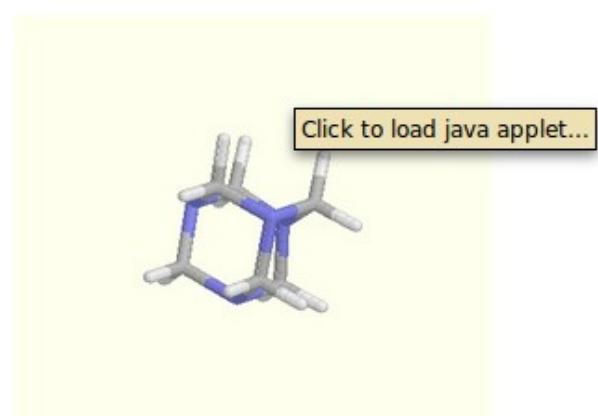
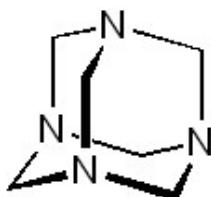
Hydroxid-Niederschläge sind oft gelartig und lassen sich schlecht filtrieren. Daher verwendet man für die Hydroxid-Fällung nicht Ammoniak, sondern Urotropin. Durch die Fällung aus homogener Lösung erhält man eher feinkristalline, besser filtrierbare Niederschläge.

Urotropin (Hexamethylentetramin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) hydrolysiert beim Kochen zu Ammoniak und Formaldehyd, HCHO. In Gegenwart von zusätzlichem NH_4Cl stellt sich automatisch ein pH-Wert von 5-6 ein.



Durch das freigesetzte Ammoniak werden Fe(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Al(OH)_3 , Zr(OH)_4 gefällt. Die reduzierende Wirkung des Formaldehyds, HCHO, und die Ammonium-Ionen verhindern, dass durch Oxidation von Mn^{2+} zu Mn^{4+} dieses bereits in der Urotropin-Gruppe ausfällt.

Urotropin besitzt eine Adamantan-Struktur:



Vorteile der Verwendung von Urotropin:

- In Gegenwart von stellt sich automatisch der gewünschte -Wert von 5-6 ein.
- Die Fällung erfolgt aus homogener Lösung, der Niederschlag ist eher kristallin und gut filtrierbar.
- Die reduzierende Wirkung des Formaldehyds, , verhindert Oxidationsreaktionen, z.B. von zu .
- Die Reagenzlösung ist weitgehend silikat- und carbonatfrei, im Gegensatz zu älteren -Lösungen.

Ist Phosphat in der Analysenlösung enthalten, so wird dieses in der Urotropin-Gruppe ebenfalls ausgefällt und somit abgetrennt, da es sonst in den folgenden Gruppen stören würde. Dazu wird die Analysenlösung zunächst auf Eisen geprüft. Anschließend gibt man FeCl_3 zur Probelösung, um das Phosphat als FePO_4 mit auszufällen.

Nach Abtrennung des Urotropin-Niederschlages verbleiben in der Lösung:

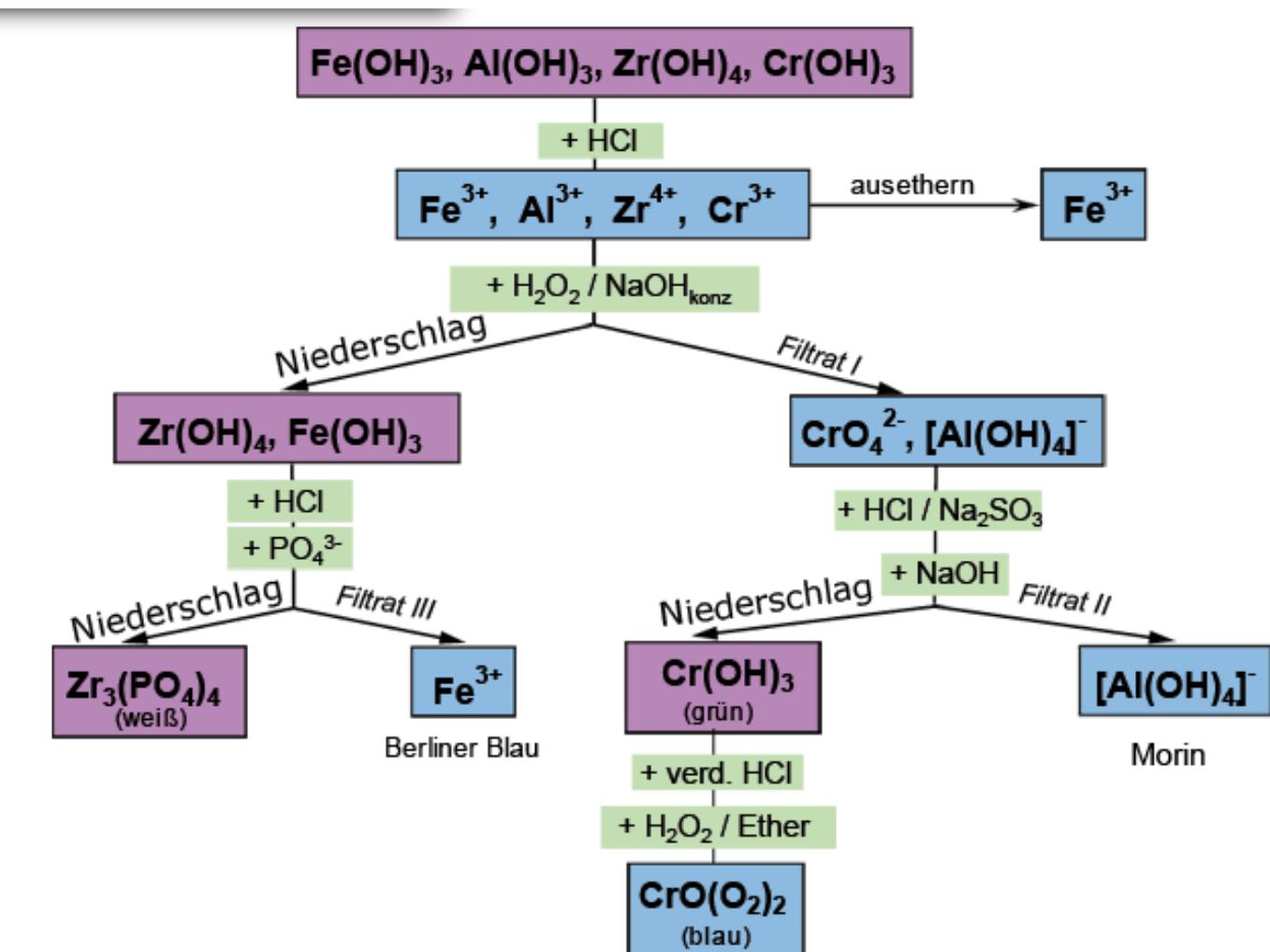
Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} sowie Erdalkali- und Alkali-Ionen.

Mit dem Urotropin-Niederschlag verfährt man wie folgt:

Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure lösen sich alle Hydroxide wieder auf. Enthält die Probe viel Eisen, kann der Großteil durch Ausethern der salzauren Lösung entfernt werden.

Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid (Oxidation des Chrom(III) zu Chromat) und konzentrierter Natronlauge fallen die Hydroxide des Eisens (rotbraun) und Zirconiums (weiß) wieder aus, wobei die rotbraune Farbe hier ein weiteres Zeichen für die Anwesenheit von Eisen ist. Beide Hydroxide lösen sich in Salzsäure, wobei Zirconium durch Zugabe von Phosphat als weißer Niederschlag ausfällt, der säureunlöslich ist. Eisenphosphat fällt aus so stark sauren Lösungen nicht aus und wird als Berliner Blau im Filtrat III nachgewiesen.

Im Filtrat I befinden sich CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} und das Tetrahydroxoaluminat. Eine weitere Auf trennung ist nicht unbedingt nötig – die Einzelnachweise für Chrom und Aluminium werden gegenseitig nicht gestört. Möchte man das Phosphat ebenfalls nachweisen (eigentlich wird es aus dem Soda auszug identifiziert), ist jedoch eine Abtrennung des Chromats erforderlich. Durch Reduktion mittels Natriumsulfits in saurer Lösung entsteht wieder Cr(III), das man als schwerlösliches, grünes Hydroxid abtrennen kann. Im Filtrat II befindet sich neben dem Aluminium das Phosphat, das als weißes $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ gefällt werden kann. Aluminium wird über den fluoreszierenden Morin-Farblack nachgewiesen.



Tab.1 | Einzelnachweise für die Urotropin-Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Zr ⁴⁺	<ul style="list-style-type: none"> Fällung als weißes Zr₃(PO₄)₄ fluoreszierender Morin-Komplex
Fe ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> Nachweis als Berliner Blau Nachweis als roter Thiocyanatoeisen-Komplex
Cr ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> Nachweis durch Oxidationsschmelze Nachweis als blaues CrO(O₂)₂
Al ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> fluoreszierender Morin-Komplex

11.1. Zirconium- Nachweis

Zirconium - Wissenswertes

Systematik:

Zirconium tritt fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +4 auf und neigt in seinen Verbindungen in Abhängigkeit vom -Wert, der Temperatur und der Konzentration zur Polykondensation. Die Salze treten vorwiegend als Zirconoxosalze auf, z.B..

Vorkommen/Synthese:

Zirconium kommt als Mineral hauptsächlich als Zirconerde bzw. Zirconsand, , und Zircon, , vor. Es wird hauptsächlich an der Westküste Australiens, Natal (Südamerika) und Florida abgebaut. Weitere Zirconsand-Lagerstätten befinden sich in Indien, Sri Lanka, Brasilien Russland und der Ukraine.Zircon, , dient als Ausgangsmaterial für diverse Zirconiumsalze. Zircon wird durch Sedimentation vom begleitenden Quarzsand abgetrennt. Durch Behandeln mit Säuren und Basen oder Calcinieren bei mehreren hundert erhält man die entsprechenden Zirconiumsalze. erhält man durch Hydrolyse aus , welches man aus , Kohle und Chlor-Gas gewinnt.

Eigenschaften:

Metallisches Zirconium besitzt eine große Härte und ist hitze- und korrosionsbeständig.

Verwendung:

Metallisches Zirconium wird aufgrund seiner Härte sowie seiner Hitze- und korrosionsbeständigen Eigenschaften zusammen mit seinen Legierungen (,) in der Flug- und Raumfahrtindustrie verwendet. verwendet man in diversen Keramiken. Diese zeichnen sich durch ihre besondere Härte und Thermostabilität aus. Nach ist es die meist verwendete Oxokeramik. Man setzt sie in der Medizintechnik (Zahn- und Hüftgelenksprothesen) und im Maschinenbau ein. Bei hohen Temperaturen zeigen derartige Keramiken eine Leitfähigkeit für Sauerstoff-Ionen, weshalb man sie zur Messung von Sauerstoff-Partialdrücken verwenden kann. Dies geschieht beispielsweise in der Lambda-Sonde in Autos. Durch die Messung des Sauerstoffanteils im Abgasgemisch wird die Benzinzufluss für den Motor so gesteuert, dass die Verbrennungsprodukte (, , ,) im Katalysator optimal zu schadstofffreien Abgasen (, ,) umgesetzt werden können. Zirconium-Verbindungen sind gute Katalysatoren für den Crackprozess () oder die Olefinpolymerisation (Zirconocene).

Phosphat-Fällung

Als spezifischer Nachweis für Zirconium-Ionen dient die Fällung als Phosphat, das im Gegensatz den Phosphat-Niederschlägen aller anderen Elemente selbst in heißer, konzentrierter HCl unlöslich ist.

Man säuert die Analysenlösung stark mit Salzsäure an und gibt eine Phosphatsalz-Lösung hinzu. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.

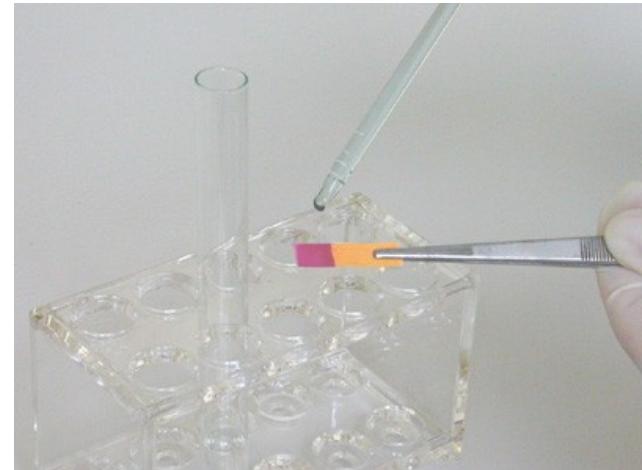




1. Vorbereitung



3. Man gibt tropfenweise Phosphatlösung hinzu.



2.

Zirconylchlorid wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert.



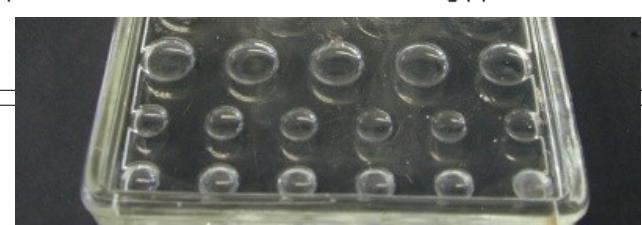
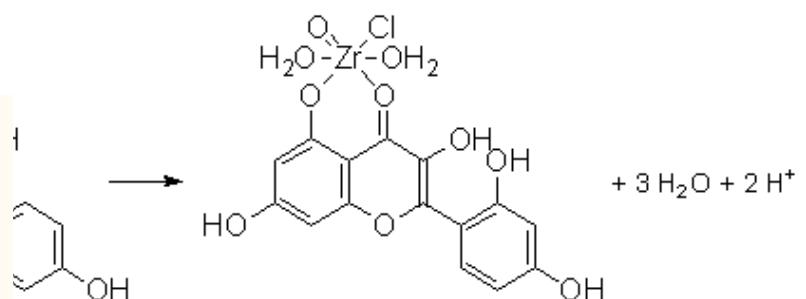
4. Es bildet sich ein weißer, flockiger Niederschlag

Hinweis

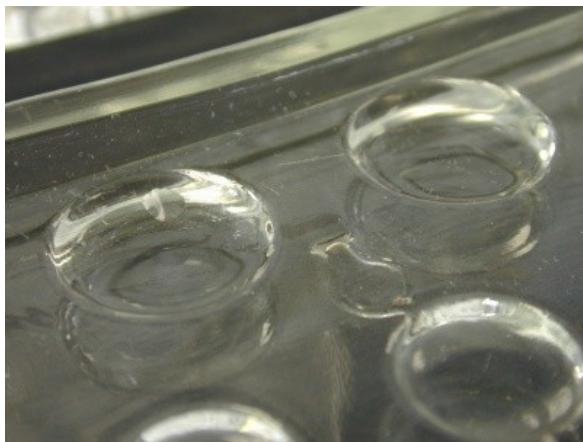
Falls Zirconiumphosphat in der Analysensubstanz vorliegt, muss es alkalisch aufgeschlossen werden (Soda-Pottasche-Aufschluss).

Morin-Farblack

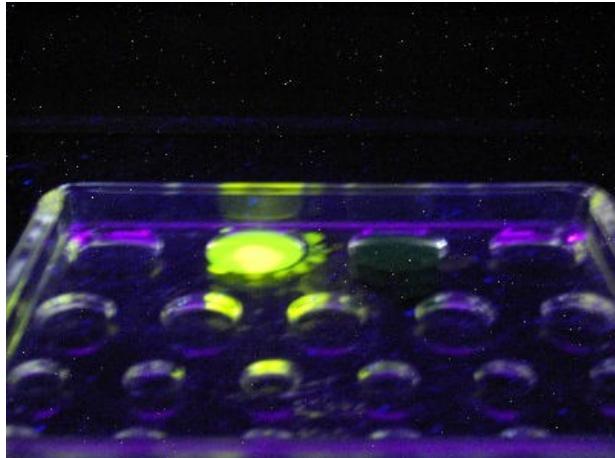
Zirconium- oder [Aluminium-Ionen](#) bilden mit Morin eine intensiv fluoreszierende, kolloidale Suspension eines Farblacks. Zum Nachweis mit Morin wird die Analysenlösung mit Eisessig angesäuert und Morin zugegeben. Mit Zirconium- oder Aluminium-Ionen entsteht dann eine hellgrüne Fluoreszenz. Diese verschwindet für Aluminium, wenn halbkonzentrierte hinzugegeben wird, bleibt jedoch für Zirconium erhalten.



1. Vorbereitung

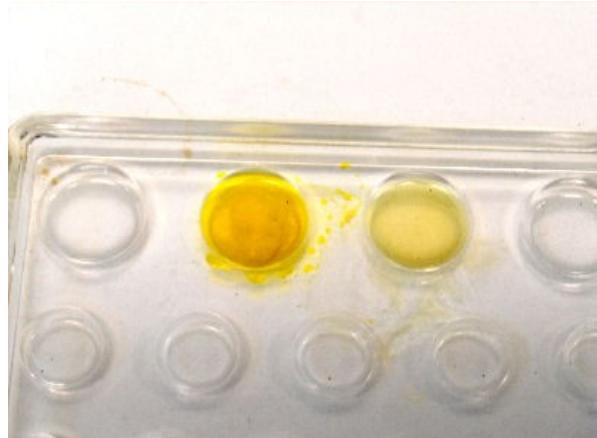


3. Einige Tropfen der essigsauren Probelösung (links) und einer Blindprobe (dest. Wasser, rechts) werden auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit gleichen Volumina einer gesättigten Lösung von Morin in Methanol versetzt.

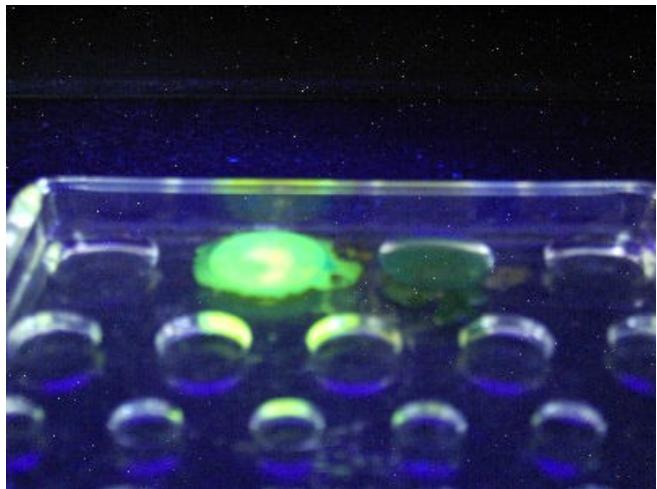


Unter Bestrahlung mit UV-Licht ist eine intensive Fluoreszenz der zirconiumhaltigen Probe zu.

2. Die Fluoreszenz kann nur im Vergleich zu einer zirconiumfreien Lösung (Blindprobe) sicher beurteilt werden. Dazu wird die essigsaurer Probelösung (links) und eine Mischung der verwendeten Nachweisreagenzien (Essigsäure ohne Probe, rechts) vorbereitet.



4. Bei Tageslicht intensiviert sich die Farbe der zirconiumhaltigen Probe.



6. Bei Zugabe einiger Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure verschwindet die Fluoreszenz nicht (im Gegensatz zu Aluminium – rechts zum Vergleich).

11.2. Nachweis von Eisen:

Eisen - Wissenswertes

Systematik:

Eisen steht in der Gruppe 8 (VIII. Nebengruppe) des Periodensystems und kommt in chemischen Verbindungen meist in den Oxidationsstufen +II und +III vor, seltener sind 0, +IV und +VI. Es ist nach dem Aluminium das zweithäufigste Metall in der Erdkruste und vor allem in oxidischen und in sulfidischen Erzen zu finden.

Vorkommen/Synthese:

Die wichtigsten Vorkommen sind: Magneteisenstein, Fe_3O_4 , Roteisenstein, Fe_2O_3 , Brauneisenstein, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, und Pyrit, FeS_2 . Die Roheisenerzeugung erfolgt durch Reduktion von oxidischen Erzen mit Koks im Hochofen.

Eigenschaften:

Metallisches Eisen zeigt einen starken Ferromagnetismus. Feinverteiltes Eisenpulver ist pyrophor (selbstentzündlich). An der Luft oxidiert Eisen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zu verschiedenen wasserhaltigen Oxiden (Rost).

Verwendung:

Eisen ist das wichtigste Gebrauchsmetall überhaupt. Darüber hinaus ist es für sehr viele, wenn nicht gar für alle, Lebensformen essentiell. Es ist z.B. Bestandteil von Enzymsystemen wie Cytochromen und von Hämoglobin und Myoglobin (O_2 -Transport und -Speicherung).

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang findet man Eisen in der Urotropin-Gruppe, in der es als rotbraunes Eisen(III)-hydroxid ausfällt. Durch Behandeln mit 2 HCl lässt sich Eisenhydroxid wieder lösen. Wird die salzaure Lösung mit wenig verdünnter Salpetersäure versetzt und erwärmt, ist sichergestellt, dass Fe^{3+} vorliegt.

Nachweis von Fe^{3+} als Berliner Blau

Bei Anwesenheit von Fe^{3+} in der salzauren Probelösung entsteht mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz) eine tiefblaue Verbindung (Berliner Blau).



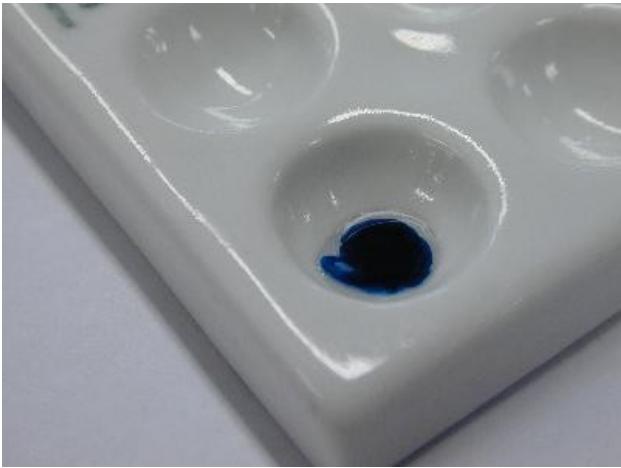
1. Vorbereitung



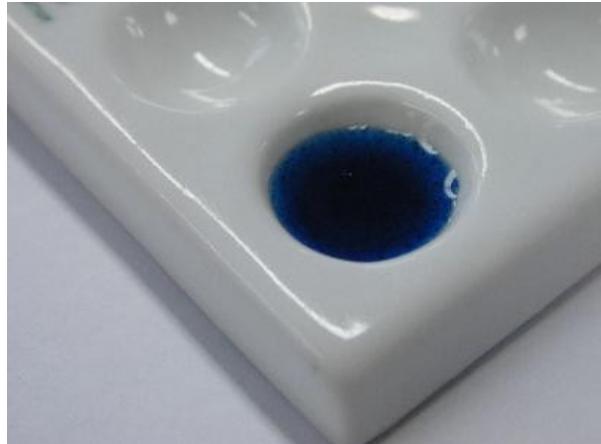
3. Einige Tropfen in Wasser gelöstes gelbes Blutlaugensalz (in Verdünnung farblos) werden auf die Tüpfelplatte gegeben.



2. Einige Tropfen in Wasser gelöstes gelbes Blutlaugensalz (in Verdünnung farblos) werden auf die Tüpfelplatte gegeben.



4. Bei Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen färbt sich die Mischung tiefdunkelblau.



5. Die blaue Färbung bleibt auch bei Verdünnung auf das fünffache Volumen erhalten.

Nachweis von Fe^{2+} als Turnbulls Blau

Bei Anwesenheit von Fe^{2+} in der salzauren Probelösung entsteht mit Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz) eine tiefblaue Verbindung (Turnbulls Blau).



1. Vorbereitung



Tropfenweise Zugabe der gelösten Probe.



2. Einige Tropfen in Wasser gelöstes rotes Blutlaugensalz (in Verdünnung gelb) werden auf die Tüpfelplatte gegeben.

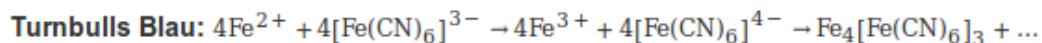
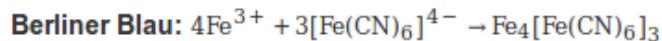


4. Bei Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen färbt sich die Mischung tiefdunkelblau.

Beide Reaktionsprodukte (unlösliches Berliner Blau bzw. unlösliches Turnbulls Blau) sind chemisch identisch. Es handelt sich um das Eisen(III)-salz von Hexacyanoferrat(II), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bei der Berliner

Blau-Reaktion sofort aus den eingesetzten Reagenzien, bei der Turnbulls Blau-Reaktion nach Redox-Reaktion von Hexacyanoferrat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$, mit Eisen(II)-salzlösung entsteht.

Die blaue Verbindung ist wasserunlöslich, bleibt aber häufig kolloidal in Lösung. Sie besteht aus oktaedrisch gebauten $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Anionen, und Fe^{3+} -Kationen, die in einem Kristallgitter so angeordnet sind, dass die Cyanoliganden mit dem C-Atom auf Fe^{2+} - und dem N-Atom auf Fe^{3+} -Ionen zeigen. Hohlräume in der Kristallstruktur sind mit Wasser-Molekülen besetzt.



HINWEIS

Ist so viel Eisen in der Analyse, dass der Nachweis anderer Ionen gestört ist, oder so wenig, dass der Eisennachweis unsicher erscheint, kann Fe^{3+} aus einer stark salzauren Lösung in Form von Chloroferraten ausgeethert werden. Damit wird Fe^{3+} von den anderen in der Urotropin-Gruppe enthaltenen Ionen (Al, Cr, Zr) abgetrennt. Gegebenenfalls kann die etherische Phase durch Verdunsten des Ethers aufkonzentriert werden.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die blutroten Eisenthiocyanatokomplexe, was im Eisennachweis von Fe^{3+} mit Kaliumthiocyanat genutzt werden kann (siehe unten).

Nachweis von Fe^{3+} als roter Thiocyanatoeisen-Komplex

Wenige Tropfen Probelösung werden auf einer weißen Tüpfelplatte mit ein bis zwei Tropfen einer Ammonium- oder Kaliumthiocyanatlösung (Thiocyanat = Rhodanid) versetzt. Bei Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen färbt sich die Mischung sofort blutrot.



1. Vorbereitung



3. Ein Tropfen in Wasser gelöstes Thiocyanat (Ammonium- oder Kaliumthiocyanat) wird zu der



2. Einige Tropfen der gelösten Probe werden auf die Tüpfelplatte gegeben.



Probelösung gegeben.

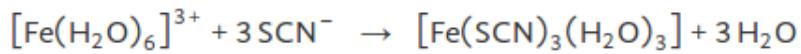


4. Bei Anwesenheit von Fe³⁺-Ionen zeigt sich sofort eine blutrote Färbung.



5. Etwas festes Natriumfluorid wird zu der Reaktionsmischung gegeben.

6. Der Nachweis auf Eisen(III) gilt erst als sicher, wenn sich die Reaktionsmischung nach Zugabe von NaF vollständig entfärbt.



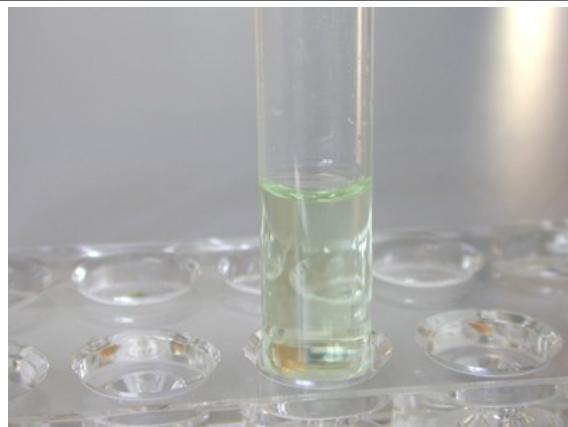
Da auch andere Ionen mit Thiocyanat farbige Verbindungen geben, gilt der Nachweis auf Fe³⁺ erst als spezifisch, wenn sich die Lösung bei Zugabe von Fluorid wieder vollständig entfärbt. Dabei bildet sich aus dem roten Thiocyanatoeisen-Komplex der erheblich stabilere, farblose Aquapentafluoroferrat(III)-Komplex, $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.



Die Sicherheit des Eisennachweises mit Thiocyanat wird ebenfalls erhöht, wenn man die Löslichkeit des tiefroten Thiocyanatoeisen-Komplexes in Ether ausnutzt. Die obige Reaktion führt man dazu in einem Reagenzglas aus und überschichtet die Lösung mit Diethylether. Nach kräftigem Schütteln und Phasentrennung beobachtet man die Extraktion des roten Thiocyanatoeisen-Komplexes in die Etherphase.



1. Vorbereitung



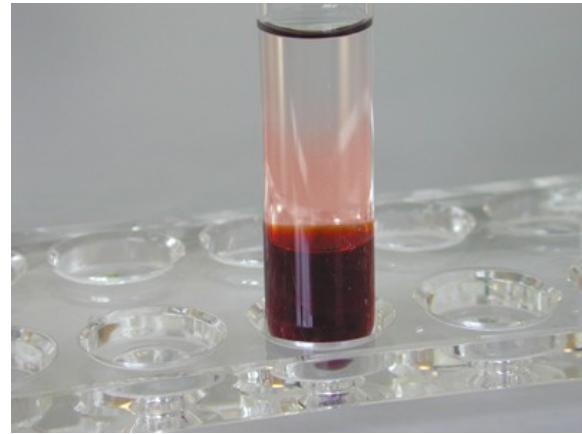
2. Die Probelösung wird mit 3 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert.



3. Die Lösung wird tropfenweise mit einer wässrigen Kaliumthiocyanatlösung versetzt.



5. Nach intensivem Schütteln befindet sich ein großer Teil des Thiocyanatoeisen-Komplexes in der Etherphase.



Die rote Eisenthiocyanatlösung wird mit Diethylether überschichtet.

11.3. Nachweis von Chrom durch Oxidationsschmelze Siehe Vorproben

11.4. Nachweis von Aluminium-Ionen

Aluminium - Wissenswertes

Systematik:

Aluminium steht in der Gruppe 13 (III. Hauptgruppe) des Periodensystems und ist das häufigste Metall in der Erdkruste. Es ist in seinen Verbindungen fast ausnahmslos dreiwertig.

Vorkommen/Synthese:

In der Natur kommt Aluminium in gewaltigen Mengen als Teil aluminiumhaltiger Silikate (Feldspat, Glimmer, Tone) oder in Form der Minerale Böhmit, AlO(OH) , Korund, Al_2O_3 und auch als Kryolith, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, vor. Als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung dient Bauxit, aus dem im ersten Schritt reines Aluminiumoxid, Al_2O_3 , gewonnen wird, das in einem zweiten Schritt mit synthetisch erzeugtem Kryolith als Flussmittel einer Schmelzflusselektrolyse unterzogen wird.

Eigenschaften:

Das reine Aluminium besitzt trotz seines unedlen Charakters eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Seine Oberfläche überzieht sich an der Luft sofort mit einer festhaftenden Oxidschicht (Passivierung). Diese Schicht kann durch anodische Oxidation noch wesentlich verstärkt werden (Eloxal-Verfahren).

Verwendung:

Aufgrund seiner geringen Dichte wird es als Legierungsbestandteil in vielen Leichtbauwerkstoffen (z. B. im Fahrzeug- und Flugzeugbau oder für Hochbaukonstruktionen) verwendet. Weiterhin findet Aluminium in Form von Drähten für elektrische Leitungen und von Folien als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie Verwendung. Aluminiumsalze wie die Alaune, z.B. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, und Aluminiumacetat, $\text{Al}(\text{OOC-CH}_3)_3$ (essigsaurer Tonerde), sind gut wasserlöslich und wirken antiseptisch und adstringierend (Blutung stillend).

Vorkommen im Trennungsgang

Aluminium fällt in der Urotropin-Gruppe als weißes Al(OH)_3 , das in Säuren und Basen infolge seines amphoteren Charakters löslich ist.

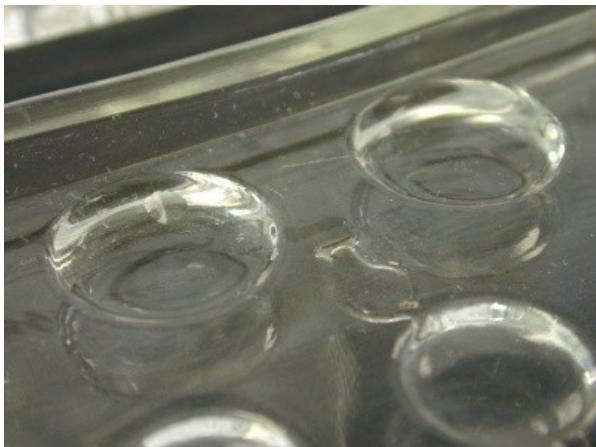
Nachweis als fluoreszierender Morin-Komplex

Die essigsaurer Probelösung bildet mit Morin eine gelblich-grüne Verbindung, die unter UV-Licht stark

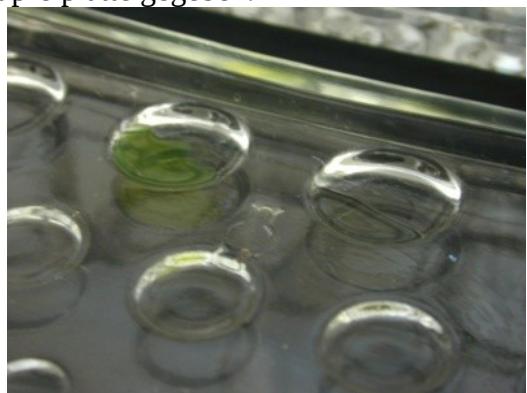
fluoresziert. Der Aluminiumnachweis ist relativ sicher, wenn die Fluoreszenz in Eisessig beständig ist und bei starkem Ansäuern mit halbkonzentrierter Salzsäure verschwindet.



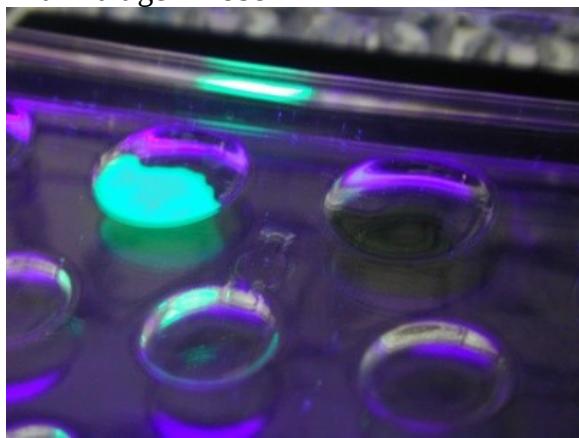
1. Vorbereitung



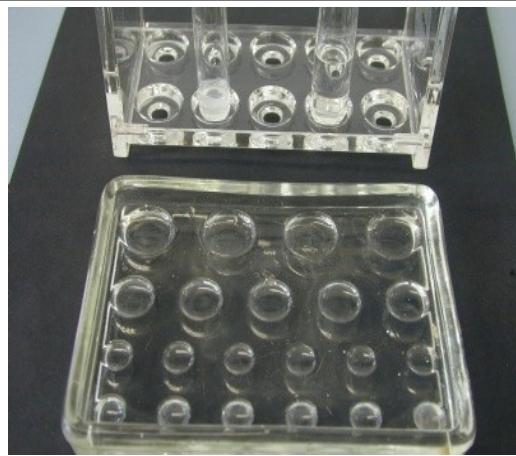
3. Einige Tropfen der essigsauren Probelösung (links) und einer Blindprobe (dest. Wasser, rechts) werden auf eine Tüpfelplatte gegeben.



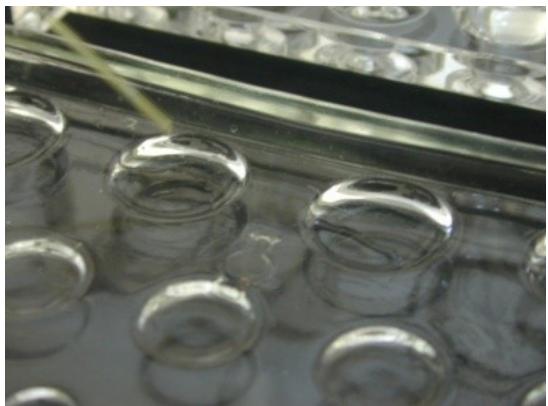
5. Bei Tageslicht intensiviert sich die Farbe der aluminiumhaltigen Probe



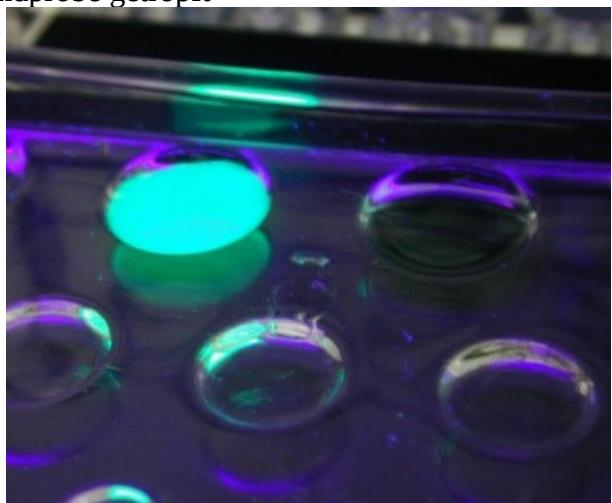
7. Bei Zugabe einiger Tropfen halbkonz. Salzsäure verschwindet die Fluoreszenz.



2. Die Fluoreszenz kann nur im Vergleich zu einer aluminiumfreien Lösung (Blindprobe) sicher beurteilt werden. Dazu wird die essigsauren Probelösung (links) und eine Mischung der verwendeten Nachweisreagenzien (Essigsäure ohne Probe, rechts) vorbereitet.

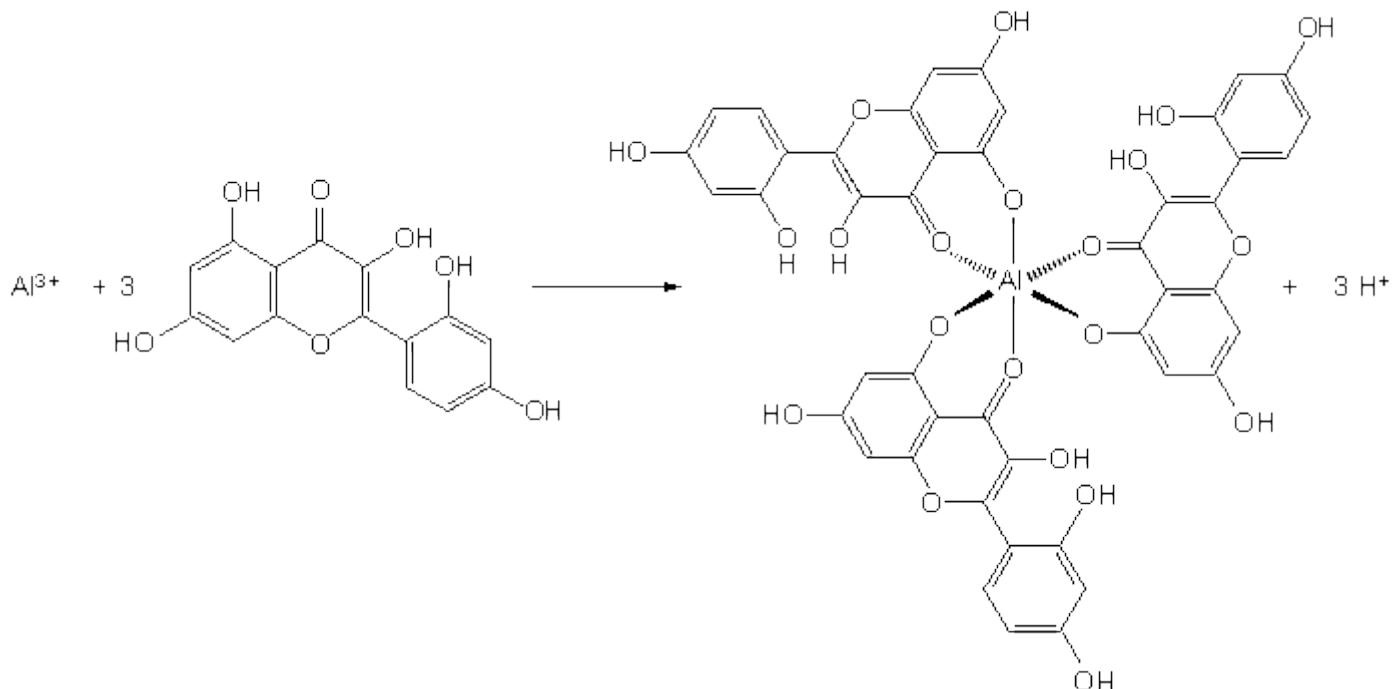


4. Das gleiche Volumen einer gesättigten Lösung von Morin in Methanol wird zu der Probe und der Blindprobe getropft



6. Unter Bestrahlung mit UV-Licht ist eine intensive Fluoreszenz der aluminiumhaltigen Probe zu erkennen, die Blindprobe darf nicht fluoreszieren.

Aluminiumionen bilden in essigsaurer Lösung mit Morin unter Deprotonierung einen Chelatkomplex. Durch Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure steigt die Säurestärke, der Ligand wird protoniert, was im Sinne einer Rückreaktion zur Zerstörung des fluoreszierenden Aluminiumkomplexes führt.



Hinweis

Natriumionen zeigen mit Morin ebenfalls eine Fluoreszenz. Wird Aluminium aus dem Niederschlag der Urotropin-Gruppe mit starken Laugen als Tetrahydroxoaluminat, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, gelöst, muss deshalb immer KOH - *niemals NaOH* - verwendet werden! Eine Blindprobe mit der verwendeten KOH ist bei diesem Nachweis grundsätzlich durchzuführen.

Eine ähnliche Fluoreszenz zeigen auch andere, meist drei- und vierwertige Metallionen wie In^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Be^{2+} , die allerdings stark pH-abhängig ist.

Aufgabensammlung zu Aluminium

Arbeitsauftrag

Beschreiben Sie den Aluminium-Nachweis mittels Thénards Blau.

Lösung:

Aluminiumhydroxid wird aus einer mit Ammoniak/Ammoniumchlorid gepufferten Lösung gefällt, abfiltriert, mehrfach gewaschen und auf eine Magnesiarinne gegeben. Das weiße $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird mit einem Tropfen verdünnter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt. Nach Glühen der Probe in der oxidierenden Flamme entsteht eine tiefblaue Verbindung (Thénards Blau, ein CoAl_2O_4 -Spinell).

$$2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoO} + 2\text{NO}_2 + 0.5\text{O}_2$



Trennungsgang 12

12. Ammoniumsulfit Gruppe

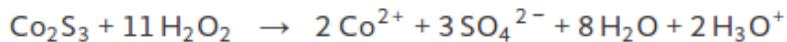
Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

In der Ammoniumsulfid-Gruppe werden die **Sulfide** von Cobalt, Nickel, Mangan und Zink mit H_2S -Gas oder Thioacetamid aus ammoniakalischer Lösung gefällt.

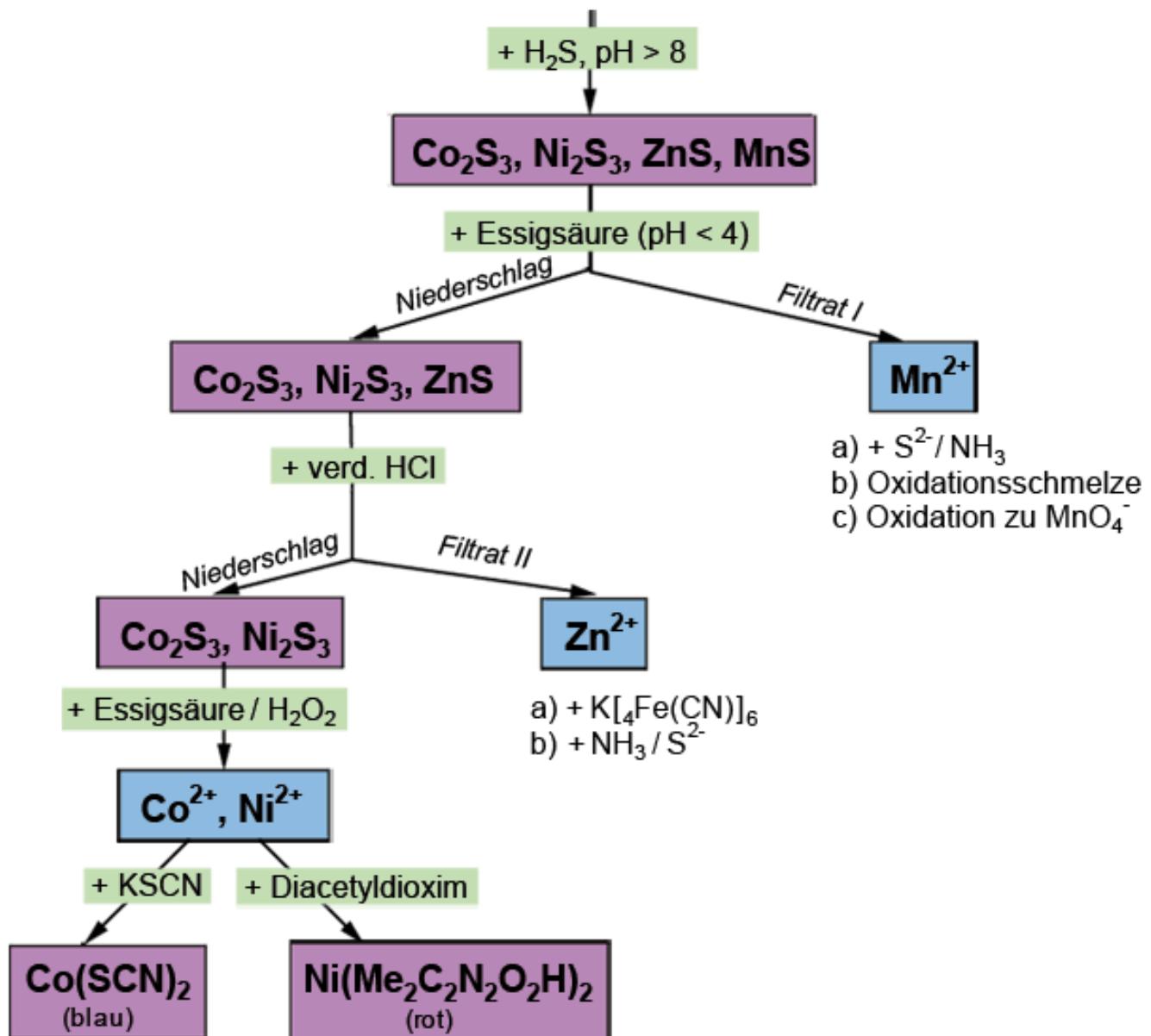
Der abgetrennte Sulfid-Niederschlag wird mit Essigsäure behandelt, wobei sich MnS wieder auflöst (Filtrat I). Die so abgetrennten Mangan-Ionen können auf verschiedene Weise einzeln nachgewiesen werden, beispielsweise als fleischfarbendes MnS aus alkalischer Lösung oder durch Oxidation zum Permanganat.

Aus dem verbleibenden Niederschlag löst sich das Zinksulfid in Salzsäure heraus (Filtrat II). Dieses wird anschließend mit gelbem Blutlaugensalz oder alkalischer Sulfid-Lösung versetzt, um die Zink-Ionen nachzuweisen. In beiden Fällen entsteht ein weißer Niederschlag.

Die Sulfide des Nickels und Cobalts lösen sich nur unter gleichzeitiger Oxidation des Sulfids wieder auf.



Aus der Lösung werden Cobalt und Nickel durch Einzelnachweise nachgewiesen.



Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Co^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> tiefblaue Färbung einer Boraxperle Nachweis als blaues $\text{Co}(\text{SCN})_2$ bzw. $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
Ni^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> Bildung des roten Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)
Mn^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> Nachweis durch Oxidationsschmelze Oxidation zu violettem Permanganat, MnO_4^-
Zn^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> Nachweis als Rinmanns Grün, ZnCo_2O_4

12.1. Nachweis von Cobalt

Cobalt - Wissenswertes

Systematik:

Cobalt steht in der Gruppe 9 (VIII. Nebengruppe) des Periodensystems und kommt in chemischen Verbindungen meist in den Oxidationsstufen +II und +III vor.

Vorkommen/Synthese:

Cobalt kommt in der Natur als Speiscobalt (Smaltit), CoAs_3 , Cobaltglanz, CoAsS , und Cobaltkies (Linneit), Co_3S_4 , vor.

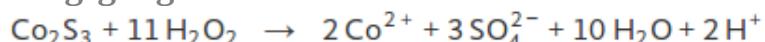
Eigenschaften:

In den einfachen Salzen herrscht die Oxidationsstufe +II vor, während Komplexe des dreiwertigen Cobalts wegen ihrer low-spin d^6 -Elektronenkonfiguration eine besondere Stabilität besitzen. Im Lösungsverhalten der Sulfide, wie in einigen anderen Eigenschaften auch, ist es dem im Periodensystem benachbarten Nickel ähnlich.

Verwendung:

Cobalt wird hauptsächlich als Legierungsbestandteil von Spezialstählen und in Werkstoffen wie Widia ("wie Diamant") verwendet. Bereits geringe Mengen an Cobalsalzen bewirken eine typische Blaufärbung von Glasflüssen und werden deshalb in der keramischen und Glasindustrie verwendet (Cobaltblau). Cobalt ist ein wichtiges Spurenelement; Vitamin ist ein Cobaltkomplex.

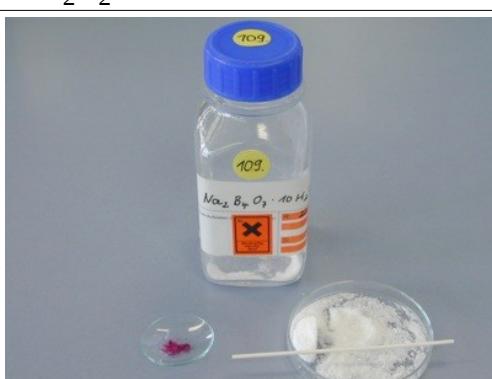
Vorkommen im Trennungsgang



Blaue Boraxperle

Die Vorprobe als tiefblaue Boraxperle ist ein nahezu sicherer Nachweis auf Cobalt. Schon ein winziges Kriställchen einer beliebigen Cobalt-Verbindung färbt eine Boraxperle dunkelblau. Die Farbe ist sehr intensiv und überdeckt alle Färbungen, die von anderen Metallen hervorgerufen werden.

Im Trennungsgang fällt Cobalt in der Ammoniumsulfid-Gruppe als schwarzes Cobalt(II)-sulfid, das sich schnell durch Oxidation an der Luft (oder mit anderen Oxidationsmitteln) in Cobalt(III)-sulfid, Co_2S_3 , umwandelt und dadurch in verdünnter Salzsäure unlöslich wird (Alterung). Dieses ist wie Nickelsulfid in einem Essigsäure- H_2O_2 -Gemisch und in konzentrierter Salpetersäure wieder löslich.

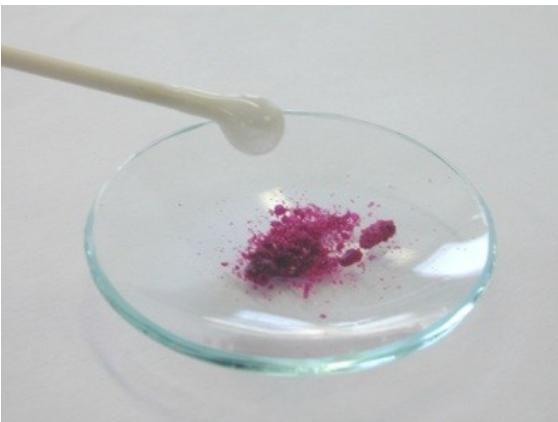


1. Vorbereitung

Die Spitze
des



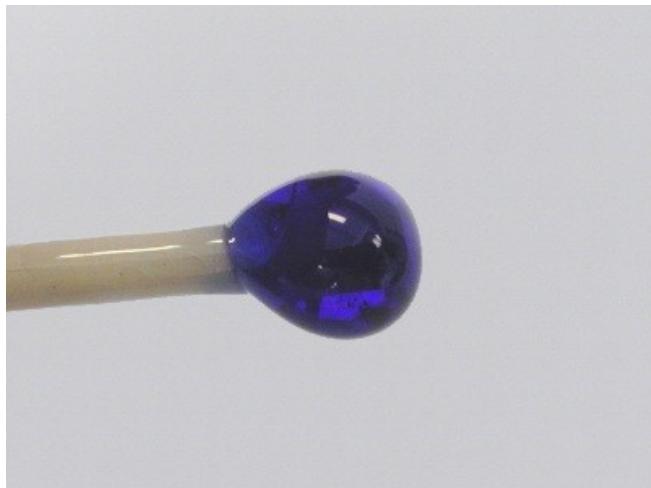
2.. Magnesiastäbchens wird in der Bunsenbrennerflamme zum Glühen erhitzt, heiß in Borax gedrückt und erneut erhitzt (Perle bildet sich)



3. Die Analysensubstanz wird mit der Boraxperle berührt, wobei meist eine ausreichende Menge der Substanz haften bleibt



4. Man erhitzt die Boraxperle unter Drehen in der Bunsenbrennerflamme



5. Boraxperle ist in der Oxidations- und Reduktionsflamme, in der Kälte und Hitze charakteristisch blau gefärbt.

Die Boraxperle von Cobalt-Salzen ist sowohl in der Oxidations- als auch in der Reduktionsflamme, in der Kälte sowie in der Hitze charakteristisch blau gefärbt.

Hinweis

Anstelle einer Boraxperle kann auch eine Phosphorsalzperle angefertigt werden.

Nachweis von Cobalt als blaues $\text{Co}(\text{SCN})_2$ bzw. $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Ein sicherer Cobalt-Nachweis selbst neben viel Nickel ist der blaue, mit Ether extrahierbare Cobaltrhodanid-Komplex.

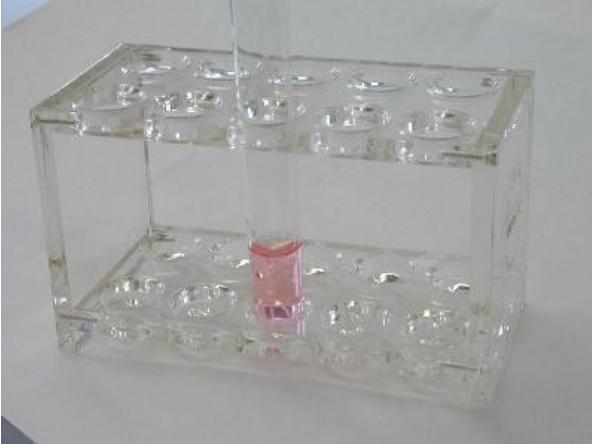
Etwa 1 der neutralen bis essigsauren (mit -Papier prüfen!) Probelösung werden in einem Reagenzglas mit ein bis zwei Spatelspitzen Ammoniumthiocyanat versetzt. Eine Blaufärbung der wässrigen Lösung, die sich in die Etherphase extrahieren lässt, zeigt Cobalt in der Analyse an.



1. Vorbereitung



2. Die Probe gibt man in ein Reagenzglas.



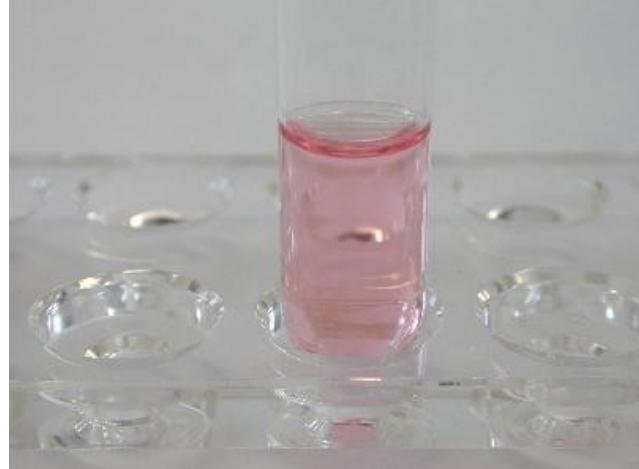
3. Die Probe wird in Wasser oder verdünnter Essigsäure gelöst



5. Zugabe von einer Spatelspitze Kaliumrhodanid



7. Bei Anwesenheit von Cobalt-Ionen färbt sich die Etherphase blau

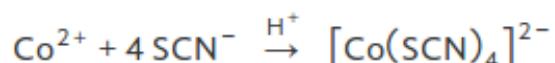


4. Die Probe muss vollständig gelöst sein.



6. Die Lösung überschichtet man mit Diethylether oder Amylalkohol

In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Thiocyanat-Konzentration bilden sich Thiocyanatocobalt-Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung:



In wässriger Lösung und in organischen Lösungsmitteln sind beide Verbindungen blau gefärbt.

Hinweis

Fe^{3+} -Ionen stören diesen Nachweis und müssen durch Zugabe von 1-2 Spatelspitzen NaF maskiert werden.

12.2. Nachweis von Nickel

Nickel - Wissenswertes

Systematik:

Nickel steht in der Gruppe 10 (VIII. Nebengruppe) des Periodensystems. In seinen Verbindungen hat Nickel meist die Oxidationsstufe +II seltener auch +III.

Vorkommen/Synthese:

Es kommt in sulfidischen und oxidischen Erzen vor. Die technische Gewinnung erfolgt aus Eisennickelkies, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$, in einem mehrstufigen Prozess. Hochreines Nickel (z.B. für Katalysatoren) wird nach dem Mond-Verfahren durch thermische Zersetzung von Nickeltetracarbonyl, , gewonnen.

Eigenschaften:

Die wasserhaltigen Nickelsalze sind meist grün, die wasserfreien meist gelb gefärbt. Im Lösungsverhalten der Sulfide, wie in einigen anderen Eigenschaften auch, ist es somit dem im Periodensystem benachbarten Cobalt sehr ähnlich. Exkurs: Toxizität von Metallen: Nickel

Verwendung:

Nickel ist Legierungsbestandteil von Spezialstählen (V2A) und von Werkstoffen mit hoher Hitze- oder Korrosionsbeständigkeit. Elementares, feinverteiltes Nickel wird als Katalysator in Hydrierungsreaktionen (Margarineherstellung aus Pflanzenölen) verwendet.

Vorkommen im Trennungsgang

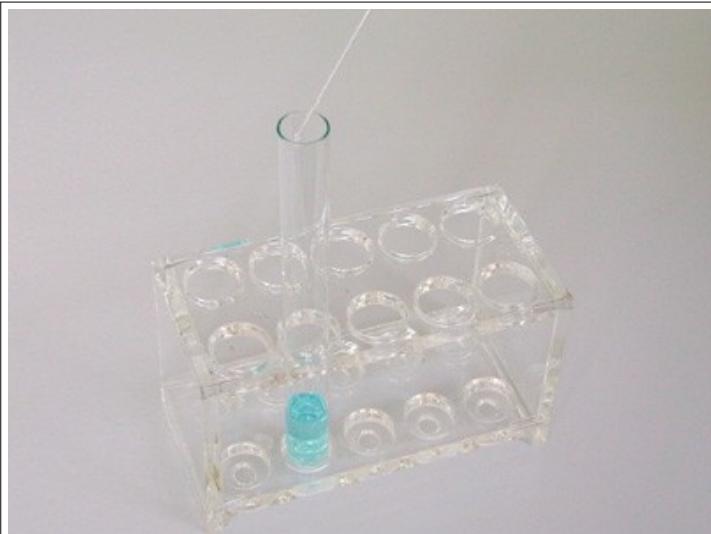
Im Trennungsgang fällt Nickel in der Ammoniumsulfid-Gruppe als schwarzes Nickel(II)-sulfid, das sich schnell durch Oxidation an der Luft (oder mit anderen Oxidationsmitteln) in Nickel(III)-sulfid, Ni_2S_3 , umwandelt und dadurch in verdünnter Salzsäure unlöslich wird (Alterung). Dieses ist wie Cobaltsulfid in einem Essigsäure- H_2O_2 -Gemisch oder in konzentrierter Salpetersäure wieder löslich.

Nachweis von Ni^{2+} als Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

Eine wässrige -Lösung ist grün bis schwach blaugrün gefärbt. Durch Zugabe von verdünnter Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion ändert sich die Farbe der Lösung unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ und ist dann blau. Die tropfenweise Zugabe einer Lösung von Dimethylglyoxim in Ethanol führt zur Fällung eines voluminösen, scharlachroten Niederschlags.



1. Vorbereitung



2. Lösen der Analysensubstanz.

3. Nach Zugabe von verdünnter Ammoniaklösung färbt sich die Lösung blau



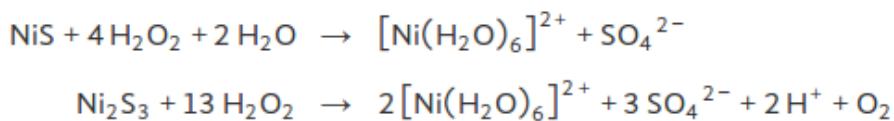
4. Tropfenweise Zugabe einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim



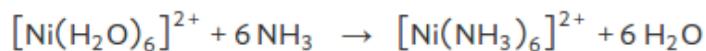
5. Es bildet sich ein voluminöser, scharlachroter Niederschlag von Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

Lösungen von Fe^{3+} und Co^{2+} geben mit Dimethylglyoxim rote bzw. braunrote Färbungen. stört ebenfalls durch Auftreten einer violetten Farbe.

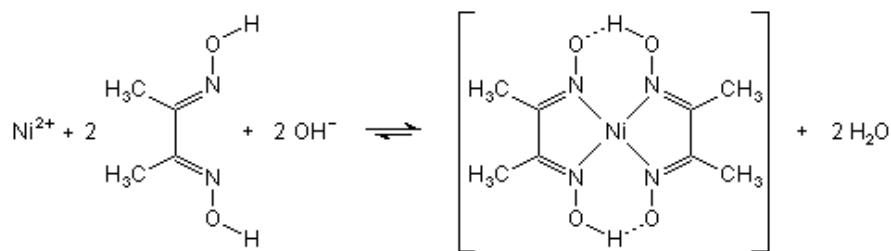
Im ersten Schritt wird das schwarze Nickelsulfid (Gemisch aus NiS und Ni_2S_3) in Essigsäure/ H_2O_2 gelöst.



Der zweite Schritt ist die Bildung des Nickelhexamminkomplexes durch Zugabe von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion.



Der letzte Schritt ist die Bildung von Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) nach Zugabe von Dimethylglyoxim.



Die Fällung von Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) ist sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Bestimmung von Nickel geeignet. Der Nachweis kann auch sehr gut auf der Tüpfelplatte mit jeweils einem Tropfen ammoniakalischer Probelösung und alkoholischer Dimethylglyoximlösung durchgeführt werden.

Hinweis

Störungen können durch größere Mengen starker Oxidationsmittel (Nitrate) auftreten. Ammoniakalische Lösungen von Fe^{3+} und Co^{2+} geben mit Dimethylglyoxim rote bzw. braunrote Färbungen. stört ebenfalls durch Auftreten einer violetten Farbe.

12.3. Nachweis von Mangan

Mangan - Wissenswertes

Systematik:

Mangan steht in der Gruppe 7 (VII. Nebengruppe) des Periodensystems. Mangan kommt in seinen Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen vor, die häufigsten sind +II, +IV, +VI und +VII.

Vorkommen/Synthese:

Mangan ist in der Natur relativ weit verbreitet und kommt vor allem in oxidischen Erzen vor. Die wichtigsten sind Braunstein (Pyrolusit) MnO_2 , Braunit, Mn_2O_3 , und Hausmannit, Mn_3O_4 . Auf dem Meeresboden finden sich große Manganmengen in Form von Manganknollen.

Eigenschaften:

Das reine Metall kann infolge Carbidbildung nicht durch Reduktion seiner Oxide mit Kohle gewonnen werden. Es ist durch Elektrolyse oder auf aluminothermischem Wege (Manganoxid + Al) erhältlich. Mangan(II)-salze (z.B. $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) sind rosa gefärbt.

Verwendung:

Technische Bedeutung haben Eisen-Mangan-Legierungen, die im Hochofen erzeugt werden.

Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang fällt man Mangan in der Ammoniumsulfid-Gruppe als charakteristisch fleischfarbenes Mangan(II)-sulfid, das sich in verdünnter Salzsäure leicht löst.

Nachweis durch Oxidationsschmelze

Der Nachweis als grünes Manganat(VI) durch Oxidationsschmelze kann mit der Analysensubstanz oder mit dem Niederschlag der Ammoniumsulfid-Gruppe durchgeführt werden.

3-5 der Probe werden mit der 5-10fachen Menge eines Gemisches aus Natriumcarbonat und Kaliumnitrat vermischt und auf einer Magnesiarinne im heißesten Teil einer entleuchteten Bunsenbrennerflamme so lange erwärmt, bis die Schmelze nicht mehr gast. Nach dem Erkalten ist der Schmelzkuchen bei Anwesenheit von Mangan in der Analyse grün gefärbt.

Hinweis

Ist die Schmelze schwarz, muss der Versuch mit einer erheblich geringeren Menge an Analysenprobe durchgeführt werden.



1. Vorbereitung

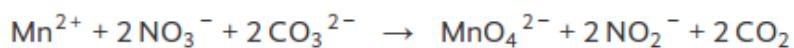


2. 3-5 der Analysenprobe werden mit dem zehnfachen Überschuss einer 1:1 Mischung aus KNO_3 und Na_2CO_3 vermischt und auf eine Magnesiarinne gegeben



3. Das Gemisch wird über der entleuchteten Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr gast.

Das zweiwertige Mangan wird zum Manganat(VI) oxidiert, erkennbar an der Grünfärbung der Schmelze.



Löst man die erkaltete Schmelze in wenig Wasser und fügt einen Tropfen Eisessig hinzu, disproportioniert das Manganat(VI). Die grüne Farbe schlägt in rotviolett um und ein brauner Niederschlag von MnO_2 bildet sich.



Nachweis durch Oxidation zu Permanganat

Eine empfindliche Nachweisreaktion für Mangan ist die Oxidation zu Permanganat, das an seiner intensiven Violettfärbung zu erkennen ist. Als Oxidationsmittel eignet sich PbO_2 in salpetersaurer Lösung.



1. Vorbereitung



2. Die Probe wird in ein Reagenzglas gegeben



3. Zugabe von 1-2 konz. Salpetersäure



4. Man fügt eine Spatelspitze Mn-freies PbO_2 hinzu.

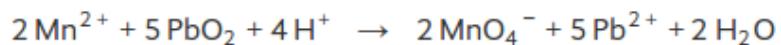


5. Die Mischung wird einige Minuten über dem Bunsenbrenner gekocht.

Die Oxidation von Mn^{2+} mit Bleidioxid in HNO_3 -saurer Lösung ist an der charakteristischen violetten Farbe von Permanganat zu erkennen.



6. Nach dem Absetzen des Bleidioxids ist die Lösung bei Anwesenheit von Mangan rosa bzw. violett



HINWEIS

Störungen können durch Ionen auftreten, die Permanganat reduzieren, wie z.B. Chlorid, Bromid und Iodid. Diese sind zuvor als Silberhalogenid zu fällen und abzutrennen.

In ähnlicher Weise kann anstelle PbO_2 auch $NaOBr$ ($NaOH$ und Bromwasser) in alkalischer Lösung als Oxidationsmittel verwendet werden. Auch Ammoniumperoxodisulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, oxidiert in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Silber-Ionen als Katalysator zweiwertiges Mangan zu Permanganat.

Aufgabensammlung zu Mangan

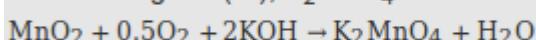
Arbeitsauftrag

Wie wird Kaliumpermanganat technisch hergestellt?

Lösung:

Die technische Darstellung von Permanganat erfolgt in zwei Stufen:

Zuerst wird Braunstein in konzenterter KOH unter Luftpuff erhitzt, es entsteht eine grüne Lösung von Kaliummanganat(VI), K_2MnO_4 .



Die zweite Stufe ist eine elektrische Oxidation (anodische Oxidation) an Nickel- oder Monelmetallelektroden zu Permanganat. $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e^-$

12.4. Nachweis von Zink:

Wissenswertes - Zink

Systematik:

Zink steht in der Gruppe 12 (II. Nebengruppe) des Periodensystems. In seinen Verbindungen nimmt Zink die Oxidationsstufe +II ein.

Vorkommen/Synthese:

Zink kommt in der Natur in sulfidischen und oxidischen Erzen vor. Als bedeutendstes Mineral ist die Zinkblende (Sphalerit, Wurtzit), ZnS, zu nennen, die der wichtigste Ausgangsstoff für die Gewinnung des Metalls ist. Weitere Vorkommen sind Zinkspat (Galmei), ZnCO_3 , sowie das Kieselzinkerz (Hemimorphit), $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften:

Zink ist ein an der Luft beständiges Metall, das sich durch Ausbildung einer festhaftenden Schutzschicht aus Zinkoxid oder basischem Zinkcarbonat passiviert. Zinksalze sind farblos.

Verwendung

Zink wird im Korrosionsschutz als Überzug (Verzinken) verwendet, als Zinkblech z.B. für Dachbedeckungen und in Legierungen (mit Kupfer: Messing). Zinkoxid (Zinkweiß), ZnO , dient als Pigment in der Farbenindustrie ebenso wie ZnS im Gemisch mit BaSO_4 (Lithopone).

Vorkommen im Trennungsgang

Zink fällt in der Ammoniumsulfid-Gruppe als ZnS aus. Zink bildet das einzige weiße Sulfid in der Ammoniumsulfid-Gruppe.

Vorkommen im Trennungsgang

Zink fällt in der Ammoniumsulfid-Gruppe als ZnS aus. Zink bildet das einzige weiße Sulfid in der Ammoniumsulfid-Gruppe.

Nachweis als Rinmanns Grün

Beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Zinklösung fällt weißes Zinksulfid aus.

Glüht man dieses Zinksulfid in einer Magnesiarinne mit einem Tropfen einer 0,1 %-igen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in der Bunsenbrennerflamme, entsteht ein grüner Spinell ZnCo_2O_4 .



1. Vorbereitung



2. Beim Versetzen einer zinkhaltigen Lösung mit Ammoniakwasser fällt weißes Zn(OH)_2 aus.



3. Beim Einleiten von H_2S -Gas wandelt sich der Niederschlag in weißes ZnS um.



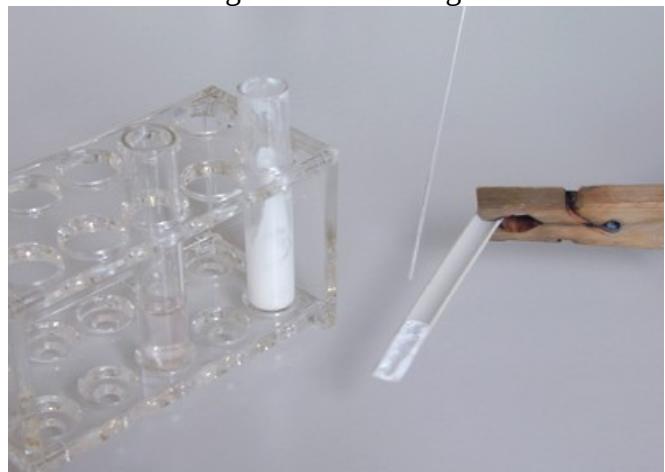
5. Der Niederschlag wird auf eine Magnesiarinne aufgebracht.



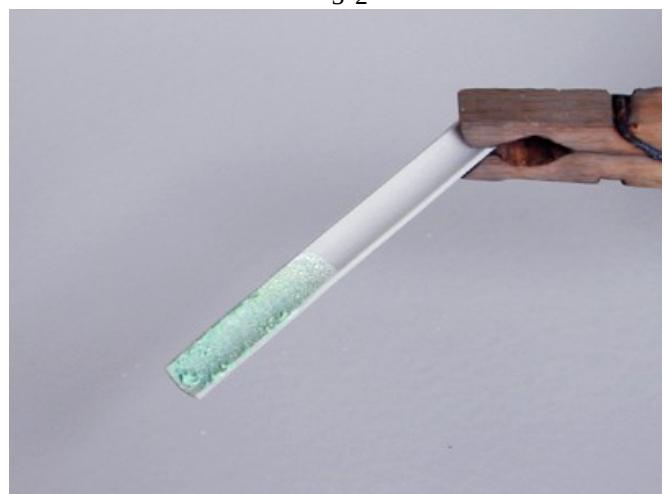
7. Die Mischung wird über der entleuchteten Bunsenbrennerflamme 3-5 Minuten gegläht.



4. Der Niederschlag wird abzentrifugiert.



6. Der getrocknete Niederschlag wird mit einigen Tropfen 0,1 %-iger $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung benetzt



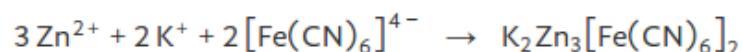
8. Nach dem Erkalten zeigt sich die hellgrüne Farbe des Zink-Cobalt-Spinells.



HINWEIS

Verwendet man zuviel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, entsteht schwarzes Co_3O_4 , das die grüne Farbe überdecken kann.

Zink-Ionen bilden in salzsaurer, acetatgepufferter Lösung mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ([gelbem Blutlaugensalz](#)) einen schmutzigweißen Niederschlag, der sich in konzentrierter HCl oder konzentrierter NaOH wieder löst.



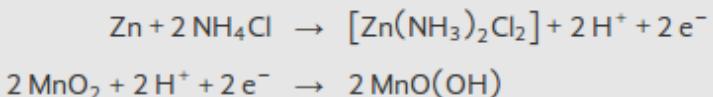
Aufgabensammlung zu Zink

Arbeitsauftrag

Was ist ein Leclanché-Element? Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen.

Lösung:

Das **Leclanché-Element** (Trockenbatterie) ist eine elektrochemische Stromquelle aus der Gruppe der Primärzellen. Sie besteht aus einem Zinkbecher, der als Anode dient und eine feuchte Masse aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid enthält. Die Gegenelektrode besteht aus Graphit, der von Braunstein umgeben ist. Anoden- und Kathodenprozess laufen nach folgenden Gleichungen ab:



1. Gleichung: Anode
2. Gleichung: Kathode

13. Die Ammoniumcarbonat-Gruppe

Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Die **Carbonate** des Magnesiums und Lithiums sind so gut löslich, dass sie nicht mitfallen. Man fällt die Ionen als schwerlösliche Carbonate durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in der Siedehitze. Der erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Essigsäure wieder auf.

Zur weiteren Auftrennung der drei Elemente wird die essigsaure Lösung mit Dichromat versetzt, womit nur Ba^{2+} (langsam) als Chromat-Niederschlag fällt, nicht jedoch Sr^{2+} und Ca^{2+} . Barium kann so von den letzteren beiden abgetrennt werden.

Man teilt das Filtrat I. Den einen Teil versetzt man mit gesättigter **Gips**-Lösung (CaSO_4), dabei fällt Strontium als Sulfat aus und verursacht – je nach Verdünnung – eine weiße Trübung oder einen weißen Niederschlag. Aus dem zweiten Teil des Filtrats werden zunächst die Sulfate gefällt. Es bleiben dabei jedoch genügend Ca^{2+} -Ionen in der Lösung, so dass diese selektiv aus neutraler bis leicht alkalischer Lösung als Oxalat gefällt werden können.

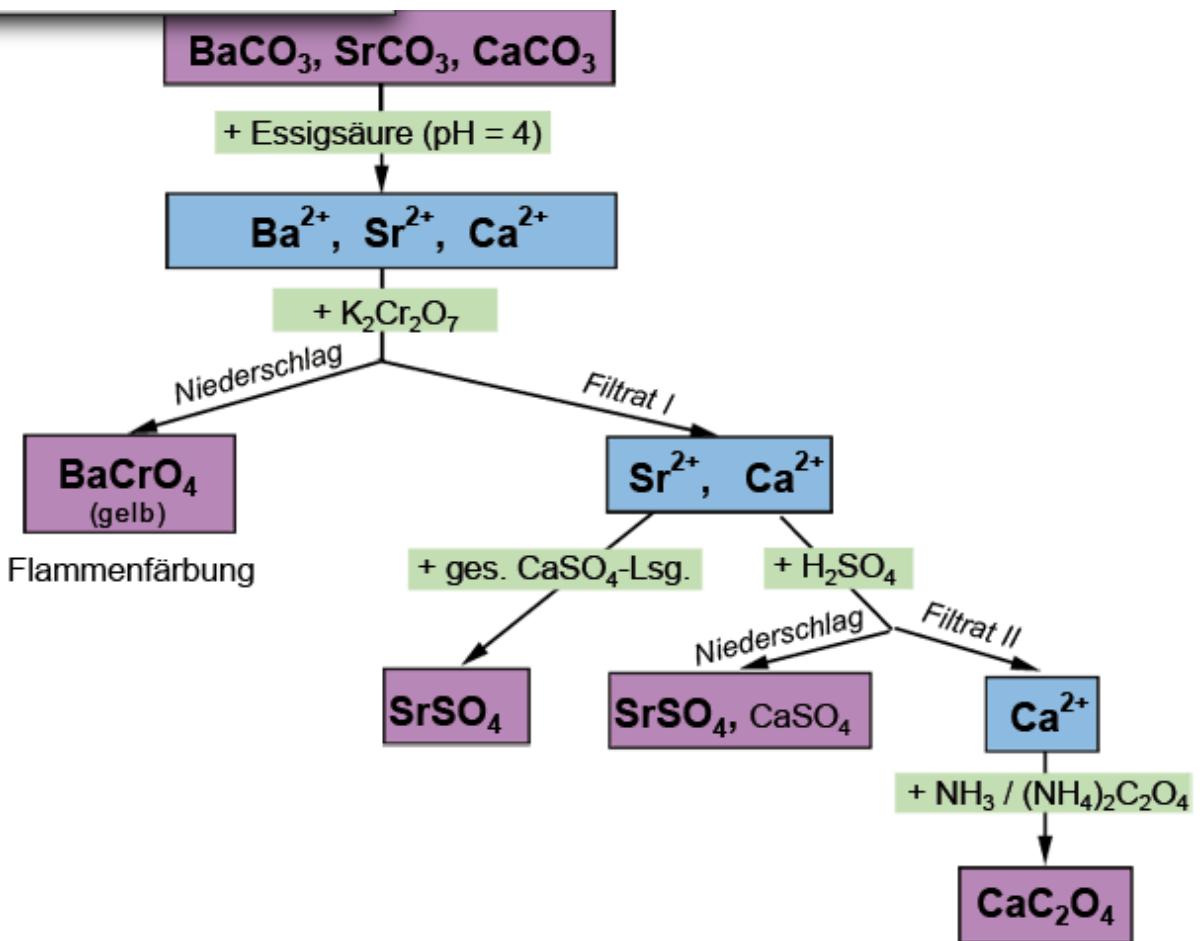


Abb.1 | Trennungsgang der Ammoniumcarbonat-Gruppe

Tab.1 | Einzelnachweise für die Ammoniumcarbonat-Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Ba ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> spektralanalytisch (grüne Linien bei 524,2 und 513,9 nm) Fällung als weißes BaSO₄ Fällung als gelbes BaCrO₄
Sr ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> spektralanalytisch (mehrere rote Linien bei 650-600 nm) Fällung als weißes SrSO₄ Fällung als gelbes SrCrO₄
Ca ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> spektralanalytisch (rote Linie bei 622,0 nm, grüne Linie bei 553,3 nm) Fällung als weißes CaC₂O₄

13.1. Nachweis von Barium

Barium - Wissenswertes

Systematik:

Barium ist ein weniger häufiges Element und steht in der Gruppe 2 (II. Hauptgruppe) des Periodensystems.

Vorkommen/Synthese:

Barium kommt in der Natur als Baryt (Schwerspat), BaSO₄, und Witherit, BaCO₃, vor. Die Darstellung des Metalls erfolgt durch Reduktion von Bariumoxid mit Aluminium oder Silicium bei 1200 im Vakuum.

Eigenschaften:

Barium zeigt eine fahlgrüne Flammenfärbung (mehrere grüne Linien, von denen die bei 524,2 und 513,9 besonders charakteristisch sind).

Verwendung:

Das Metall selbst hat keine große technische Bedeutung, wichtiger sind seine Verbindungen. Bariumsulfat zum Beispiel dient als Füllstoff für Papier, als Röntgenkontrastmittel, als Weißpigment für Farben und Kunststoffe, besonders im Gemisch mit Zinksulfid (Lithopone). In Wasser oder in der verdünnten Salzsäure des Magens lösliche Bariumsalze sind sehr giftig. (Tödliche Menge: 0,5 - 0,8 BaCl₂).

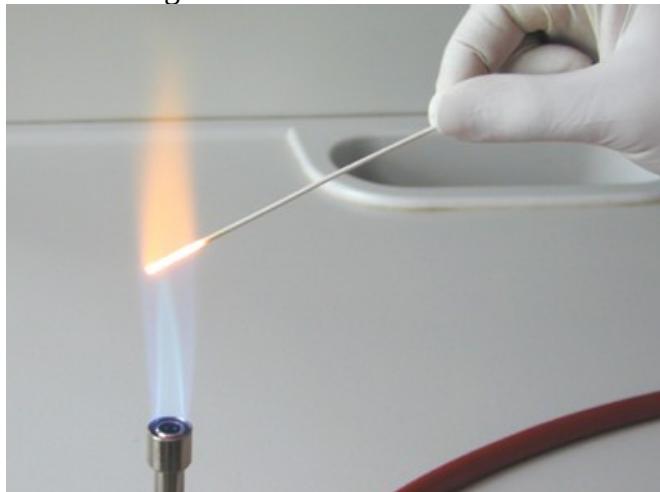
Spektroskopischer Nachweis

Barium-Ionen werden in der Ammoniumcarbonat-Gruppe des Trennungsganges neben Calcium und Strontium als gefällt.

Barium zeigt eine fahlgrüne Flammenfärbung (mehrere grüne Linien, von denen die bei 524,2 und 513,9 besonders charakteristisch sind).



1. Vorbereitung



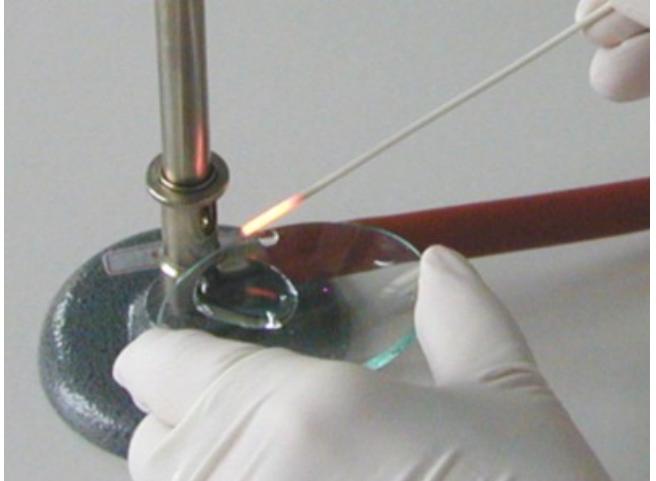
3. Ein fabrikneues Magnesiastäbchen wird in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme geglüht bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt.



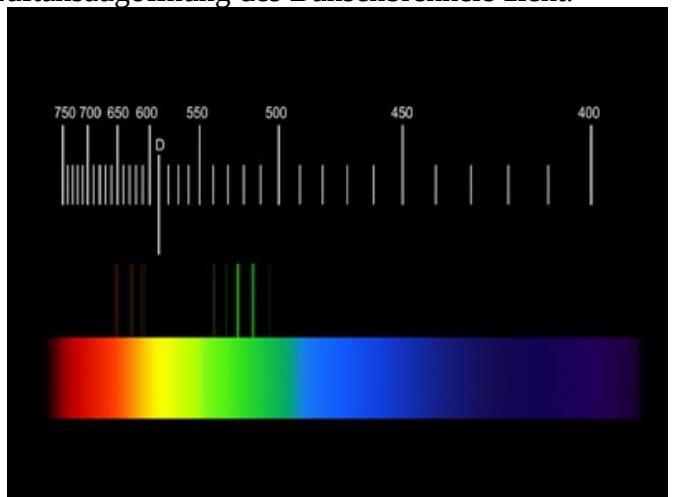
5. Es zeigt sich eine charakteristische grün - hellgrüne Flammenfärbung.



2. Die Probe wird in einigen Tropfen verd. Salzsäure gelöst.



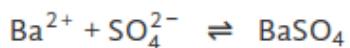
4. Mit dem glühenden Magnesiastäbchen wird die Probelösung verdampft, so dass der Dampf in die Luftansaugöffnung des Bunsenbrenners zieht.



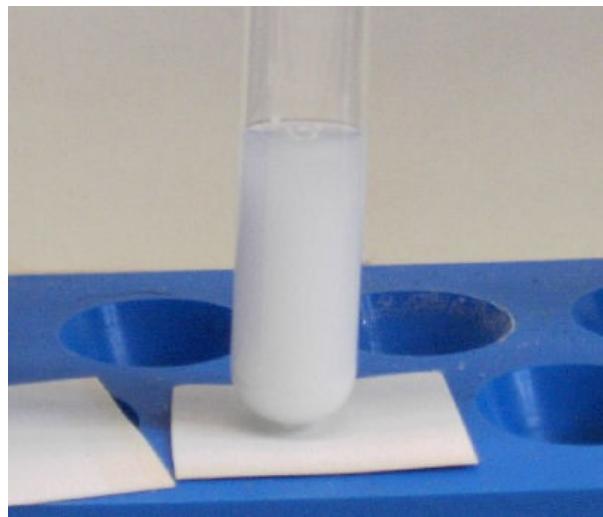
6. Im Spektroskop beobachtet man eine Reihe grüner Linien von denen die bei 524,2 und 513,9 besonders charakteristisch sind.

Fällung als Sulfat

Barium bildet ein schwerlösliches Sulfat, welches sich auch nicht in Säure wieder auflöst. Auch Strontium und Calcium bilden schwerlösliche Sulfate, jedoch besitzt Bariumssulfat das kleinste Löslichkeitsprodukt der drei Sulfatsalze. Folglich kann aus einer gesättigten SrSO_4 -Lösung mit Barium-Ionen weiteres BaSO_4 ausfallen, erkennbar an einer Trübung der Reaktionslösung.



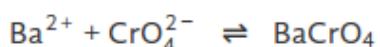
1. Vorbereitung



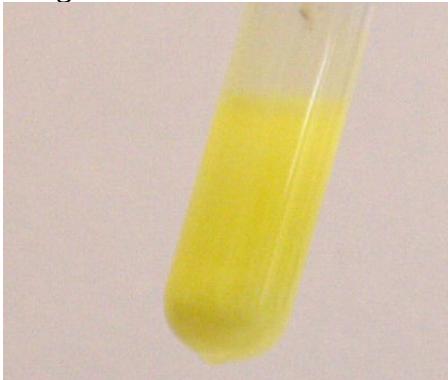
2. Bariumchloridlösung mit etwas Wasser verdünnen und mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.

Fällung mit Dichromat

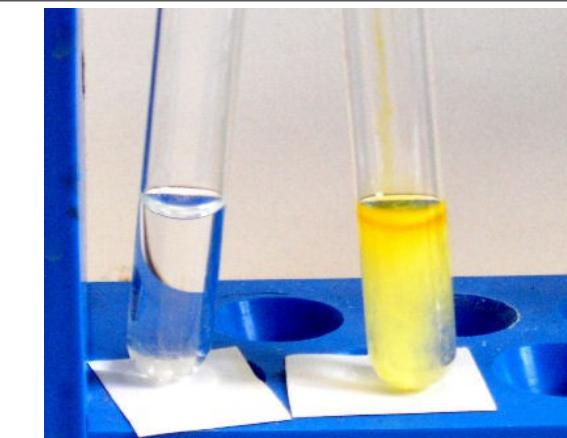
Barium bildet mit Chromationen einen schwerlöslichen gelben Niederschlag. Die pH-Abhängigkeit dieser Fällung dieser Fällung erlaubt es, Strontium von Barium abzutrennen.



1. Vorbereitung



3. Gelber Niederschlag.



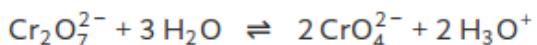
2. 2. Schritt
Bariumchloridlösung mit etwas Wasser verdünnen, 5 Tropfen Essigsäure zugeben und mit 2 Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus



HINWEIS

Während Barium bei einem pH-Wert von 3 (essigsaurer Lösung) quantitativ als Chromat ausfällt, geben Strontium und Calcium keinen Niederschlag.

Dies kann aus einer Betrachtung der Löslichkeitsprodukte und der Gleichgewichtskonstanten für das **Chromat-Dichromat-Gleichgewicht** abgeleitet werden.



$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Man erkennt, dass die Chromat-Konzentration um so höher wird, je höher der pH-Wert der Lösung ist. Anders ausgedrückt, über den pH-Wert lässt sich die Konzentration der Chromat-Ionen einstellen.

Für Stontium- bzw. Bariumchromat gelten folgende Löslichkeitsprodukte:

$$L(\text{SrCrO}_4) = 10^{-4,44} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$L(\text{BaCrO}_4) = 10^{-9,7} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Rechnerische Herleitung

In einer essigsaurer Lösung ist $\text{pH} = 3$, damit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Die eingesetzte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Konzentration sei $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Damit lässt sich nun die CrO_4^{2-} -Konzentration berechnen.

Da aus einem Mol (Molekül) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zwei Mole (Moleküle) CrO_4^{2-} entstehen, muss die aktuelle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Konzentration in obigem Quotienten angesetzt werden als:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l} - 1/2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Für das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht gilt:

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [10^{-3}]^2}{[0,1 - 1/2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]]} = 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Einsetzen von (1) in (2) ergibt:

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [10^{-3}]^2}{0,1 - 1/2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]} = 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Daraus folgt für die CrO_4^{2-} -Konzentration:

$$= [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 10^{-7} \left(0,1 - 1/2 [\text{CrO}_4^{2-}] \right)$$

$$= [\text{CrO}_4^{2-}]^2 + 10^{-7} \cdot 1/2 [\text{CrO}_4^{2-}] - 10^{-8} = 0$$

Lösung einer quadratischen Gleichung der allgemeinen Form $x^2 + ax + b = 0$ nach

$$x_{1/2} = -\frac{1}{2}a \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}$$

("Minus" des \pm -Zeichens entfällt, da keine negativen Konzentrationen möglich sind.)

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = -1/4 \cdot 10^{-7} + \sqrt{1/16 \cdot 10^{-14} + 10^{-8}} \approx -1/4 \cdot 10^{-7} + 10^{-4} \approx 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ausgehend von dieser Chromat-Ionenkonzentration braucht man zur Fällung von BaCrO_4 bzw. SrCrO_4 , um das Löslichkeitsprodukt gerade zu überschreiten, folgende Ba^{2+} oder Sr^{2+} -Konzentration:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{L}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-4}} = 10^{-5,7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{L}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-4,4}}{10^{-4}} = 10^{-0,4} \text{ mol/l}$$

Aus der rechnerischen Herleitung ist ersichtlich, dass praktisch nur für Ba^{2+} das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, nicht hingegen für Sr^{2+} . Oder anders ausgedrückt: Die zur Fällung von SrCrO_4 notwendige Sr^{2+} -Konzentration ist viel zu hoch, als dass unter obigen Bedingungen ein Niederschlag entsteht.

Bei $\text{pH} = 3$ und einer 0,1 molaren $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung wird lediglich eine CrO_4^{2-} -Konzentration erreicht, die zur Fällung von Ba^{2+} ausreicht.

Unter veränderten Bedingungen – bei höheren Konzentrationen neutral bzw. basisch – lässt sich SrCrO_4 jedoch fällen und kann dann anhand seiner charakteristischen Kristallform (besenartige Kristallbüschel) identifiziert werden.

13.2. Nachweis von Strontium

Wissenswertes - Strontium

Systematik:

Strontium steht in der Gruppe 2 (II. Hauptgruppe) des Periodensystems und gehört zu den weniger häufigen Elementen.

Vorkommen/Synthese:

Die wichtigsten Minerale sind Cölestin, SrSO_4 , und Strontianit, SrCO_3 . Die Darstellung des Metalls erfolgt nach dem aluminothermischen Verfahren oder durch Schmelzflusselektrolyse von Strontiumchlorid.

Eigenschaften:

Strontiumsalze sind den entsprechenden Calciumsalzen sehr ähnlich. Strontium zeigt eine karminrote Flammenfärbung (mehrere rote Linien bei 600-650 und eine blaue Linie bei 460,7, die häufig schwer zu erkennen ist).

Verwendung:

Strontiumsalze werden für prächtig rotbrennende Feuerwerkskörper verwendet. Das radioaktive Isotop ^{90}Sr entsteht bei der Urankernspaltung, ist sehr langlebig und wird an Stelle von Ca in die Knochen

eingebaut, wo es eine gefährliche Strahlenquelle darstellt.

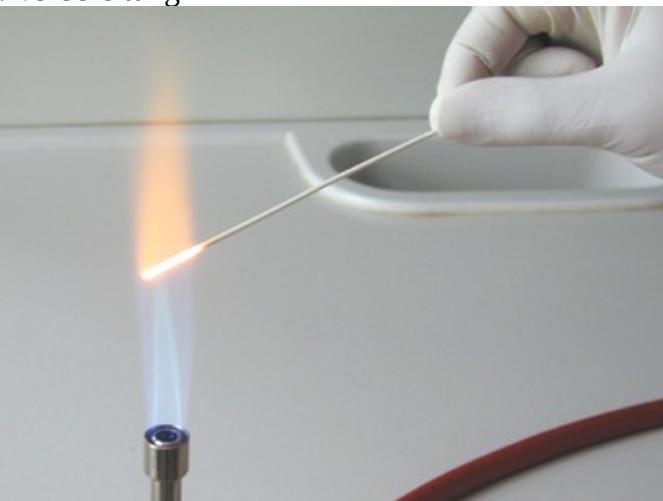
Spektroskopischer Nachweis

Strontium-Ionen werden in der [Ammoniumcarbonat-Gruppe](#) des Trennungsganges neben Calcium und Barium als SrCO_3 gefällt. Unterschiede in der Löslichkeit der Erdalkalisulfate werden für die Trennung der drei Metalle ausgenutzt.

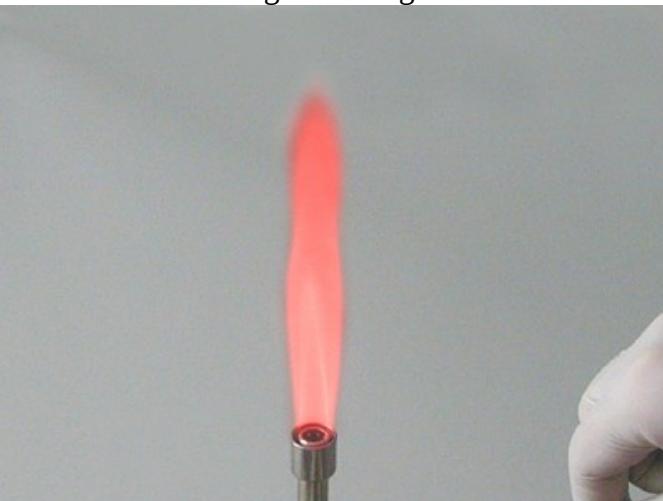
Die karminrote Flammenfärbung von Strontiumsalzen ist sehr charakteristisch.



1. Vorbereitung



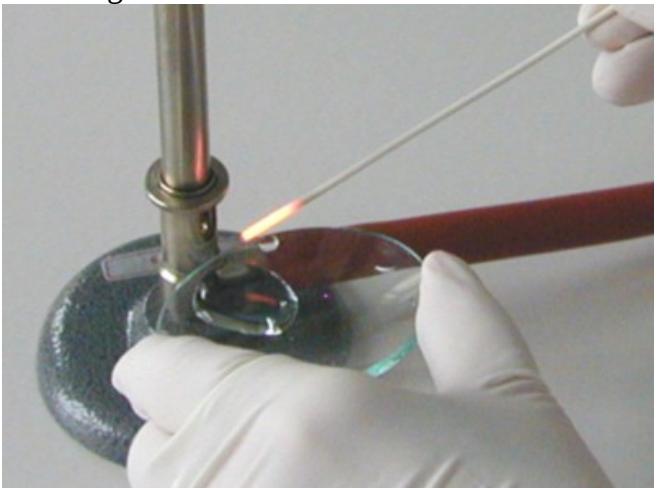
3. Ein fabrikneues Magnesiastäbchen wird in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme geglüht, bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt



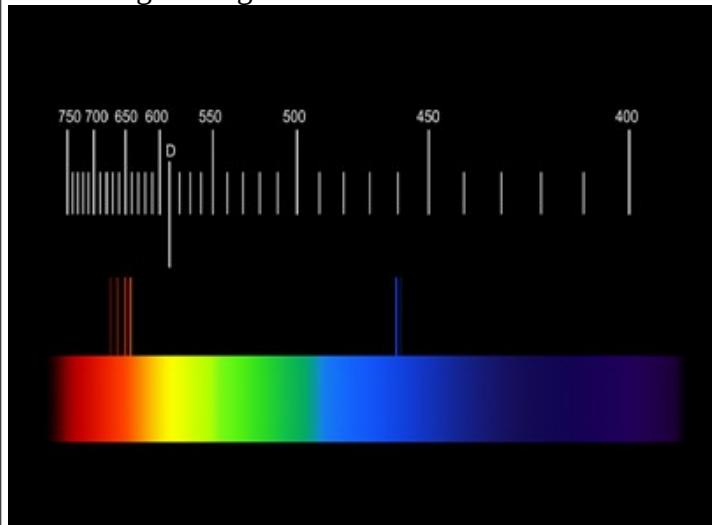
5. Es zeigt sich eine intensiv rote Flammenfärbung.



2. Die Probe wird in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst.



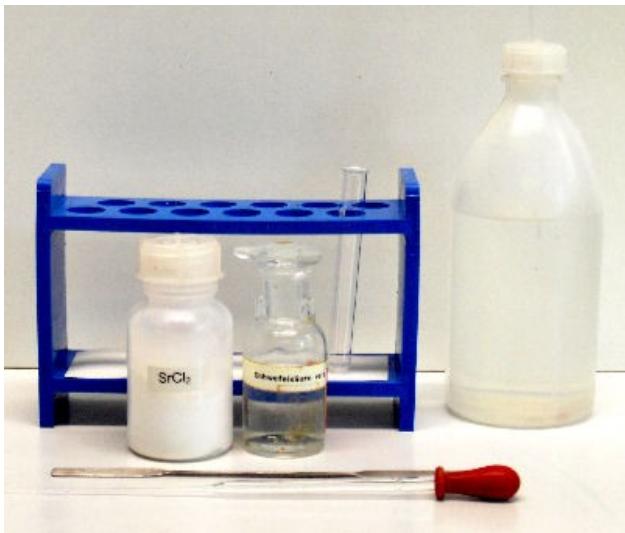
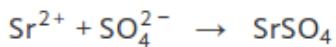
4. Mit dem glühenden Magnesiastäbchen wird die Probelösung verdampft, so dass der Dampf in die Luftansaugöffnung des Bunsenbrenners zieht.



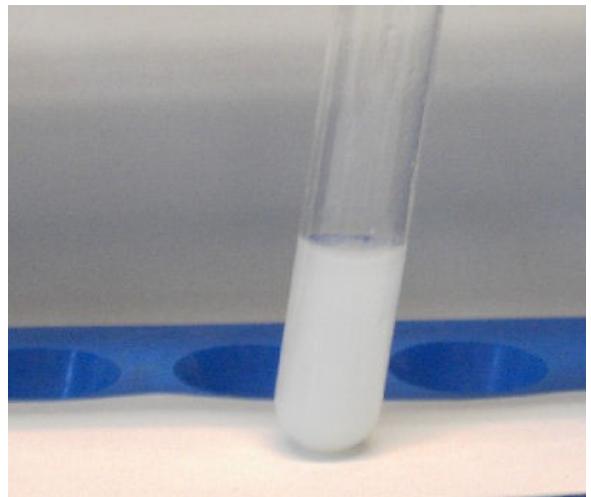
Im Spektroskop beobachtet man mehrere rote Linien bei 650 nm, eine weitere blaue Linie bei 460,7 nm ist meist nur schwer zu erkennen.

Fällung als Sulfat

Strontium bildet ein schwerlösliches Sulfat, welches sich auch nicht in Säure wieder auflöst. Auch Barium und Calcium bilden schwerlösliche Sulfate. Während Bariumsulfat schwerer löslich ist als das Strontiumsalz, ist das Löslichkeitsprodukt des Calciumsulfats deutlich größer. Folglich kann aus einer gesättigten CaSO_4 -Lösung mit Strontiumionen SrSO_4 ausfallen, erkennbar an einer Trübung der Reaktionslösung. Dies ist charakteristisch für Strontium, wenn Barium vorher abgetrennt worden ist.



1. Vorbereitung



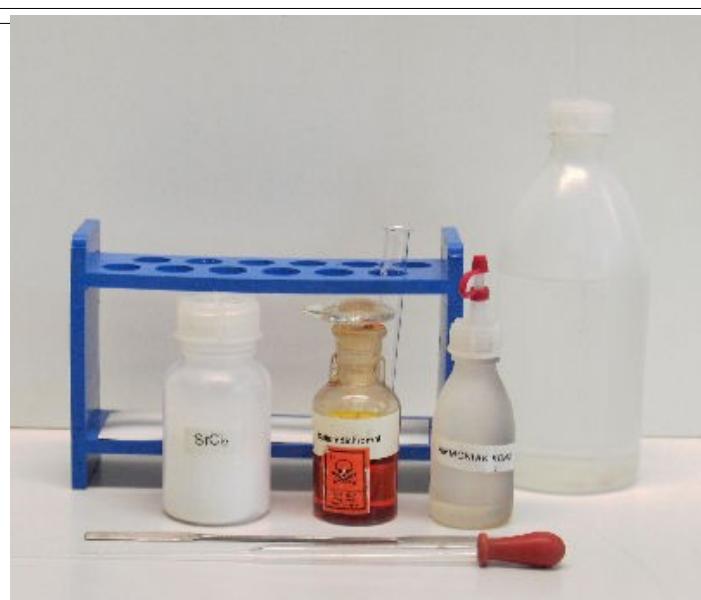
2. Strontiumchlorid in etwas Wasser lösen und mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.

Fällung als Chromat

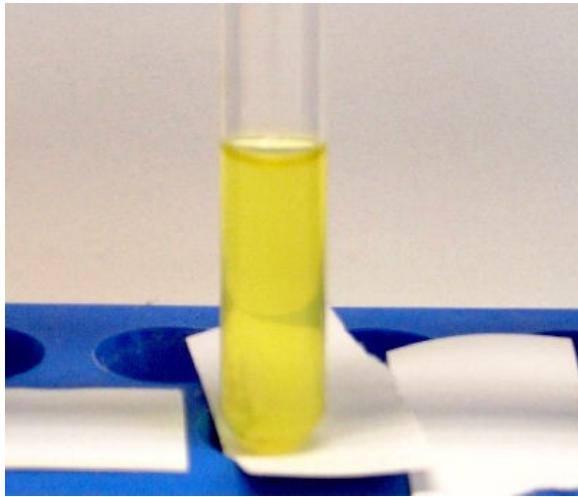
Im Gegensatz zu Barium fällt SrCrO_4 erst aus alkalischer Lösung ($\text{pH} > 7$). Der Grund für diese pH-Abhängigkeit ist in dem **Chromat-Dichromat-Gleichgewicht** begründet (siehe Barium). In neutraler Lösung liegt dieses Chromat-Gleichgewicht bereits vollständig auf der Chromat-Seite, wodurch die Chromat-Konzentration groß genug wird, als dass das Löslichkeitsprodukt ($L = 10^{-4,4} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) überschritten wird. Oft ist jedoch nur eine Trübung erkennbar, insbesondere wenn die Lösungen nicht sehr konzentriert sind.



In Essigsäure ist das SrCrO_4 wieder löslich.



1. Vorbereitung



2. Strontiumchlorid in etwas Wasser lösen und mit 2 Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzen. Die Lösung ist gelb, es fällt noch kein Niederschlag aus

3. Nach Zugabe von einigen Tropfen Natronlauge wird die Lösung trübe

Rechnerische Herleitung:

In einer neutralen Lösung ist $\text{pH} = 7$, damit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Die eingesetzte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Konzentration sei $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Damit lässt sich nun die CrO_4^{2-} -Konzentration berechnen.

Da aus einem Mol (Molekül) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zwei Mole (Moleküle) CrO_4^{2-} entstehen, muss die aktuelle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Konzentration in obigem Quotienten angesetzt werden als:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l} - 1/2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Für das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht gilt:

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Einsetzen von (1) in (2) ergibt:

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [10^{-7}]^2}{0,1 - 1/2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]} = 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Daraus folgt für die CrO_4^{2-} -Konzentration:

$$= [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 10(0,1 - 1/2[\text{CrO}_4^{2-}])$$

$$= [\text{CrO}_4^{2-}]^2 + 5[\text{CrO}_4^{2-}] - 1 = 0$$

Lösung einer quadratischen Gleichung der allgemeinen Form $x^2 + ax + b = 0$ nach

$$x_{1/2} = -\frac{1}{2}a \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}$$

("Minus" des \pm -Zeichens entfällt, da keine negativen Konzentrationen möglich sind.)

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = -2,5 + \sqrt{2,5^2 + 1} = 0,1925 \text{ mol/l}$$

Dieser Konzentrationswert liegt sehr nahe der maximalen Konzentration von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, das Gleichgewicht liegt also fast vollständig auf der Chromat-Seite.

Das Löslichkeitsprodukt von SrCrO_4 wird überschritten bei folgender Sr^{2+} -Konzentration:

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{L}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-4,4}}{0,1925} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

13.3. Nachweis von Calcium Calcium – Wissenswertes

Systematik:

Calcium steht in der Gruppe 2 (II. Hauptgruppe) des Periodensystems und ist das fünfhäufigste Element.
Vorkommen/Synthese:

Calcium kommt in der Natur in Form von Carbonat (Kalkstein, Marmor, Kreide, CaCO_3 ; Dolomit, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), Sulfat (Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; Anhydrit, CaSO_4), Fluorid (Flussspat, CaF_2) und Phosphat (Apatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$) vor. Hydroxylapatit $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ ist ein wesentlicher Bestandteil der Knochensubstanz. Metallisches Calcium wird durch Reduktion von Calciumoxid mit Aluminium bei 1200 und Abdampfen im Vakuum gewonnen.

Eigenschaften:

Calciumsulfat (Gips) ist in Wasser leichter löslich als SrSO_4 und BaSO_4 . Calciumoxalat, CaC_2O_4 , ist schwerlöslich und kann zur quantitativen Bestimmung von Calcium dienen.

Verwendung:

Calcium dient als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen wie Cr, U, Th und Lanthanoiden sowie zur Gasreinigung (Entfernen von Stickstoff z.B. aus Argon). Von großer Bedeutung sind gebrannter Kalk, CaO , und gelöschter Kalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, als Bestandteile von Mörteln. Kalk ist sehr preiswert und findet demzufolge als Base vielfach Verwendung (siehe Der Kalkkreislauf).

Nachweis von Calcium

Calcium verhält sich chemisch ähnlich dem Strontium und Barium, die Löslichkeiten des Sulfats und des

Chromates sind jedoch deutlich höher.

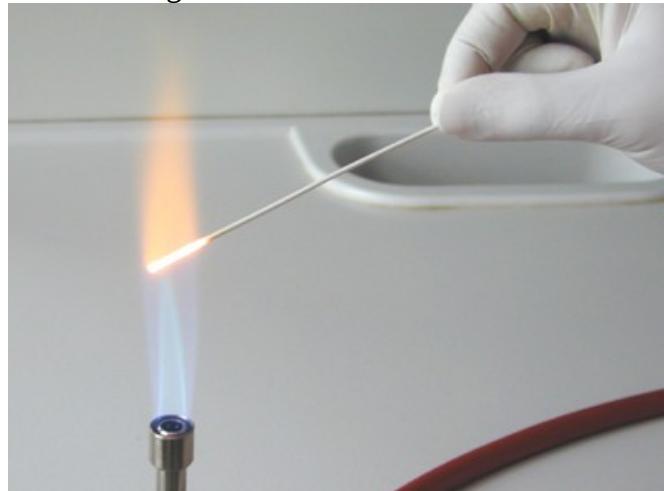
Spektroskopischer Nachweis

Calcium-Ionen werden in der [Ammoniumcarbonat-Gruppe](#) des Trennungsganges neben Strontium und Barium als CaCO_3 gefällt.

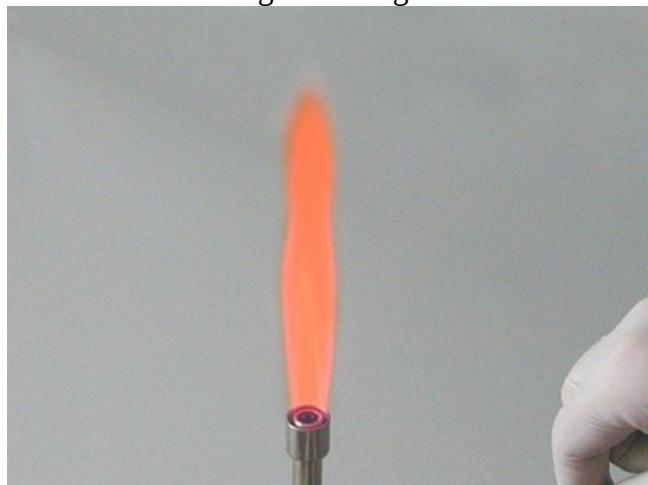
Calcium zeigt eine ziegelrote Flammenfärbung (rote Linie bei 622,0 und grüne Linie bei 553,3).



1. Vorbereitung



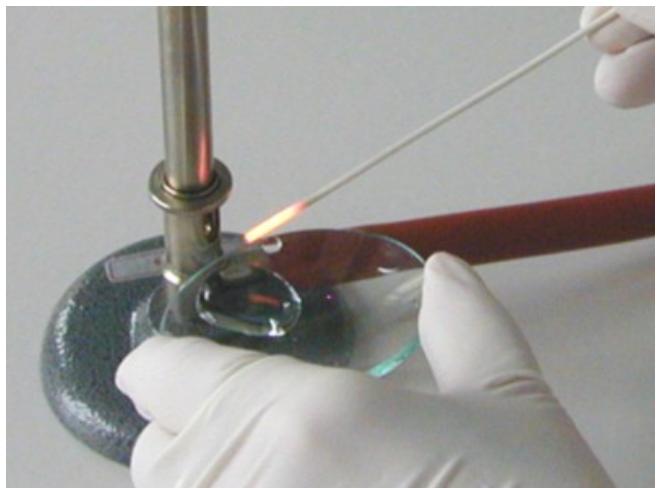
3. Ein fabrikneues Magnesiastäbchen wird in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme geglüht bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt.



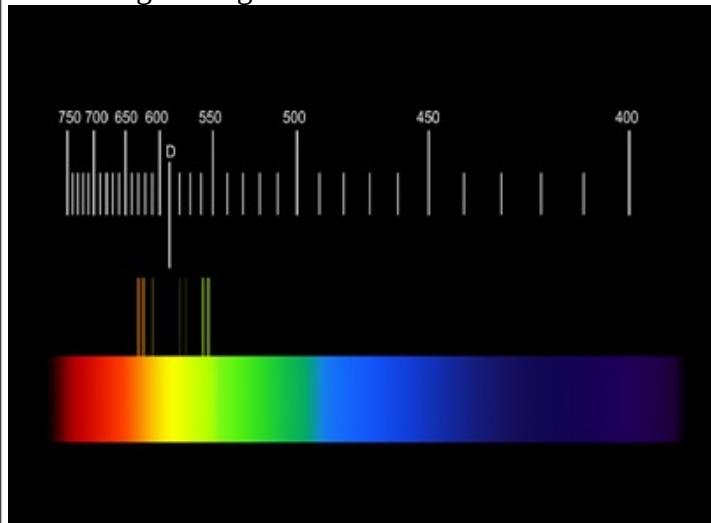
5. Es zeigt sich eine charakteristische ziegelrote Flammenfärbung.



2. Die Probe wird in einigen Tropfen verd. Salzsäure gelöst



4. Mit dem glühenden Magnesiastäbchen wird die Probelösung verdampft, so dass der Dampf in die Luftansaugöffnung des Bunsenbrenners zieht

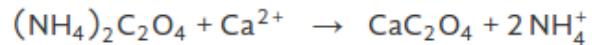


6. Im Spektroskop beobachtet man rote Linien bei 622,0 nm und grüne Linien bei 553,3 nm. Beide Bereiche sind leicht zu erkennen, weil sie ungefähr

gleich weit von der Natriumlinie entfernt sind.

Fällung als Calciumoxalat

Chemisch kann Calcium als Oxalat nachgewiesen werden. Aus neutraler Lösung fällt mit Ammoniumoxalat weißes Calciumoxalat aus.



Die Oxalate sind in HNO_3 und anderen starken Säuren löslich. Auch Barium und Strontium bilden derartige schwerlösliche Oxalate.

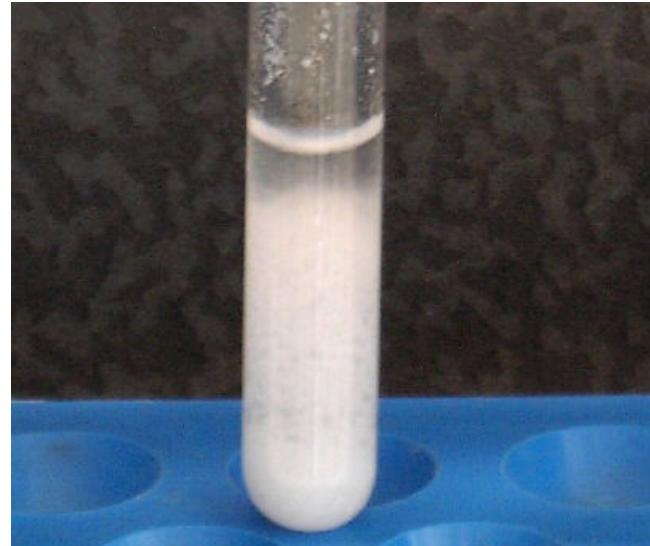
Um Calcium neben diesen beiden Ionen nachweisen zu können, nutzt man aus, dass nur für Calcium das Oxalat schwerer löslich ist als das entsprechende Sulfat. Das heißt, man fällt zunächst durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die jeweiligen Sulfate CaSO_4 , SrSO_4 und BaSO_4 vollständig aus. Anschließend filtriert man die Niederschläge ab, bringt den pH-Wert des Filtrats durch Zugabe von Ammoniak in den neutralen Bereich und prüft mit Ammoniumoxalat auf Calcium, das weiß ausfällt.



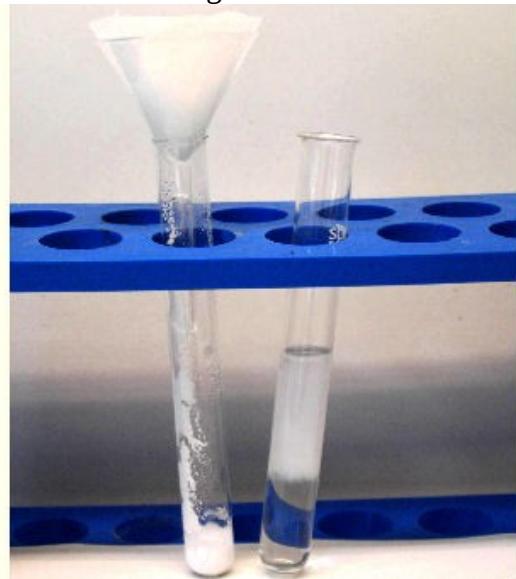
1. Vorbereitung



Der Niederschlag wird abfiltriert.



2. Calciumchlorid in etwas Wasser lösen und mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.



4. Zu dem Filtrat gibt man einige Tropfen Ammoniumoxalat-Lösung und eventuell etwas Ammoniak, falls die Lösung zu sauer ist. Es fällt ein weißer Niederschlag aus.

14. Lösliche Gruppe

Lösliche Gruppe

Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺

In der löslichen Gruppe verbleiben Mg²⁺ und die Alkali-Ionen Na⁺, K⁺ und Li⁺. Diese müssen nicht voneinander getrennt werden, sondern können nebeneinander nachgewiesen werden.

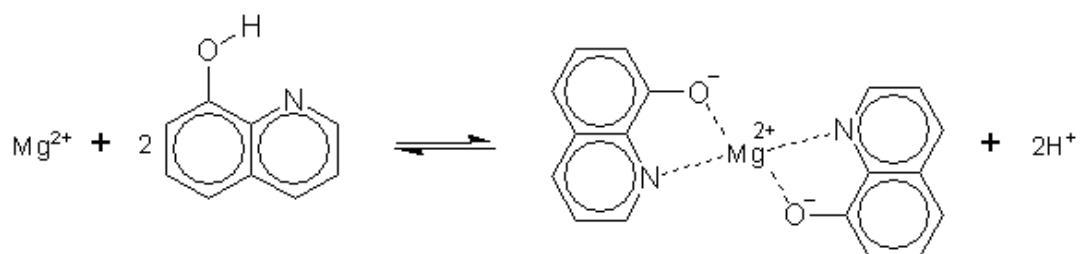
Tab.1 | Einzelnachweise für die lösliche Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Mg ²⁺	<ul style="list-style-type: none">• Fällung mit Hydroxychinolin• Fällung als weißes Magnesiumammoniumphosphat
Na ⁺	<ul style="list-style-type: none">• spektralanalytisch (gelbe Doppellinie bei 589 nm)• Fällung als weißes Na[Sb(OH)₆]⁻
K ⁺	<ul style="list-style-type: none">• spektralanalytisch (rote Linie bei 768,2 nm und violette Linie bei 404,4 nm)
Li ⁺	<ul style="list-style-type: none">• spektralanalytisch (rote Linie bei 670,8 nm und gelb-orange Linie bei 610,3 nm)

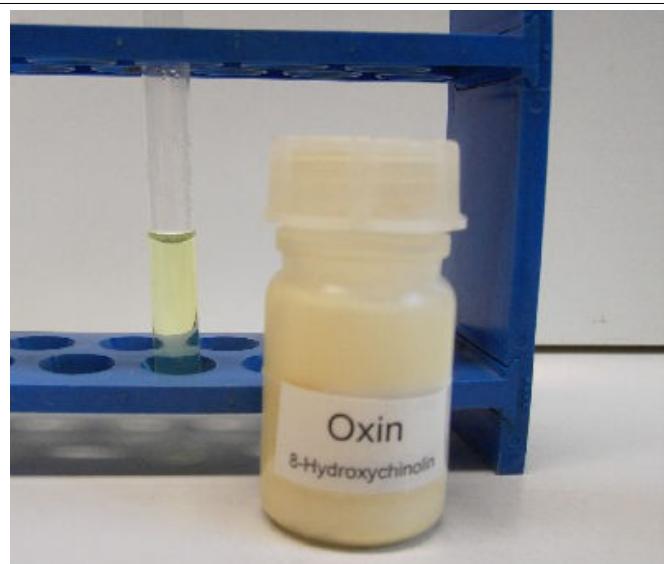
14.1. Nachweis von Magnesium

Nachweis mit Hydroxychinolin (Oxin)

Magnesium und die **Alkalimetalle**, sowie das Ammoniumionen finden sich im Filtrat der Ammoniumcarbonat-Gruppe. Das Magnesium lässt sich von den übrigen Ionen auf verschiedene Weise abtrennen, z.B. durch Fällung aus nicht allzu saurer Lösung mit 8-Hydroxychinolin (Oxin):



1. Vorbereitung



2. Eine Spatel spitze Oxin in Wasser lösen und 2 Tropfen verdünnten Ammoniak zugeben

3. Die -Probelösung hinzugeben. Es fällt ein gelber Niederschlag aus



HINWEIS

Die Lösung darf weder zu sauer (Zurückdrängung der Dissoziation des Oxins), noch zu alkalisch sein (Fällung von $Mg(OH)_2$). Es empfiehlt sich daher eine [Pufferung](#) mit NH_3/NH_4Cl .

Da fast alle Schwermetalle mit Oxin ebenfalls schwerlösliche Verbindungen bilden, ist diese Reaktion nur im Trennungsgang spezifisch.

Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6 H_2O$

Magnesium-Ionen werden im Trennungsgang der Kationen im Zentrifugat der $(NH_4)_2CO_3$ -Gruppe nachgewiesen.

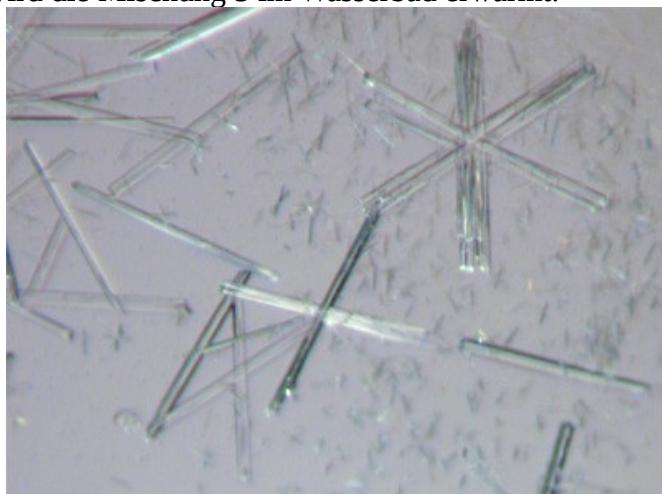
Aus der mit Ammoniak und Ammoniumchlorid auf pH 8-9 gepufferten magnesiumhaltigen Lösung fällt mit Diammoniumhydrogenphosphat ein weißer Niederschlag aus, der bereits in schwachen Säuren leicht löslich ist.



1. Vorbereitung



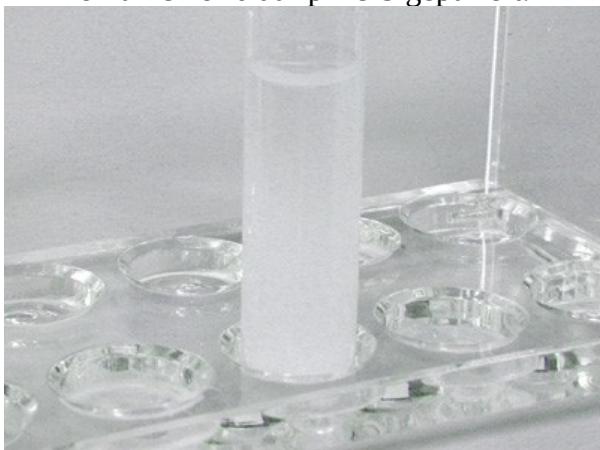
3. Nach Hinzufügen einer Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ wird die Mischung 5 im Wasserbad erwärmt.



Betrachten der typischen, sargdeckelförmigen



2. Die zu untersuchende Lösung wird mit Ammoniak und Ammoniumchlorid auf pH 8-9 gepuffert.

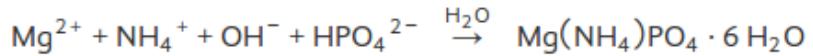


Bildung eines weißen Niederschlages von $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6 H_2O$

Bildung eines weißen Niederschlages von $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6 H_2O$

Kristalle, die häufig X-förmig verwachsen, unter dem Mikroskop.

Magnesiumionen fallen aus einer ammoniakalischen Diammoniumhydrogenphosphatlösung als weißes $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus. Die Kristalle haben bei langsamer Kristallisation aus verdünnten Lösungen eine charakteristische, sargdeckelförmige Gestalt und sind häufig X-förmig verwachsen.



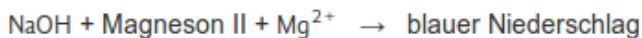
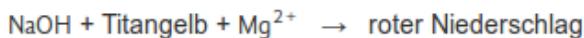
HINWEIS

Für diese Nachweisreaktion darf die Analysenlösung nur noch die Alkalikationen außer Li^+ enthalten, da sowohl die Erdalkaliionen als auch viele Schwermetallionen Fällungen mit Phosphat geben.

Magnesiumsalze geben keine Flammenfärbung.

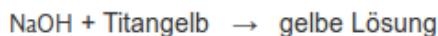
Nachweis als organischer Farblack

Sehr empfindliche Mg-Nachweise beruhen auf der Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Farblacken mit Titangelb (Entstehung eines roten Niederschlages) oder Magneson (Entstehung eines blauen Niederschlages) in alkalischer Lösung.



Eine Blindprobe ist auf jeden Fall durchzuführen, da ältere Titangelb-Lösungen bereits mit NaOH einen Niederschlag geben.

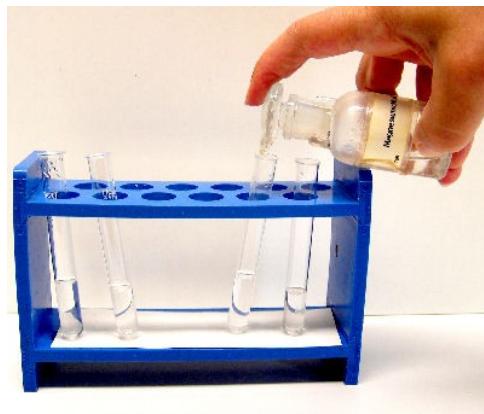
KONTROLLVERSUCH:



1. Vorbereitung



3. In Reagenzglas 1 und 2 gibt man je zwei Tropfen Titangelb-Lösung und einige Tropfen Natronlauge. Im



2. Die Mg^{2+} -Probelösung in zwei der vier Reagenzgläser geben (1. und 3. von links).



In Reagenzglas 3 und 4 zehn Tropfen Magneson-Lösung und einige Tropfen Natronlauge geben. Im

ersten Reagenzglas fällt ein roter Niederschlag aus, während die Lösung im zweiten Reagenzglas (Blindprobe) gelborange ist.

dritten Reagenzglas fällt ein hellblauer Niederschlag aus, während die Lösung im zweiten Reagenzglas (Blindprobe) violett bleibt.

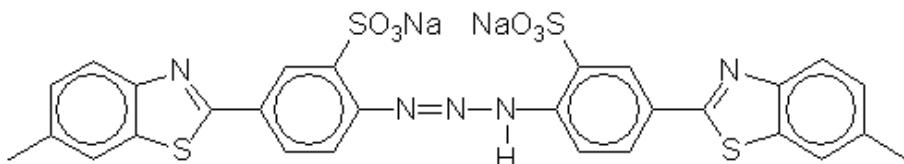


Abb.2 | Titangelb

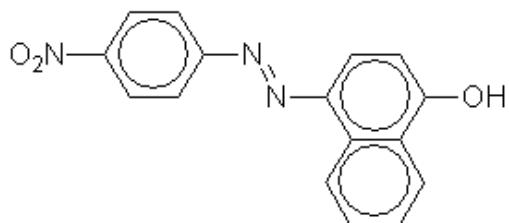


Abb.3 | Magneson II



STÖRUNGEN

Viele Schwermetallionen stören diese Farblackbildung. Bei Magneson stören auch Al^{3+} und Ca^{2+} . Deshalb sind diese Farblack-Nachweise nur im Trennungsgang anwendbar.

14.2. Nachweis von Natrium

Spektroskopischer Nachweis

In Wasser sind fast alle Natriumsalze leicht löslich. Im Trennungsgang wird es deshalb nicht gefällt und befindet sich in der [löslichen Gruppe](#).

Natrium-Ionen färben die entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners intensiv gelb. Im Spektroskop erscheint die Na-Linie bei 589 als Doppellinie. Diese Flammenfärbung wird bereits von geringsten Natriummengen verursacht und muss deshalb mindestens eine Minute anhalten, wenn Na^+ als gefunden gelten soll.

Hinweis

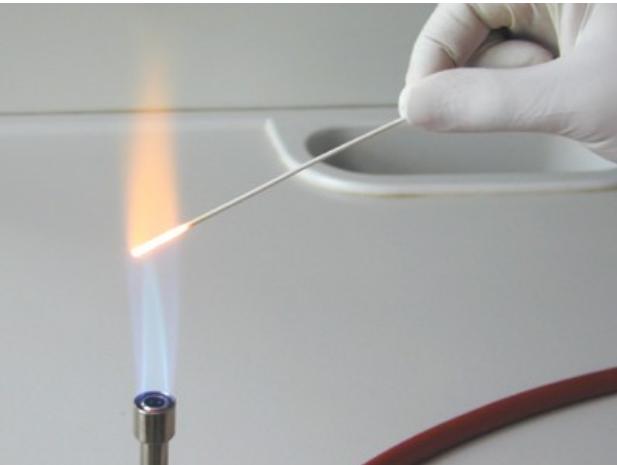
Natrium ist ubiquitär, das bedeutet, es ist in Spuren überall zu finden. Die Flammenfärbung ist nur dann ein sicherer Nachweis, wenn alle Geräte und Reagenzien vorher auf Natriumspuren getestet wurden. Die Ausführung von weiteren Nachweisreaktionen ist zu empfehlen. Es eignen sich die Fällungsreaktionen mit Magnesiumuranylacetat oder Hexahydroxoantimonat.



1. Vorbereitung



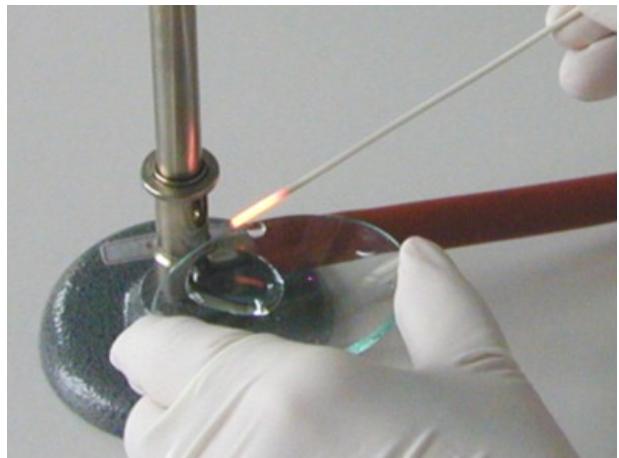
2. Die Probe wird in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst



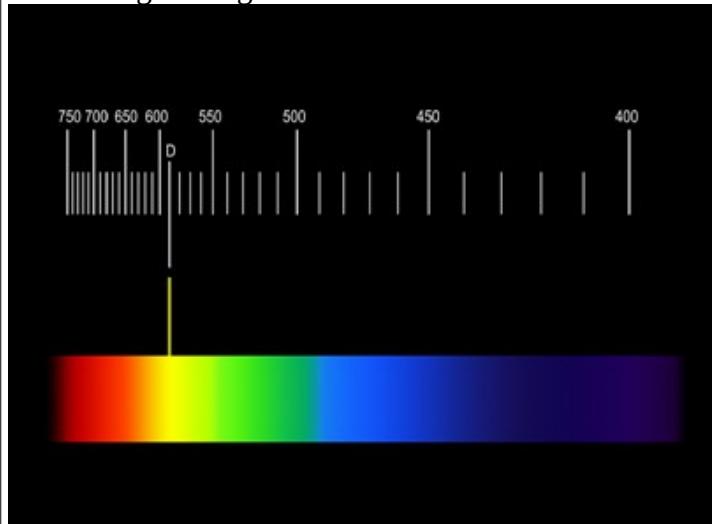
3. Ein fabrikneues Magnesiastäbchen wird in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme geglüht, bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt.



5. Es zeigt sich eine charakteristische gelbe Flammenfärbung.

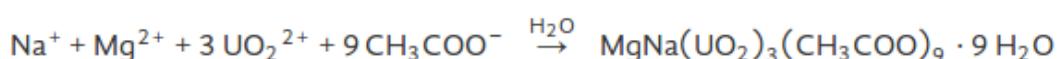


4. Mit dem glühenden Magnesiastäbchen wird die Probelösung verdampft, so dass der Dampf in die Luftansaugöffnung des Bunsenbrenners zieht.



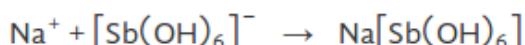
6. Im Spektroskop beobachtet man eine Linie bei 589 nm.

Natrium-Ionen bilden in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung mit Magnesiumuranylacetat leicht gelbgefärbte Kristalle mit typischer Form. Unter dem Mikroskop sind Oktaeder oder Dodekaeder mit rhombischer Struktur zu erkennen.



Diese Reaktion kann als mikrochemischer Nachweis auf der Tüpfelplatte oder gleich auf einem Objektträger mit jeweils einem Tropfen der entsprechenden Lösungen ausgeführt werden. Lithium-Ionen können stören.

Fällung mit Kaliumhexahydroxoantimonat(V)



Es bildet sich das weiße, körnig kristalline Natriumhexahydroxoantimonat(V).



HINWEIS

Der Nachweis ist jedoch etwas unempfindlich, d.h. die Na^+ -Konzentration darf nicht zu gering sein. Die Lösung muss schwach alkalisch sein (KOH); NH_4^+ und Mg^{2+} stören sowie fast alle anderen Metallionen. Daher kann dieser Nachweis nur im Trennungsgang genutzt werden.

 <p>1. Vorbereitung</p>	 <p>Natriumchlorid in etwas Wasser lösen und mit 5 Tropfen alkalischer Kaliumstannat-Lösung versetzen. Es bildet sich zunächst eine Trübung und langsam fällt ein weißer Niederschlag aus</p>
---	---

Die Reagenzlösung erzeugt man aus Kaliumantimonat, das man in 1 M KOH und verdünnter H₂O₂-Lösung kurz aufkocht, wobei vorhandenes Antimonit aufoxidiert wird. Nach dem Abkühlen wird die klare abdekantierte Lösung verwendet. Der Niederschlag bildet sich nur langsam und ist feinkristallin.

14.3. Nachweis Kalium

Kalium - Wissenswertes

Systematik:

[Kalium](#) ist ein Element der Gruppe 1 (I. Hauptgruppe) des Periodensystems ([Alkalimetalle](#)). In seinen Verbindungen hat Kalium die Oxidationsstufe +I.

Vorkommen/Synthese:

In der Natur ist es als Kalifeldspat, K[AlSi₃O₈], und in Form der Kaliglimmer Muskovit, KAl₂(OH,F)₂[AlSi₃O₁₀]₂, und Phlogopit, KMg₃(OH,F)₂[AlSi₃O₁₀]₂, zu finden. Weiterhin sind die Vorkommen von Sylvinit, KCl, Carnallit, KCl·MgCl₂·6 H₂O, und Kainit, KCl·MgSO₄·3 H₂O, zu erwähnen. Kalium-Metall wird durch Reduktion von KCl mit Natrium bei höheren Temperaturen gewonnen.

Eigenschaften:

Kalium ist weicher als Natrium, hat einen niedrigeren Schmelzpunkt und ist reaktiver. Kalium verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung des Hyperoxids, KO₂. Die Reaktion mit Wasser ist so heftig, dass sich der bei der Reaktion gebildete Wasserstoff entzündet.

Verwendung:

Kalium wird technisch wenig verwendet. Von Bedeutung sind Kaliumhydroxid in der Waschmittelindustrie sowie Kaliumnitrat und -sulfat als [Düngemittel](#). Kaliumsalze sind häufig schwerer löslich als die entsprechenden Natriumsalze.

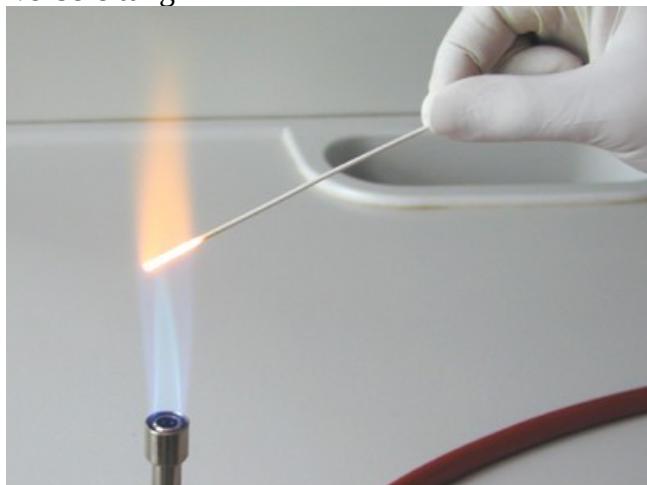
Spektroskopischer Nachweis

Kalium-Ionen sind wie die übrigen Ionen der Alkalimetalle im Trennungsgang in der [löslichen Gruppe](#) zu finden.

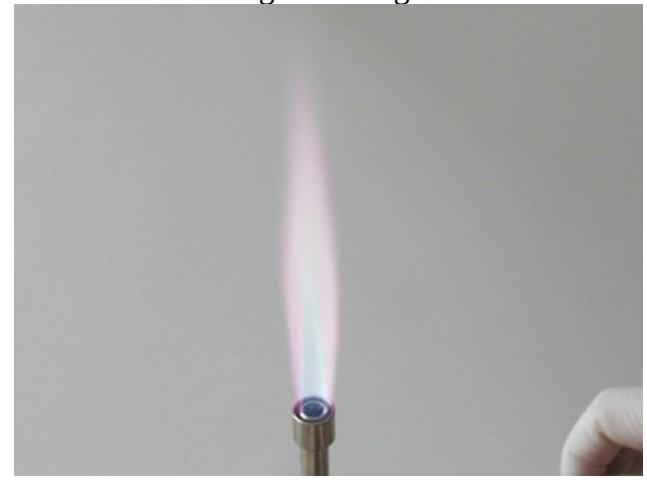
Eine Vorprobe für die Anwesenheit von Kalium ist die fahl-violette Flammenfärbung, die allerdings bereits durch geringe Natriumspuren überdeckt wird. Wird die Flammenfärbung durch ein Cobaltglas betrachtet, kann man das rötliche Kaliumlicht beobachten, weil das gelbe Na-Licht absorbiert wird. Im Spektroskop sieht man für Kalium eine rote Linie bei 768,2 nm und eine violette Linie bei 404,4 nm.



1. Vorbereitung



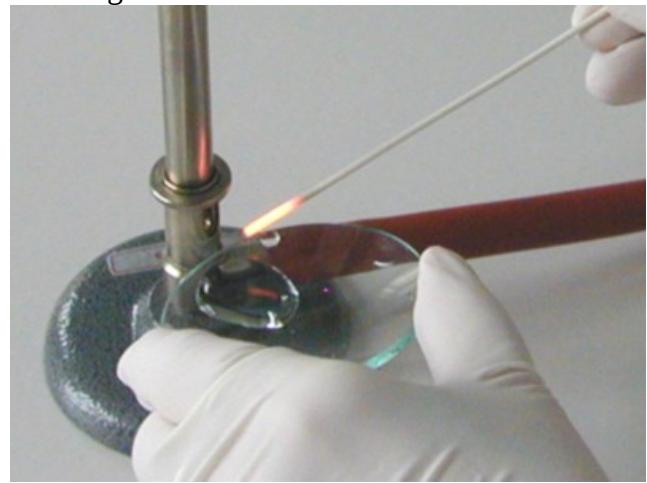
3. Ein fabrikneues Magnesiastäbchen wird in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme geglüht, bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt.



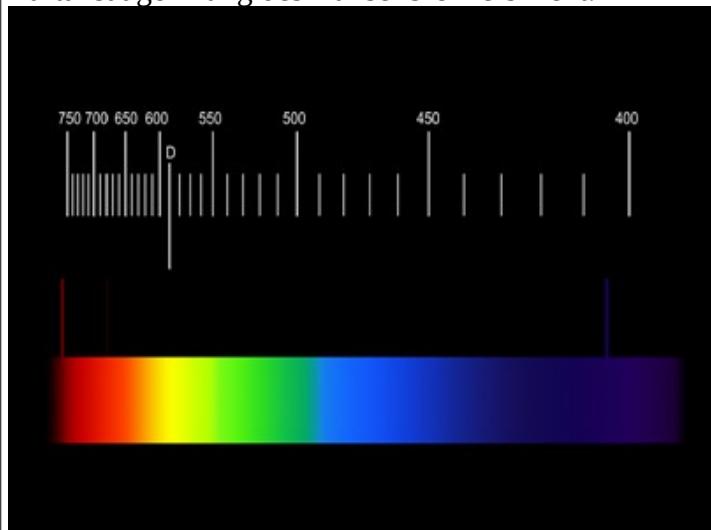
5. Es zeigt sich eine charakteristische fahl-violette Flammenfärbung.



2. Die Probe wird in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst



4. Mit dem glühenden Magnesiastäbchen wird die Probelösung verdampft, so dass der Dampf in die Luftansaugöffnung des Bunsenbrenners zieht.



6. Im Spektroskop beobachtet man 2 Linien bei 768.2 und 404.4 , die violette Linie bei 404.4 wird in einfacheren Spektroskopen meist nicht sicher erkannt

Zum Nachweis des K^+ eignet sich auch die Fällung mit Perchlorsäure, $HClO_4$. Dazu gibt man zu der salzauren Probelösung einige Tropfen halbkonzentrierte Perchlorsäure.

14.4. Nachweis von Lithium

Lithium - Wissenswertes

Systematik:

Lithium ist ein Element der Gruppe 1 (I. Hauptgruppe) des Periodensystems ([Alkalimetalle](#)). In seinen Verbindungen hat Lithium die Oxidationsstufe +I.

Vorkommen/Synthese:

Wie alle Alkalimetalle kommt Lithium in der Natur nur gebunden vor und ist Begleiter von Natrium und Kalium. An Lithiummineralien sind Phosphate wie Amblygonit, $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}(\text{F},\text{OH})[\text{PO}_4]$, und Triphylin, $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$, sowie die Silicate Spodumen, $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, und Lithiumglimmer (Lepidolith), $(\text{K},\text{Li})\{\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$, zu nennen. Lithium wird durch Schmelzflusselektrolyse des Lithiumchlorids unter Zusatz von KCl gewonnen.

Eigenschaften:

Lithium-Metall überzieht sich an der Luft relativ schnell mit einer Oxid- und Nitridschicht. Es ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur mit N_2 reagiert. Lithium ist in seinen Eigenschaften dem Magnesium ähnlicher als den übrigen Elementen der ersten Hauptgruppe (Schrägbeziehung im PSE). Wie Magnesium bildet Lithium ein relativ schwerlösliches Carbonat, Phosphat und Fluorid, während diese Salze der übrigen Alkalimetalle leicht löslich sind.

Verwendung:

Die Reaktivität des Metalls wird besonders in der Synthesechemie in einer Vielzahl von Reagenzien wie z.B. Butyllithium, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, und Lithiumaluminiumhydrid, LiAlH_4 , ausgenutzt. Des Weiteren wird Lithium in [Legierungen](#) und in [Batterien](#) als Anodenmaterial verwendet.

Vorkommen im Trennungsgang

Lithium findet sich im Trennungsgang in der [löslichen Gruppe](#). Zur Abtrennung von den anderen Elementen der löslichen Gruppe kann die leichte Löslichkeit von LiCl in Ether/Ethanol ausgenutzt werden (MgCl_2 , KCl und NaCl lösen sich nicht).

Spektroskopischer Nachweis

Das Filtrat der Ammoniumcarbonat-Gruppe wird in einem Porzellanschälchen bis zur Trockenheit eingedampft und mit Salzsäure versetzt. Zur Entfernung des Ammoniumchlorids wird erneut zur Trockne eingedampft. Anschließend wird das Lithiumchlorid durch Extraktion in Amylalkohol aufgenommen.

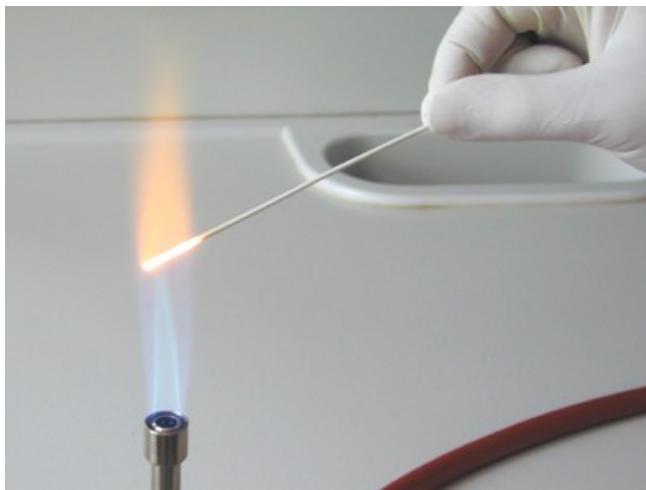
Die feste Analysenprobe dient zum spektralanalytischen Nachweis von Lithium. Die rote Linie bei 670,8 und die gelb-orange Linie bei 610,3 sind charakteristisch für Lithium ebenso wie die rote Flammenfärbung.



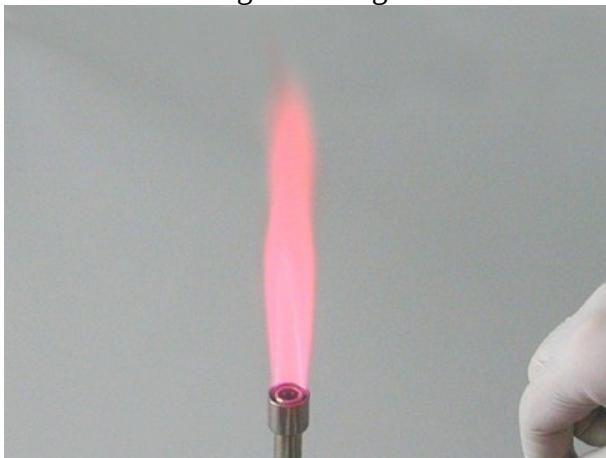
1. Vorbereitung



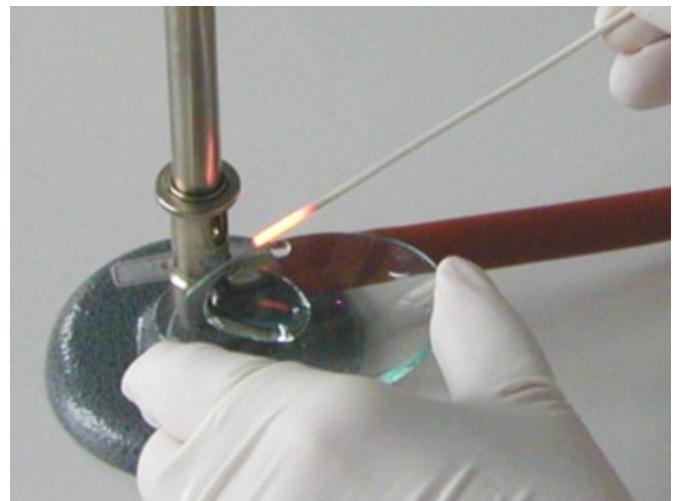
2. Die Probe wird in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst.



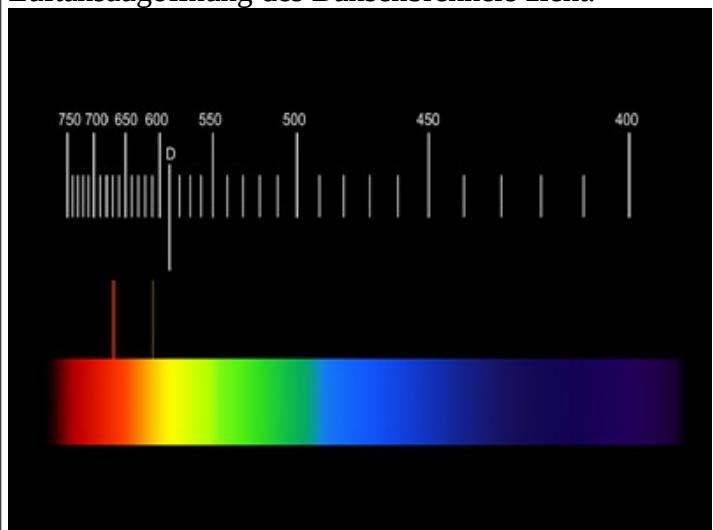
3. Ein fabrikneues Magnesiastäbchen wird in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme gegläut, bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt.



5. Es zeigt sich eine charakteristische karminrote Flammenfärbung



4. Mit dem glühenden Magnesiastäbchen wird die Probelösung verdampft, so dass der Dampf in die Luftansaugöffnung des Bunsenbrenners zieht.



6. Im Spektroskop beobachtet man 2 Linien bei 670.8 und 610.3 nm, von denen meist nur die bei 670.8 nm beobachtbar ist.

15. Anionen

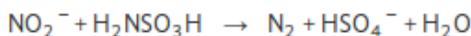
Die meisten [Anionen](#) lassen sich gut nebeneinander nachweisen, auch existiert eine Reihe von Nachweisen und Vorproben, die direkt aus der Ursubstanz durchgeführt werden können.

Ansonsten werden die Anionen aus dem [Sodaauszug](#) nachgewiesen. Sollte die Analyse Sulfid-Ionen enthalten, so müssen diese abgetrennt werden, da sie viele Nachweise stören. Die Abtrennung erfolgt mittels Cadmiumacetat-Lösung. fällt dann aus dem Sodaauszug gelb aus. Die Fällung ist vollständig, wenn bei weiterer Zugabe von Cadmiumacetat ein weißer Niederschlag auszufallen () beginnt.

Nur bei wenigen Anionen ist eine Trennung erforderlich. Diese seien im Nachfolgenden kurz beschrieben.

Die Nitrat-Nachweise werden durch Nitrit gestört, dieses kann jedoch durch Amidoschwefelsäure, Natriumazid oder Harnstoff entfernt werden.

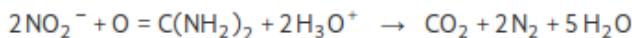
Mit Amidoschwefelsäure



Mit Natriumazid (= Salz der Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3):



Mit Harnstoff:



HINWEIS

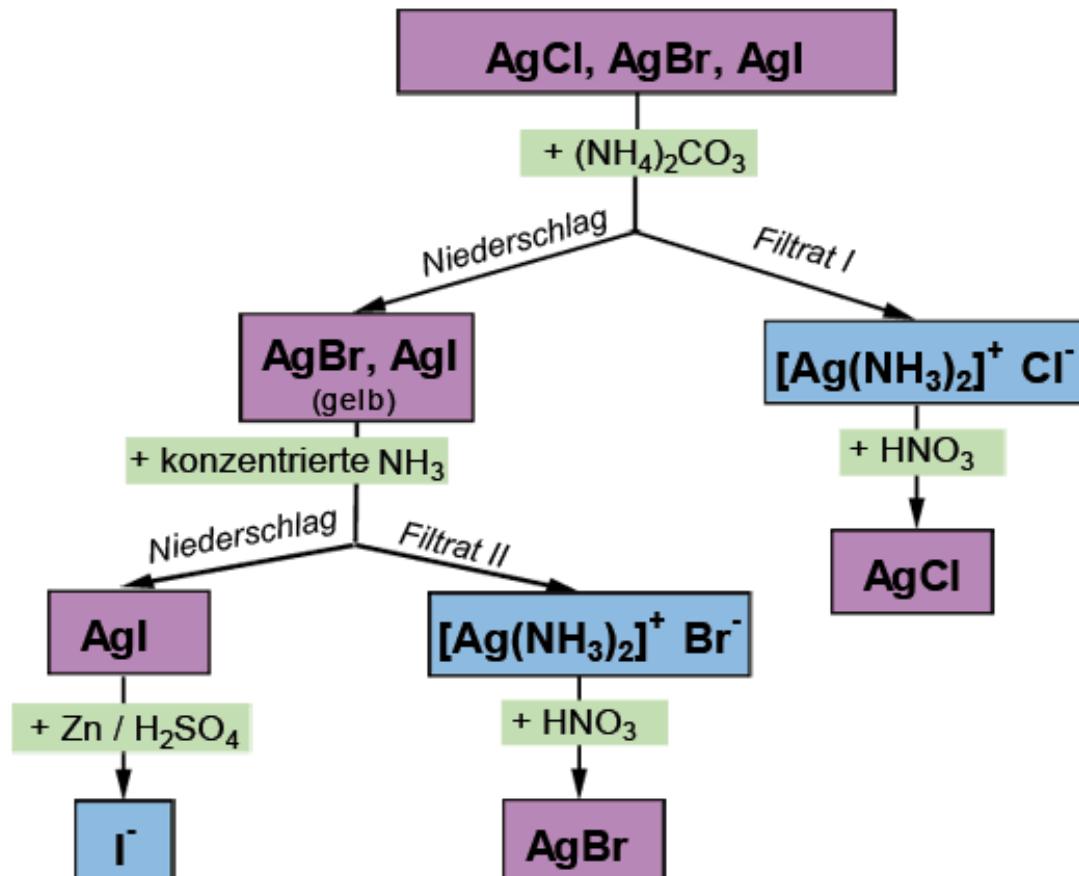
In allen drei Fällen handelt es sich um Komproportionierungsreaktionen.

Die Halogenid-Ionen Cl^- , Br^- und I^- verhalten sich sehr ähnlich, so dass auch hier eine Trennung erforderlich ist. Diese Trennung kann entweder über die unterschiedlichen Löslichkeiten der Silberhalogenid-Niederschläge erfolgen (Abb. 1) oder aber durch den Parallelnachweis von Iodid und Bromid mittels Chlor-Wasser. In beiden Fällen wird Chlorid als weißes AgCl nachgewiesen, das in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ unter Bildung des Diaminsilber-Komplexes wieder löslich ist.



HINWEIS

Bei der Fällung der Silbersalze ist darauf zu achten, dass die Lösung gut mit HNO_3 angesäuert ist, da anderenfalls auch andere weiße (Ag_2CO_3) oder farbige Silbersalze (z.B. Ag_2S , Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4 , Ag_3AsO_3) ausfallen können.



Oxidation mit Cl_2 -Wasser
 CHCl_3 -Phase violett

Anion	Nachweis durch
Cl ⁻	<ul style="list-style-type: none"> Fällung als AgCl
Br ⁻	<ul style="list-style-type: none"> Fällung als AgBr Oxidation zu elementarem Brom
I ⁻	<ul style="list-style-type: none"> Fällung als AgI Oxidation zu elementarem Iod
SO ₄ ²⁻	<ul style="list-style-type: none"> Fällung als BaSO₄
PO ₄ ³⁻	<ul style="list-style-type: none"> Fällung als Ammoniumphosphatomolybdat Fällung als Zirconiumphosphat
NO ₃ ⁻	<p>Reduktion zu Nitrit, dann</p> <ul style="list-style-type: none"> Nachweis mit Lunges Reagenz Ringprobe
NO ₂ ⁻	<ul style="list-style-type: none"> Nachweis mit Lunges Reagenz Ringprobe

15.1. Nachweis Chlorid

Chlorid - Wissenwertes

Systematik:

Chlor gehört zur Gruppe 17 ([Halogene](#)) des Periodensystems. Chlorid ist das in der Natur am häufigsten vorkommende Halogenid.

Vorkommen/Synthese:

Die wichtigsten Minerale sind Steinsalz, NaCl, Sylvian, KCl und Carnallit, KCl · MgCl₂ · 6 H₂O.

Gewaltige Mengen an Chlorid enthält das Meerwasser der Ozeane, in denen ca. 3,6 · 10¹⁶ Tonnen Natriumchlorid gelöst sind.

Eigenschaften:

Chlor disproportioniert in alkalischer Lösung zu Chlorid und Hypochlorit. Da einige Schwermetalle schwerlösliche Chloride bilden, muss Chlorid aus dem [Sodaauszug](#) nachgewiesen werden.

Verwendung:

Das bergmännisch in großer Menge abgebaute Natriumchlorid wird nach dem Verfahren der [Chloralkali-Elektrolyse](#) in Chlorgas und Natronlauge überführt. Natriumchlorid dient weiterhin als Ausgangsstoff für die Sodaherstellung nach dem "Ammoniak-Soda"-Verfahren (["Solvay"-Verfahren](#)). Chlorgas wird zur Chlorierung von organischen Verbindungen und als Oxidationsmittel eingesetzt. Die Flüchtigkeit mancher Metall- (bzw. Halbmetall-) Chloride macht man sich bei der Reinstdarstellung von Silicium, Germanium, Zinn oder Titan zunutze. Chlorid ist physiologisch bedeutsam. Der menschliche Körper enthält erhebliche Mengen an Chlorid, z.B. in der [Magensäure](#) (ca. 0,1 Salzsäure).

Nachweis Chlorid- Siehe 4.1.

15.2. Nachweis Bromid

Bromid - Wissenwertes

Systematik:

Brom gehört zur Gruppe 17 ([Halogene](#)) des Periodensystems und ist das einzige unter Normalbedingungen flüssige Nichtmetall.

Vorkommen/Synthese:

In der Natur findet sich Bromid fast immer in geringen Mengen in Chloridmineralien. Technisch wird das Element durch Einleiten von Chlor in Carnallit-Laugen (KCl · MgCl₂ · 6 H₂O) gewonnen.

Eigenschaften:

Bromid ist mit starken Oxidationsmitteln zu Brom oxidierbar, das in alkalischer Lösung zu Bromid und Hypobromit bzw. Bromid und Bromat disproportioniert. Da einige Schwermetalle schwerlösliche Bromide bilden, muss Bromid aus dem [Sodaauszug](#) nachgewiesen werden.

Verwendung:

Die Lichtempfindlichkeit von Silberbromid wird im fotografischen Prozess genutzt.

Nachweis Bromid – siehe 4.2.

15.3. Nachweis Iod

Iodid - Wissenswertes

Systematik:

Iod gehört zur Gruppe 17 (Halogene) des Periodensystems.

Vorkommen/Synthese:

Iod ist in der Natur relativ selten, es findet sich in geringen Mengen in Salzen und Salzsolen sowie in der Asche von Seetang. Für die technische Gewinnung ist das Vorkommen in Form von $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ und NaIO_3 im Chilesalpeter (NaNO_3) von Bedeutung. In den Laugen der Salpeterkristallisation reichert es sich an und wird nach Reduktion zu I_2 mit Sulfit abfiltriert.

Eigenschaften:

Iod ist in Halogenlampen enthalten. Es dient zur Gewinnung sehr reiner Metalle (Ti, Zr, Hf) nach dem Aufwachsverfahren von van Arkel und de Boer. Das radioaktive Isotop wird in der Medizin zur Radiodiagnostik und -therapie verwendet. Iod allein löst sich schlecht in Wasser. Es lässt sich aber durch Zugabe von Kaliumiodid, KI, sehr gut unter Bildung von KI_3 in Wasser lösen.

Nachweis Iodid – siehe 4.3.

15.4. Nachweis Sulfat

Sulfat - Wissenswertes

Systematik:

Sulfat, , ist das Dianion der Schwefelsäure, es enthält Schwefel in der Oxidationsstufe +VI.

Vorkommen/Synthese:

Schwefelsäure wird aus ihrem Anhydrid, erhalten durch katalytische Oxidation von SO_2 , gewonnen und hauptsächlich zum Aufschluss schwerlöslicher Phosphate für die Düngemittelherstellung verwendet.

Wichtige Sulfatminerale sind Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Anhydrit, CaSO_4 , Kieserit, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und

Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Gips und Schwefelsäure sind Endprodukte der Rauchgasentschwefelung.

Eigenschaften:

Manche Schwermetalle wie Barium, Strontium und Blei bilden äußerst schwerlösliche Sulfate, die sich oftmals mit einem Sodaauszug nur teilweise in Lösung bringen lassen. Die Fällung von BaSO_4 , das eine charakteristische Kristallform hat, ist ein gängiger Nachweis auf Sulfat.

Nachweis Sulfat siehe 4.4.

15.5. Nachweis Phosphate

Phosphat - Wissenswertes

Systematik:

Primäre Phosphate (Dihydrogenphosphate,), sekundäre Phosphate (Hydrogenphosphate,) und tertiäre Phosphate (Phosphate,) sind die Salze der Orthophosphorsäure .

Vorkommen/Synthese:

Phosphorsäure und Phosphate werden aus den wasserunlöslichen Mineralien wie Phosphorit und Apatiten $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})]$ gewonnen.

Eigenschaften:

Primäre Phosphate sind im Allgemeinen wasserlöslich, von den sekundären und tertiären Phosphaten lösen sich nur die Alkali- und Ammoniumsalze. Phosphat wird aus der Lösung des Sodaauszugs nachgewiesen. Schwerlösliche Phosphate wie Zirconiumphosphat, , oder Calciumphosphat, , liegen dann mindestens zum Teil gelöst vor.

Verwendung:

Nahezu die gesamte Phosphatproduktion wird für die Düngemittelindustrie verwendet. Polyphosphate,

die beim Erhitzen von Orthophosphaten unter Wasserabspaltung entstehen, werden als Komplexbildner (früher zur Wasserenthärtung in Waschmitteln) und Emulgatoren in Nahrungsmitteln (Schmelzkäse, Coca Cola) eingesetzt. Die menschlichen und tierischen Knochen bestehen zum großen Teil aus Hydroxylapatit, der Zahnschmelz enthält Fluorapatit. Phosphate sind wichtige Bestandteile von Biomolekülen.

Nachweis Phosphat: siehe 4.5.

15.6

Nachweis Nitrat-Nachweise

Nitrat - Wissenswertes

Systematik:

Das Nitrat ist das Anion der Salpetersäure, es enthält Stickstoff in der Oxidationsstufe +V.

Vorkommen/Synthese:

In der Natur kommt Nitrat in Form von NaNO_3 (Chilesalpeter, Natronsalpeter) vor. Zur technischen Synthese wird NH_3 am Platinnetz zu NO oxidiert (Ostwald-Verfahren), das mit Luftsauerstoff und Wasser zu Salpetersäure umgesetzt wird.

Eigenschaften:

Nitrate sind grundsätzlich in Wasser oder verdünnten, wässrigen Säuren leicht löslich. Daher kann man Nitrate auch direkt aus der Probesubstanz nachweisen.

Verwendung:

Salpetersäure wird insbesondere zur Herstellung von [Düngemitteln](#) und [Sprengstoffen](#) (Trinitrotoluol TNT, [Pikrinsäure](#), Nitroglycerin, ...) benötigt. NH_4NO_3 ist ein Sicherheitssprengstoff, KNO_3 ist Bestandteil des Schwarzpulvers.

Nachweis Nitrat – siehe 4.6.

15.7. Nachweis Nitrit:

Nitrit - Wissenswertes

Systematik:

Nitrite sind Salze der in freier Form nicht beständigen salpetrigen Säure. Nitrit enthält Stickstoff in der Oxidationsstufe +III.

Vorkommen/Synthese:

Keine natürlichen Vorkommen. NaNO_2 wird durch Oxidation von NO mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Soda dargestellt.

Eigenschaften:

Alle Nitrite bis auf AgNO_2 sind leicht wasserlöslich. Nitrit ist leicht oxidier- und reduzierbar. Es zerfällt in saurer Lösung in NO und NO_2 und bildet dann leicht NO_3^- .

Verwendung:

NaNO_2 ist Bestandteil (ca. 0.5 %) im Pökelsalz. In der [organischen Chemie](#) dient es als [Diazotierungsreagenz](#), auch der Nachweis als "Lungen Reagenz" ist eine Diazotierungsreaktion.

Nachweis Nitrit – siehe 4.7.