

Versuche zum anorganisch-chemischen Grundpraktikum

Inhaltsangabe

- 1 Säubern, Überprüfen und Ordnen des Reagenziengestells (S.1)
- 2 Aufbau des Arbeitsplatzes (S.1)
- 3 Abschätzen von Volumina (S.2)
- 4 Bestimmung bestimmter Volumina (S.3)
- 5 Umgang mit dem Teclubrenner (S.3)
- 6 Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas (S.4)
- 7 Mischen von Flüssigkeiten im Reagenzglas (S.4)
- 8 Mischbarkeit von Flüssigkeiten (S.5)
- 9 Unterschiedliches Verhalten von Feststoffgemenge und Verbindung (S.5)
- 10 Hydrate (S.7)
- 11 Korkbohren (S.7)
- 12 Aufbau der Hydrogensulfid-Einleitungsapparatur (S.8)
- 13 Lösungen (S.8)
- 14 Fällungen (S.9)
- 15 Unterschied zwischen Farb- und Fällungsreaktion (S.11)
- 16 Konzentrationsniederschlag (S.12)
- 17 Abtrennung von Niederschlag und überstehender Lösung (S.12)
- 18 Prüfung auf Vollständigkeit einer Fällung  
Unterschiedliche Löslichkeit von Niederschlägen (S.13)
- 19 Auswaschen von Niederschlägen (S.14)
- 20 Einengen, Eindampfen zur Trockene, Abrauchen (S.15)
- 21 pH-Wert und Indikatoren (S.16)
- 22 Tüpfelreaktionen (S.17)
- 23 Blindprobe und Vergleichsprobe (S.18)
- 24 Chemisches Gleichgewicht (S.19)

Skriptum zum anorganisch-chemischen Grundpraktikum

Name: Alexander Voigt Kurs: A70

Im anorganisch-chemischen Grundpraktikum sollen Sie sich mit den Einrichtungen des Laborraumes vertraut machen und durch einfache chemische Versuche sich die praktischen Voraussetzungen für das qualitativ-analytische Praktikum schaffen.

Sie erhalten vom Praktikumsleiter den Schlüssel zu Ihrem Laborschrank, den Sie mit einem Mitschüler gemeinsam benutzen.

Ihr Laborschrank enthält:  
die Grundausrüstung, die käuflich erworben werden muß  
die Leihhausrüstung für das qualitativ-analytische Praktikum

Diese Geräte werden anhand der beigefügten Listen gemeinsam überprüft. Sind alle Geräte vollzählig und ohne Beanstandung, so händigen Sie die ausgefüllten und unterschriebenen Listen dem Praktikumsleiter aus.

Bitte vermeiden Sie grundsätzlich Geräte Ihrer Grund- und Leihhausrüstung liegen zu lassen. Um Verwechslungen auszuschließen, ist es günstig, Ihre eigenen Geräte mit dem Namen zu versehen.

Machen Sie sich mit dem Laboratorium und anderen Einrichtungen vertraut:

- Abzüge für das Hantieren mit giftigen und übelriechenden Stoffen
- Behälter für Lösungen und Feststoffe die gesammelt werden müssen
- Hähne für Wasser- (grün) und Gasanschluß (gelb)
- Standort der Feuerlöscher und Löschduschen
- Position der Augenwaschflasche und der Löschdecke
- Notschalter zur Stromunterbrechung
- Verlauf der gekennzeichneten Fluchtwege
- Ballon mit entsalztem Wasser
- Schalter der Materialverwaltung (MV)

Für das praktische Arbeiten im Labor benötigen Sie:  
Labormantel, Schutzbrille, Spülmittel, "Zewa-Rolle", Feuerzeug, Schreibmaterial

## 1 Säubern, Überprüfen und Ordnen des Reagenziengestells

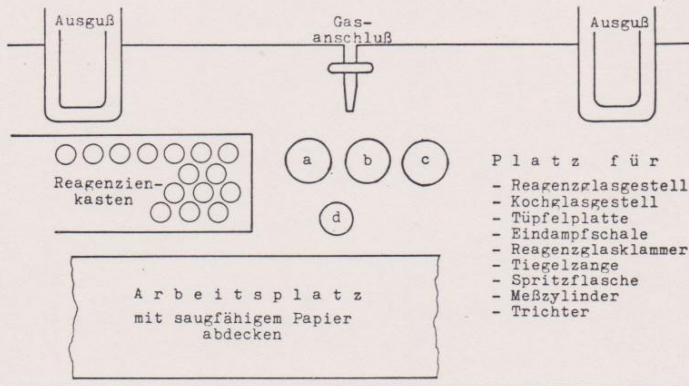
Bereiten Sie zu zweit das Holzgestell mit den Reagenzienflaschen für die praktische Arbeit vor. Ordnen Sie die Flaschen nach der Liste: "Verzeichnis der Reagenzien im Kasten". Gegebenfalls müssen Sie die Flaschen neu etikettieren (Aufkleber beim Praktikumsleiter). Jede Beschriftung muß zweifelsfrei erkennbar sein.

## 2 Aufbau des Arbeitsplatzes

Richten Sie sich in der angegebenen Weise Ihren Arbeitsplatz her und sorgen Sie auch während der Arbeit dafür, daß stets Sauberkeit und Übersichtlichkeit erhalten bleiben.



Schematischer Aufbau des Arbeitsplatzes



- a) 600 ml Becherglas mit einer Auswahl an sauberen Arbeitsgeräten (Reagenzgläser, Zentrifugengläser, Gaseinleitungsöhrchen, Tropfpipetten mit aufgesetzten Gummisaugern, Glasrührer = "Plümperer")
- b) 400 ml Becherglas mit Leitungswasser und einigen Tropfen Spülmittel zum Einweichen und Vorspülen der benutzten Glasgeräte
- c) Wasserbad zum Erhitzen der Reagenzgläser  
Auf einen Dreifuß legen Sie Ihr Asbestdrahtnetz und stellen darauf ein 400 ml Becherglas, das Sie mit Leitungswasser randvoll füllen. In dieses Becherglas geben Sie Ihren Wasserbadeinsatz. Achten Sie immer auf genügend Sicherheitsabstand zu der Energieleiste, damit durch die Hitze Ihres Teclubrenners nie Plastikteile verschmoren können.
- d) Erlenmeyerkolben, gefüllt mit dest. Wasser und einer Tropfpipette

Aus Platzersparnis benutzen immer zwei Schüler gemeinsam ein Holzgestell mit den Reagenzienflaschen.

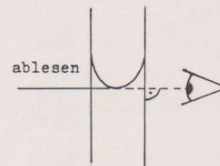
In den Taschen Ihres Labormantels befinden sich Spatel, Löffel, Schutzbrille, pH-Papier, Feuerzeug, Kugelschreiber und ein Notizheft DIN A 6.

3 Abschätzen von Volumina

Üben der fachgerechten Benutzung einer Tropfpipette

Geben Sie eine beliebige Menge dest. Wasser mit Ihrer Tropfpipette in ein Reagenzglas und versuchen Sie diese Menge möglichst genau abzuschätzen. Überprüfen Sie Ihre Schätzung durch Umgießen in den Meßzylinder. Wiederholen Sie diese Versuche auch mit einem Zentrifugenglas.

Meßzylinder



Reagenzglas	geschätzt	gemessen

Zentrifugenglas	geschätzt	gemessen

Versuchen Sie nun die angegebenen Volumina möglichst genau abzuschätzen.

Reagenzglas		gemessen
	1 ml	
	3 ml	

Zentrifugenglas		gemessen
	2 ml	
	5 ml	

#### 4 Bestimmung bestimmter Volumina

Bestimmen Sie folgende Volumina mit dest. Wasser mit Hilfe des Meßzylinders.  
Merken Sie sich die erhaltenen Werte.

Volumen Reagenzglas zur Hälfte gefüllt	
Volumen Zentrifugenglas zur Hälfte gefüllt	
Volumen Tropfpipette zur Hälfte gefüllt	
Volumen von 100 Tropfen	

Berechnen Sie: Volumen 1 Tropfen \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ Tropfen ergeben 1 ml

Das durchschnittliche Tropfenvolumen beträgt 0.03-0.05 ml

#### 5 Umgang mit dem Teclubrenner

Gasart: Erdgas (Hauptbestandteil: Methan)

Anzünden des Brenners:

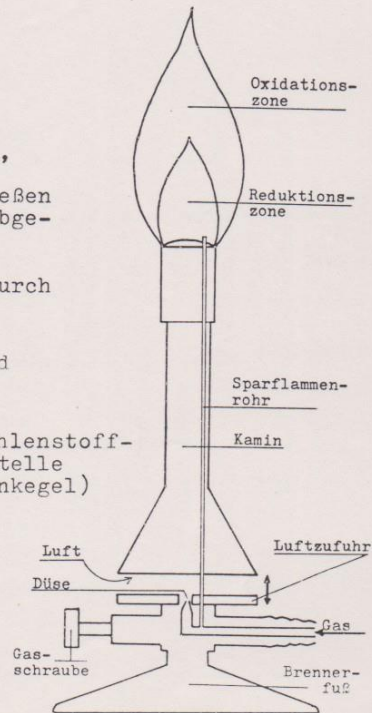
Gummischlauch fest am Gashahn befestigen,  
Luftzufuhr schließen, Gas etwas aufdrehen,  
anzünden

Achtung: Der Brenner kann nur durch Schließen  
des Gashahnes am Labortisch vollständig abge-  
schaltet werden.

- Sparflamme: keine Luft, keine Gaszufuhr durch die Brennerschraube
- Leuchtende Flamme: keine Luft, Gaszufuhr  
Verbrennung zu Kohlenstoff und Wasser ("Rußende Flamme")
- Rauschende Flamme: Luft- und Gaszufuhr  
Verbrennung vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser (Heißeste Stelle in der Randzone über dem Innenkegel)

- Aufgaben:
- Brenner anzünden
  - Durchprobieren der drei Flammenarten
  - Brenner abstellen und wieder anzünden
  - Rundschmelzen eines Glasstabes

Brenner unter das Wasserbad stellen und dieses aufheizen.





## 6 Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas

Viele chemische Reaktionen werden in der Wärme durchgeführt. Dazu ist es notwendig, die Flüssigkeit im Reagenzglas zu erhitzen. Wird dieser Vorgang über der offenen Flamme durchgeführt, kann ein Siedeverzug auftreten.

Siedeverzug tritt ein beim ungleichmäßigen Erwärmen von Flüssigkeiten. Der untere Teil der Flüssigkeit geht in die Gasphase über und schleudert die heiße Lösung aus dem Gefäß.

Aufgabe: Setzen Sie die Schutzbrille auf, da das Reagenzglas u.U. springen kann, und erhitzen Sie ein mit dest. Wasser halbgelüftes Reagenzglas 2 cm über der Sparflamme. Halten Sie das Reagenzglas schräg mit der Reagenzglasklammer und richten Sie die Öffnung nicht auf einen Mitschüler. Schütteln Sie ständig um einen Siedeverzug zu vermeiden.

Zur Verhinderung eines Siedeverzuges muß für einen gleichmäßigen Wärmeaustausch gesorgt werden. Dazu benützt man, je nach Aufgabenstellung, Siedesteinchen, Glasscherben, Siedeglocken, Glasstäbe.

Im qualitativ-analytischen Praktikum erwärmt man Flüssigkeiten im Reagenzglas im siedenden Wasserbad.

Welche Vorteile bietet das Erhitzen im siedenden Wasserbad?

kein Siedeverzug (so leicht), es können mehrere Reagenzgläser erhitzt werden,

## 7 Mischen von Flüssigkeiten im Reagenzglas

Bei der Zugabe von Reagenz-Lösungen müssen Sie grundsätzlich darauf achten, daß die Chemikalien nicht verunreinigt werden. Die Pipettenspitze darf deshalb die Wandung des Reagenzglases nie berühren.



### a) Verdünnen von Lösungen

Geben Sie ca. 0,5 ml Kaliumpermanganat-Lösung ( $\text{KMnO}_4$ -Lsg. aus dem Regal) in ein Reagenzglas.

Farbe der Lösung: lila ✓

Überschichten Sie die Kaliumpermanganat-Lösung vorsichtig mit 4 ml dest. Wasser aus der Tropfpipette.

Farbverteilung im Reagenzglas: unten lila oben durchsichtig ✓

Durchmischen Sie nun die Lösung im Reagenzglas mit Hilfe des Glasrührers. Stellen Sie den Plümperer mit der Verbreiterung nach unten in das Reagenzglas und ziehen Sie ihn dann unter Drehen nach oben.

Achtung: Sie sollen nicht den Boden des Reagenzglases durchstoßen.

Farbe der Lösung: lila ✓

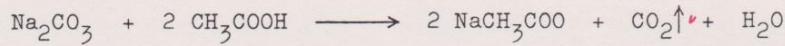
Die verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung wird für den Versuch 8 noch benötigt.

- - -

b) Chemische Reaktion von zwei Flüssigkeiten im Reagenzglas

Lösen Sie im Reagenzglas 1 Spatelspitze Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus dem Kasten) in ca. 1 ml dest. Wasser. Setzen Sie ohne zu schütteln 5 Tropfen Essigsäure zu ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  aus dem Kasten). Durchmischen Sie nun die Lösungen.

Beobachtung: Gasbildung



Setzen Sie weiter Essigsäure zu bis keine Gasbildung mehr beim Durchmischen auftritt.

Folgerung:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hat durchreagiert. Es gibt keine  $\text{CO}_3^{2-}$  Anionen

8 Mischbarkeit von Flüssigkeiten

Füllen Sie drei Reagenzgläser mit jeweils 3 ml dest. Wasser. Geben Sie in jedes Reagenzglas ca. 0,5 ml verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung (verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. von Versuch 7a) zum Anfärben der Wasserphase und durchmischen Sie.

1. Reagenzglas + ca. 1 ml Amylalkohol (aus dem Regal)

Beobachtung: Amylalk. setzt sich oben dem Wasser ab ✓

2. Reagenzglas + ca. 1 ml Chloroform (aus dem Regal)

Beobachtung: chlorof. setzt sich unter dem Wasser ab ✓

3. Reagenzglas + ca. 1 ml Ethanol (aus dem Kasten)

Beobachtung: Ethanol hat sich vermischt. ✓

gleiches löst sich in gleichem (Ähnlichkeit) ✓

9 Unterschiedliches Verhalten von Feststoffgemenge und Verbindung

Vermischen Sie im Porzellanglühiegel 1 gestrichenen Löffel Eisenpulver mit einem gehäuften Löffel Schwefelpulver (Schwefelblüte aus dem Regal).

Achtung: Verunreinigen Sie mit Ihrem Löffel nicht die Substanzen und vertauschen Sie nicht die Stopfen der Flaschen.

Es entsteht: Schwefel-Eisen-Gemenge ✓

a) physikalische Trennmethode:

Geben Sie einen Spatel des Feststoffgemenges auf ein Blatt Papier. Fahren Sie nun auf der Unterseite des Blattes mit dem erhaltenen Magneten entlang.

Beobachtung: Trennung ✓

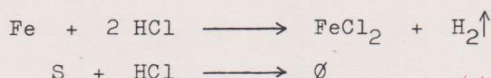


Füllen Sie ein Reagenzglas mit dest. Wasser und setzen Sie zur Verminderung der Oberflächenspannung ein paar Tropfen der Spülmittel-Lösung zu. Geben Sie einen Spatel des Feststoffgemenges in das Reagenzglas und beobachten Sie die Sinkgeschwindigkeit.

Beobachtung: eisen sinkt schnell ✓

b) chemische Reaktionen:

Geben Sie eine Spatelspitze des Gemenges in ein Reagenzglas. Setzen Sie ca. 1 ml verdünnte Salzsäure (2 M HCl-Lsg. aus dem Kasten) zu. Beobachten Sie die Reaktion und riechen Sie vorsichtig.



Beobachtung: \_\_\_\_\_

Schütten Sie ca. einen Löffel des Feststoffgemenges in ein Glühröhrchen und stauchen Sie das Gemenge mit dem Plümperer zusammen. Setzen Sie die Schutzbrille auf und erwärmen Sie das Glühröhrchen über der Sparflamme bis folgende Reaktion eintritt.



Beobachtung: chemische Reaktion

Es entsteht: Eisensulfid ✓

a) physikalische Trennmethode:

Wiederholen Sie den Versuch mit dem Magneten mit der hergestellten Verbindung Eisen(II)-sulfid.

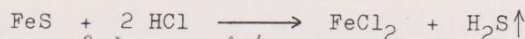
Beobachtung: Die Trennung funktioniert nicht mehr

Überprüfen Sie mit der chemischen Verbindung die Sinkgeschwindigkeit.

Beobachtung: Es sinkt alles gleichzeitig ✓

b) chemische Reaktionen:

Versetzen Sie die Verbindung im Reagenzglas mit ca. 1 ml verdünnter Salzsäure (2 M HCl-Lsg. aus dem Kasten). Beobachten Sie wiederum die Reaktion und riechen Sie. Vorsicht!



Beobachtung: keine Reaktion und unangenehmer Geruch ✓

Zusammenfassung von Versuch 9:

Feststoffgemenge	chemische Verbindung
Ein Feststoffgemenge entsteht durch physikalische Vorgänge (z.B. Mischen von Stoffen).	Eine chemische Verbindung entsteht z.B. aus den Elementen durch eine chemische Reaktion (Synthese).
Die Eigenschaften der reinen Stoffe (Elemente, Verbindungen), aus denen sich das Gemenge zusammensetzt, bleiben erhalten.	Die Eigenschaften der Elemente, aus denen sich die chemische Verbindung zusammensetzt, bleiben nicht erhalten.
In einem Gemenge können die beteiligten reinen Stoffe (Elemente, Verbindungen) in einem beliebigen Massenverhältnis vorliegen.	In einer chemischen Verbindung treten die beteiligten Elemente stets in einem bestimmten Massenverhältnis auf.
Ein Gemenge kann mit Hilfe physikalischer Trennverfahren in seine Bestandteile (Reinstoffe) zerlegt werden.	Eine chemische Verbindung kann nur mit Hilfe chemischer Reaktionen (Analyse) in ihre Bestandteile (Elemente) zerlegt werden.

10 Hydrate

Hydrate sind Verbindungen, die Wasser chemisch gebunden enthalten (Koordinationsverbindungen).

z.B. Kupfersulfatpentahydrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

a) Dehydratisieren von blauem Kupfersulfatpentahydrat:

Geben Sie eine Spatelspitze blaues Kupfersulfatpentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) in ein trockenes Reagenzglas. Setzen Sie die Schutzbrille auf und erwärmen Sie vorsichtig über der Sparflamme indem Sie das Reagenzglas schräg halten.

Beobachtung: Weißfärbung ✓  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

b) Hydratisieren von weißem Kupfersulfat:

Setzen Sie dem abgekühlten, dehydratisierten Kupfersulfat im Reagenzglas 2 Tropfen dest. Wasser mit der Tropfpipette zu.

Beobachtung: Blaufärbung ✓ ✓  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

11 Korkbohren

Sie benötigen eine Unterlage, damit der Bohrer beim Auftreffen auf den harten Labortisch nicht abgestumpft wird. Dazu eignet sich am besten ein älterer, großer Korken. Aus dem Korkbohrersatz wählen Sie den passenden Bohrer aus. Der Durchmesser sollte bis zu 1 mm kleiner als das durchzusteckende Rohr sein. Gegebenenfalls müssen Sie den Bohrer nachschärfen. Sie legen den zu bearbeitenden Korken mit der breiteren Seite nach unten auf die Unterlage, feuchten die Spitze des Bohrers mit Glycerin oder Wasser an und drehen vom schmälern Ende an langsam senkrecht nach unten.



Hat der Bohrer die Unterlage erreicht, drehen Sie ihn vorsichtig heraus und stoßen mit dem Dorn die Korkreste aus dem Bohrerrohr.

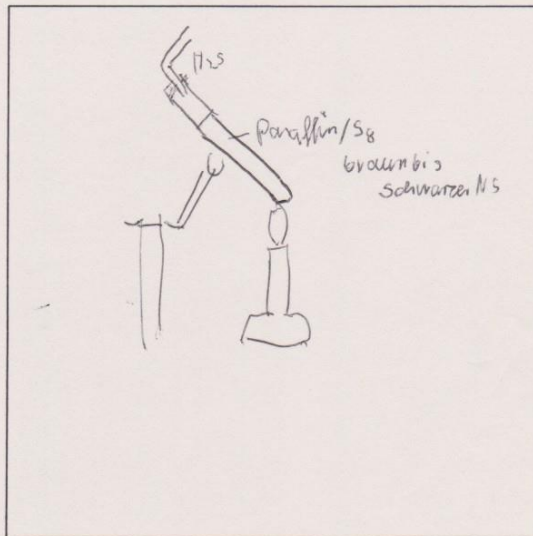
Ein vorschriftsmäßig gebohrter Korken sollte nicht eingerissen oder ausgefranst sein.

12 Aufbau der Hydrosulfid-Einleitungsapparatur:

Bestandteile der Apparatur:

Stativ, Muffe, Klammer, großes Reagenzglas, Watte, Sulfidogen (Mischung aus Paraffin und Schwefel), durchbohrter Stopfen, Winkelglasrohr, Gummischlauch

Zeichnung der Hydrosulfid-Einleitungsapparatur:



*genauer  
Beschriftung was ist  
eine Muffe  
Klammer  
Stativ*

13. Lösungen

Lösungen sind homogene Gemenge von zwei oder mehr Stoffen.

Im engeren Sinn versteht man unter Lösungen homogene Gemenge bei denen das Lösungsmittel flüssig ist, während als disperse Phase (zu lösender Stoff) feste, flüssige oder gasförmige Stoffe vorliegen können.

Unter Löslichkeit versteht man die maximale Menge eines Stoffes, die das Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann.

Begriffe: gesättigte Lösung - ungesättigte Lösung

a) Lösen von Bleichlorid:

Versuchen Sie eine Spatelspitze Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ) im Reagenzglas in ca. 2 ml dest. Wasser zu lösen. Erwärmen Sie nun die Suspension unter Durchmischen im siedenden Wasserbad.

Beobachtung: Lösung ✓  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Kühlen Sie Ihre heiße Bleichlorid-Lösung unter der Wasserleitung gut ab.

Beobachtung: starke Sättigung ✓  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

b) Lösen von Antimon(III)-oxid

Versuchen Sie eine Spatelspitze Antimon(III)-oxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) im Reagenzglas in ca. 2 ml dest. Wasser zu lösen. Erwärmen Sie im siedenden Wasserbad. Setzen Sie nun unter Durchmischen tropfenweise und vorsichtig konzentrierte Salzsäure (12 M HCl-Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachtung: Es löst sich nur erst in Salzsäure ✓  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

gelöster Stoff:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  Lösungsmittel: HCl ✓

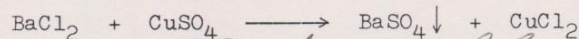
Die Lösung wird für den Versuch 14 noch benötigt.

Die Löslichkeit eines Stoffes ist abhängig von Stoff, Lösungsmittel, Temperatur und, wenn Gase beteiligt sind, vom Druck.

14 Fällungen

Bei einer Fällung wird ein gelöster Stoff durch Zusatz geeigneter Substanzen ganz oder teilweise als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden.

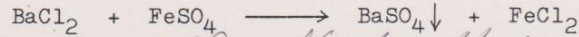
- a) Sie geben ca. 1 ml Bariumchlorid-Lösung ( $\text{BaCl}_2$ -Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas, verdünnen mit 2 ml dest. Wasser und tropfen langsam ca. 1 ml Kupfersulfat-Lösung ( $\text{CuSO}_4$ -Lsg. aus dem Regal) zu.



Beobachtung: weißer Niederschlag ✓  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

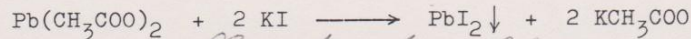


- b) Sie geben ca. 1 ml Bariumchlorid-Lösung ( $\text{BaCl}_2$ -Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas, verdünnen mit 2 ml dest. Wasser und setzen einige Kristalle Eisen(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4$  aus dem Kasten) zu.



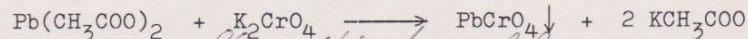
Beobachtung: weißer Niederschlag ✓

- c) Sie geben ca. 1 ml Bleiacetat-Lösung ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas, verdünnen mit 2 ml dest. Wasser und tropfen langsam ca. 1 ml Kaliumiodid-Lösung ( $\text{KI}$ -Lsg. aus dem Regal) zu.



Beobachtung: gelber Niederschlag ✓

- d) Sie geben ca. 1 ml Bleiacetat-Lösung ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas, verdünnen mit 2 ml dest. Wasser und tropfen langsam ca. 1 ml Kaliumchromat-Lösung ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.



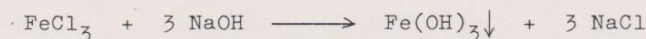
Beobachtung: gelber Niederschlag ✓

- e) Erwärmen Sie kurz Ihre salzsaure Antimon(III)-Lösung vom Versuch 13 b im Wasserbad. Gehen Sie mit dem Reagenzglas, der Reagenzglasklammer, einem Gaseinleitungsrohrchen und der Schutzbrille an eine Hydrogensulfid-Einleitungsapparatur im Abzug und leiten Sie  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas ein.



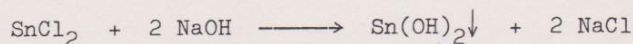
Beobachtung: orange-Färbung ✓

- f) Geben Sie 1-2 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung ( $\text{FeCl}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas, verdünnen Sie mit 2 ml dest. Wasser und tropfen Sie langsam ca. 0,5 ml verdünnte Natronlauge (2 M  $\text{NaOH}$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.



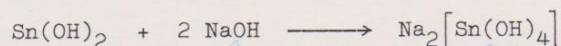
Beobachtung: brauner Niederschlag ✓

- g) Sie geben 5 Tropfen Zinn(II)-chlorid-Lösung ( $\text{SnCl}_2$ -Lsg. aus dem Kasten) - Achtung: Lösung in der Materialverwaltung neu auffüllen lassen, da die Haltbarkeit begrenzt ist- in ein Reagenzglas, verdünnen mit 2 ml dest. Wasser und setzen 5 Tropfen verdünnte Natronlauge (2 M NaOH-Lsg. aus dem Kasten) zu.



Beobachtung: weißer Niederschlag  
(Sjandörmlchen)

Tropfen Sie nun in das Reagenzglas weiter ca. 1 ml verdünnte Natronlauge (2 M NaOH-Lsg. aus dem Kasten) und durchmischen Sie gründlich.



Beobachtung: weißer Niederschlag  
verfließt sich, löst sich auf,  
Bildg. v. Dinatriumtetrahydroxostannat (II) - Lsg

#### 15 Unterschied zwischen Farb- und Fällungsreaktion

Fällungsreaktion: Durch chemische Reaktion tritt eine feste Phase auf.

Farbreaktion: Durch chemische Reaktion ändert sich die Farbe. Es entsteht keine neue Phase.

- a) Sie lösen einige Kristalle Ammoniumthiocyanat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  aus dem Kasten) in 3 ml dest. Wasser im Reagenzglas. Fügen Sie 1 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung ( $\text{FeCl}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachtung: braunes NS ✓

Folgerung: Farbreaktion ✓

- b) Sie verdünnen 1 Tropfen Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) im Reagenzglas mit 2 ml dest. Wasser. Fügen Sie 0,5 ml Kaliumchromat-Lösung ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachtung: braunes NS andere Phase NS fest ✓

Folgerung: Fällung ✓



c) Lösen Sie eine Spatelspitze Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Kasten) im Reagenzglas in 3 ml dest. Wasser. Setzen Sie 0,5 ml Kaliumchromat-Lösung ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachtung: Die Lösung färbt sich ein bisschen gelb und Kaliumchromat färbt

Folgerung: gibt keine Reaktion

### 16 Konzentrationsniederschlag

Ein Konzentrationsniederschlag entsteht, wenn die Löslichkeit eines sonst löslichen Stoffes durch gleichionigen Zusatz überschritten wird.

Tropfen Sie ca. 1 ml Bariumchlorid-Lösung ( $\text{BaCl}_2$ -Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas. Setzen Sie nun tropfenweise konzentrierte Salzsäure (12 M  $\text{HCl}$ -Lsg. aus dem Kasten) zu bis ein Konzentrationsniederschlag entsteht.

Beobachtung: Der Niederschlag entsteht ✓

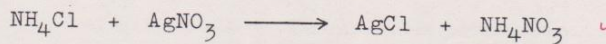
Setzen Sie 2-3 ml dest. Wasser zu und durchmischen Sie die Lösung.

Beobachtung: Der Niederschlag löst sich wieder

Folgerung: Der entstandene Niederschlag löst sich in Wasser ✓

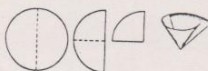
### 17 Abtrennung von Niederschlag und überstehender Lösung

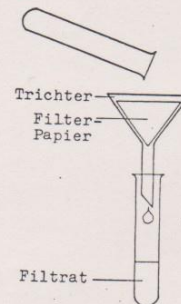
Um die Abtrennung zu üben, stellen Sie folgenden Niederschlag her: Sie lösen eine Spatelspitze Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Kasten) im Reagenzglas in ca. 3 ml dest. Wasser und versetzen die Lösung mit 1 ml verdünnter Salpetersäure (2 M  $\text{HNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten). Fügen Sie nun 5 Tropfen Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu und durchmischen Sie. Es entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid.



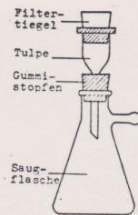
#### a) Abtrennung durch Filtrieren:

Trennen Sie mit Hilfe von Filtration mit Trichter und Filterpapier Niederschlag und Lösung voneinander ab. Diese Art der Filtration führen Sie im qualitativ-analytischen Praktikum durch.

Falten eines Rundfilters: 



Im quantitativ-analytischen Praktikum wird die Filtration weitgehend mit Filtertiegel und Saugflasche mit Tulpe durchgeführt. Dabei erzeugt die Wasserstrahlpumpe in der Saugflasche einen Unterdruck. Dadurch wird die Filtrationsdauer herabgesetzt.



b) Abtrennung durch Zentrifugieren mit anschließendem Abhebern:

Sie benützen zum Zentrifugieren Ihre dickwandigen Zentrifugengläser, die nicht stärker erhitzt werden dürfen, und die aufstehenden Laborzentrifugen.

Achten Sie beim Zentrifugieren immer darauf, daß die Zentrifuge gleichmäßig belastet ist, da sonst die Lagerung kaputt geht.

Hat sich der Niederschlag gut abgesetzt, kann die überstehende Lösung (=Zentrifugat) abgegossen werden (=dekantieren) oder mit der Tropfpipette abpipettiert werden (=abhebern).

Wiederholen Sie die Silberchlorid-Fällung im Zentrifugenglas. Zentrifugieren Sie das Silberchlorid ab und dekantieren Sie bzw. hebern Sie Ihr Zentrifugat ab.

18 Prüfung auf Vollständigkeit einer Fällung

Unterschiedliche Löslichkeit von Niederschlägen

Lösen Sie im Zentrifugenglas eine Spatelspitze einer Mischung aus Kaliumiodid, Kaliumbromid und Kaliumchlorid (KI, KBr, KCl) in 2 ml verdünnter Salpetersäure (2 M  $\text{HNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten). Setzen Sie nun genau 9 Tropfen Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu und durchmischen Sie.

Zentrifugieren Sie den entstandenen Niederschlag ab und setzen Sie wiederum genau 9 Tropfen Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu. Durchmischen Sie nun so vorsichtig, daß der bereits abgesetzte Niederschlag nicht mehr aufgewirbelt wird. Zentrifugieren Sie wiederum und wiederholen Sie den Vorgang so lange bis kein neuer Niederschlag mehr ausfällt.

Beobachtung jeweils bei der Zugabe der Silbernitrat-Lösung:

NS

---

---

---

---

Folgerung: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Es fällt ein Mischung aus Silberiodid ( $\text{AgI}$ ), Silberbromid ( $\text{AgBr}$ ) und Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ) aus. Diese Verbindungen haben eine unterschiedliche Löslichkeit. Silberiodid ist am schwersten löslich und Silberchlorid am leichtesten.



Es fällt deshalb  
zuerst aus: \_\_\_\_\_ Farbe: \_\_\_\_\_  
dann: \_\_\_\_\_ Farbe: \_\_\_\_\_  
und zuletzt: \_\_\_\_\_ Farbe: \_\_\_\_\_

Folgerung: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

### 19 Auswaschen von Niederschlägen

Es genügt beim chemischen Arbeiten meistens nicht, Niederschlag und Lösung durch Filtrieren oder Zentrifugieren mit anschließendem Dekantieren oder Abhebern zu trennen. Der Niederschlag muß noch durch Auswaschen von den anhaftenden Lösungsresten befreit werden.

- a) Verdünnen Sie 2 Tropfen einer Eisen(III)-chlorid-Lösung ( $\text{FeCl}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) im Zentrifugenglas mit 0,5 ml dest. Wasser. Füllen Sie mit verdünnter Ammoniak-Lösung (6,5 M  $\text{NH}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) das Hydroxid.



Zentrifugieren Sie den Niederschlag ab und werfen Sie die überstehende klare Lösung.

Der isolierte Eisen(III)-hydroxid-Niederschlag soll nun 5 mal mit jeweils 0,5 ml dest. Wasser sauber ausgewaschen werden. Im Anschluß daran wird die Chloridionen-Konzentration in jedem Waschwasser überprüft.

Wirbeln Sie den Eisen(III)-hydroxid-Niederschlag im Zentrifugenglas mit 0,5 ml dest. Wasser auf und zentrifugieren Sie. Hebern Sie mit einer Tropfpipette das klare Zentrifugat ab und isolieren es im Reagenzglas 1.

Wiederholen Sie diesen Vorgang 5 mal, so daß die Reagenzgläser 1 bis 5 mit jeweils 0,5 ml Waschwasser gefüllt sind.

Säuern Sie nun jedes Waschwasser mit 1 ml verdünnter Salpetersäure (2 M  $\text{HNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) an und setzen Sie jeweils 2 Tropfen Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ).

Beobachten Sie die Menge des Niederschlages:

Reagenzglas 1: viel  
Reagenzglas 2: ziemlich viel  
Reagenzglas 3: wenig  
Reagenzglas 4: ganz wenig  
Reagenzglas 5: nichts

- b) Wiederholen Sie im Zentrifugenglas die Fällung des Eisen(III)-hydroxids. Zentrifugieren Sie den Niederschlag ab und werfen Sie die überstehende klare Lösung.

Der isolierte Eisen(III)-hydroxid-Niederschlag soll nun wieder mit insgesamt 2,5 ml dest. Wasser sauber ausgewaschen werden. Doch dieses Mal führen Sie nur 2 Waschvorgänge (einmal 2 ml und einmal 0,5 ml) durch.

Säuern Sie die beiden Waschlösungen mit 1 ml verdünnter Salpetersäure (2 M  $\text{HNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) an und setzen Sie 2 Tropfen Silbernitrat-Lösung ( $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachten Sie die Menge des Niederschlages:

Reagenzglas 1: viel Ns ✓

Reagenzglas 2: wenig Ns ✓

Sie haben bei beiden Versuchsreihen das selbe Volumen Waschflüssigkeit verwendet. Vergleichen Sie die Ergebnisse.

Folgerung: sichtbar mit wenig LM nachfolgend ist  
lassen aber auch mit viel

## 20 Einengen, Eindampfen zur Trockene, Abrauchen

Einengen: Verminderung der Flüssigkeit;  
die Lösung wird konzentrierter

Eindampfen zur Trockene: Entfernung der flüssigen Phase;  
ein Feststoff bleibt übrig

Abrauchen: Entfernung von Stoffen, die bei höherer  
Temperatur in die Gasphase übergehen  
- unter dem Abzug arbeiten -

- a) Lösen Sie 1 Spatel Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Kasten) in der Eindampfschale in ca. 2 ml dest. Wasser. Erhitzen Sie Ihre Eindampfschale auf dem Asbestnetz im Abzug. Setzen Sie dabei Ihre Schutzbrille auf.

Beobachtung: über dem dampft ab Salz bleibt  
übrig ✓

- b) Wiederholen Sie den Versuch indem Sie 1 Spatel Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) in der Eindampfschale in ca. 2 ml dest. Wasser lösen.

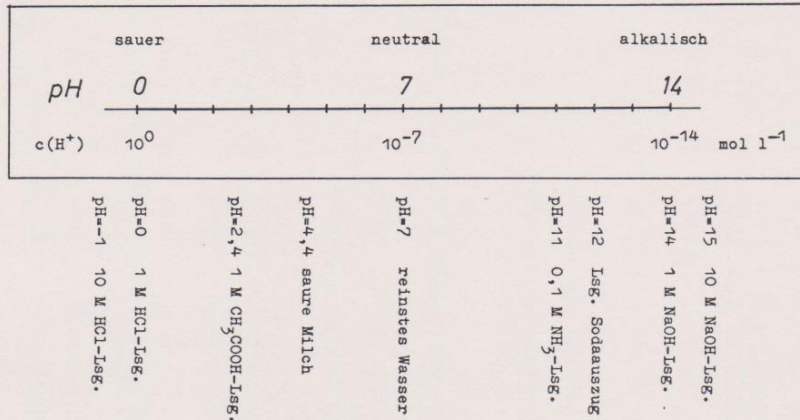
Beobachtung: siehe a) ✓



21 pH-Wert und Indikatoren

pH-Wert: negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration, wobei die Einheit von  $c(\text{H}^+)$   $\text{mol l}^{-1}$  ist.

oder: Der pH-Wert zeigt an, wie sauer bzw. alkalisch (=basisch) eine Lösung ist.



- a) Füllen Sie ein Reagenzglas mit dest. Wasser und tauchen Sie ein Universalindikatorstäbchen mit den aufgeklebten Papieren nach unten in die Lösung. Vergleichen Sie das verfärbte Papier mit der Tabelle auf der Hülle der Indikatorstäbchen. (Ein Indikatorstäbchen ist nur einmal zu verwenden!)

entsalztes Wasser, wie wir es verwenden hat pH 7 ✓

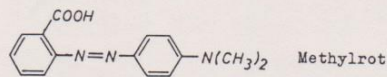
- b) Geben Sie verdünnte Salzsäure (2 M HCl-Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas und bestimmen Sie wiederum mit Hilfe der Indikatorstäbchen den pH-Wert.

2 M HCl-Lsg. hat pH 0 ✓

- c) Tropfen Sie verdünnte Natronlauge (2 M NaOH-Lsg. aus dem Kasten) in ein Reagenzglas und messen Sie den pH-Wert.

2 M NaOH-Lsg. hat pH 14 ✓

Säure-Base-Indikatoren: Substanzen, die durch Farbänderung bestimmte pH-Bereiche anzeigen.



- a) Im Reagenzglas geben Sie zu 1 ml verdünnter Salzsäure (2 M HCl-Lsg. aus dem Kasten) 2 Tropfen Methylrot-Indikatorlösung (aus dem Regal). Tropfen Sie unter Durchmischen verdünnte Natronlauge (2 M NaOH-Lsg. aus dem Kasten) zu bis eine Farbänderung eintritt. Messen Sie den pH-Wert. Tragen Sie Ihre Versuchsergebnisse in die Tabelle ein.
- b) Wiederholen Sie obigen Versuch mit einem frischen Reagenzglas und setzen Sie als Indikator Phenolphthalein-Lösung (aus dem Regal) zu.
- c) Setzen Sie nun Methylviolett-Lösung (aus dem Kasten) als Indikator ein.

Indikator	pH-Wert	Farbe	pH-Wert	Farbe
Methylrot	1	rot	14	gelb
Phenolphthalein	0	farlos	12	hell-rosa
Methylviolett	1	gelb	14	grün

## 22 Tüpfelreaktionen

Nachweisreaktionen, bei denen intensiv gefärbte Verbindungen entstehen, werden oft auf der Tüpfelplatte oder auf speziellem Tüpfelpapier durchgeführt.

- a) Geben Sie in eine Vertiefung der Tüpfelplatte 1 Tropfen Nickelsulfat-Lösung ( $\text{NiSO}_4$ -Lsg.). Setzen Sie 1 Tropfen verdünnte Ammoniak-Lösung ( $6,5 \text{ M NH}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu und fällen Sie mit 1 Tropfen 2,3-Butandion-dioxim-Lösung (=Dimethylglyoxim-Lsg. aus dem Kasten) den intensiv gefärbten Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)-Komplex.

Beobachtung: erst Rotfärbung dann  
\_\_\_\_\_

- b) Verdünnen Sie auf der Tüpfelplatte 1 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung ( $\text{FeCl}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) mit 4 Tropfen dest. Wasser. Setzen Sie 1 Tropfen Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lösung ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachtung: grün mit Blaufärbung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
kein Blau  
\_\_\_\_\_

- c) Setzen Sie auf der Tüpfelplatte zu 2 Tropfen Kupfersulfat-Lösung ( $\text{CuSO}_4$ -Lsg. aus dem Regal) 2 Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.

Beobachtung: rotgelbe Lsg.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
\_\_\_\_\_



A ○  
17k. A.  
37k. NaOH  
+ 27k. Chinalizarin

B ○  
17k. od. muß immer sein | 17k. aus Lösg. Magnesium → (muß immer + sein)  
- 18 -  
Magnesium

↑ 23 Blindprobe und Vergleichsprobe



Bei unbekanntem oder schwierigeren Nachweisen sollen immer Blind- und Vergleichsprobe durchgeführt werden.

Vergleichsprobe: Die Nachweisreaktion wird mit einer Lösung, die das gesuchte Ion enthält, und den Nachweisreagenzien durchgeführt.  
Die Vergleichsprobe muß immer positiv sein.  
Um die Wirksamkeit der Nachweischemikalien zu überprüfen, wird eine Vergleichsprobe durchgeführt.

Blindprobe: Die Nachweisreaktion wird mit dest. Wasser und den Nachweisreagenzien durchgeführt.  
Die Blindprobe muß immer negativ sein.  
Um die Reinheit der Nachweischemikalien zu überprüfen, wird eine Blindprobe durchgeführt.

Vorschrift des Magnesium-Nachweises mit Chinalizarin-Lösung auf der Tüpfelplatte:

Versetzen Sie 1 Tropfen der Probelösung auf der Tüpfelplatte mit 3 Tropfen verdünnter Natronlauge (2 M NaOH-Lsg. aus dem Kasten) und fügen Sie 2 Tropfen Chinalizarin-Lösung (aus dem Kasten) zu.

a) Setzen Sie auf der Tüpfelplatte eine Vergleichsprobe für den Magnesium-Nachweis an. Lösen Sie zu diesem Zweck im Reagenzglas etwas Magnesiumacetat ( $Mg(CH_3COO)_2$  aus dem Regal) in dest. Wasser und setzen Sie 1 Tropfen dieser Lösung statt der Probelösung ein.

Beobachtung: blau gesprenkelt

b) In einer anderen Vertiefung der Tüpfelplatte führen Sie nun mit 1 Tropfen dest. Wasser die Blindprobe dieses Nachweises durch.

Beobachtung: blau o. Sprenkel

c) Untersuchen Sie die Probelösung 1 auf die Anwesenheit von Magnesiumionen.

Beobachtung: blau gesprenkelt was heißt das f. die Probelösung, Mg<sup>2+</sup> oder nicht?

d) Untersuchen Sie die Probelösung 2 auf die Anwesenheit von Magnesiumionen.

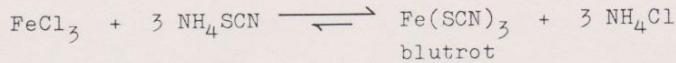
Beobachtung: blau

Folgerung: Blau gesprenkelt bedeutet Magnesium  
denn Blau bedeutet kein Mg

24 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen in homogener Phase verlaufen nie vollständig, sondern bleiben in einem Zustand, dem dynamischen Gleichgewicht, stehen. Hier liegt jedoch kein statischer Zustand vor, sondern in der Zeiteinheit laufen gleich viele "Hin-" und "Rückreaktionen" ab.

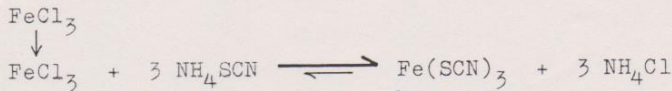
Geben Sie in ein 400 ml Becherglas 10 ml dest. Wasser und setzen Sie 1 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung ( $\text{FeCl}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) und 1 Spatel Ammoniumthiocyanat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  aus dem Kasten) zu.



Wird auf ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, ein Zwang ausgeübt, indem man die äußeren Bedingungen wie Konzentration, Temperatur oder Druck ändert, so verschiebt sich nach dem Prinzip von Le Chatelier das Gleichgewicht so, daß dem Zwang ausgewichen wird.

Verdünnen Sie die blutrote Lösung im Becherglas mit dest. Wasser auf 100 ml, so daß die Lösung nur mehr gelblich-rot gefärbt ist. Füllen Sie mit Hilfe einer Tropfpipette mit dieser Lösung 3 Reagenzgläser jeweils halb voll.

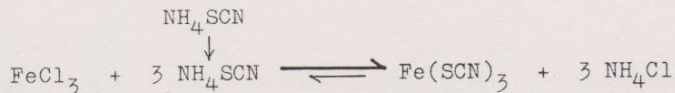
- a) Setzen Sie zu der Lösung im Reagenzglas 1 noch 1 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung ( $\text{FeCl}_3$ -Lsg. aus dem Kasten) zu.



Beobachtung: Lösung färbt sich blutrot

Folgerung: Gleichgewicht verschiebt sich auf die  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Seite nach rechts

- b) Fügen Sie zu der Lösung im Reagenzglas 2 noch 2 Spatel Ammoniumthiocyanat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  aus dem Kasten) zu.



Beobachtung: Rotfärbung

Folgerung: Es entsteht mehr <sup>Thiocyanat</sup> Zyanat



ARBEITSANLEITUNG  
FÜR DIE  
QUALITATIVE HALBMIKROANALYSE

zusammengestellt von Dr. Ernst Wolfgang Meineke  
1987 überarbeitet von Claudia Breuer

Inhaltsverzeichnis:

Vorproben für Kationen aus der Ursubstanz	Seite	3
Flammenfärbung und Spektralanalyse	Seite	4
Oxidationsschmelze	Seite	7
Boraxperle	Seite	8
Nachweisreaktionen für Kationen aus der Ursubstanz	Seite	9
Ammonium-Nachweis	Seite	9
Kalium-Nachweis	Seite	10
Leuchtprobe	Seite	10
Fleitmannprobe	Seite	10
Kationentrennungsgang	Seite	11
Anionen, die den Kationentrennungsgang beeinflussen	Seite	12
Lösen der Ursubstanz	Seite	13
1. Gruppe: Salzsäure-Gruppe	Seite	14
Pb <sup>2+</sup> -Nachweis mit Kaliumchromat-Lsg.	Seite	14
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Nachweis als metallisches Quecksilber	Seite	15
Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Nachweis als Silber(I)-chlorid	Seite	15
2. Gruppe: Hydrogensulfid-Gruppe	Seite	16
a) Kupfer-Gruppe	Seite	17
Bi <sup>3+</sup> -Nachweis als metallisches Bismut	Seite	18
Bi <sup>3+</sup> -Nachweis mit Kaliumiodid-Lsg. und Oxin-Lsg.	Seite	18
Bi <sup>3+</sup> -Nachweis mit Thioharnstoff	Seite	18
Cu <sup>2+</sup> -Nachweis mit Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg.	Seite	19
b) Arsen-Gruppe	Seite	20
Hg <sup>2+</sup> -Nachweis als Amalgam	Seite	20
Hg <sup>2+</sup> -Nachweis mit Zinn(II)-chlorid-Lsg.	Seite	20
Sb <sup>3+</sup> -Nachweis als metallisches Antimon	Seite	21
Sb <sup>3+</sup> -Nachweis mit Rhodamin B-Lsg.	Seite	22
As <sup>3+</sup> -Nachweis mit Silbernitrat-Lsg.	Seite	22
3. Gruppe: Ammoniak-Gruppe	Seite	23
Cr <sup>3+</sup> -Nachweis mit Hydrogenperoxid-Lsg. und Amylalkohol	Seite	25
Al <sup>3+</sup> -Nachweis mit Morin-Lsg.	Seite	26
Al <sup>3+</sup> -Nachweis durch Komplexbildung mit Natriumfluorid-Lsg.	Seite	26
Fe <sup>3+</sup> -Nachweis als "Berliner Blau"	Seite	27
Fe <sup>3+</sup> -Nachweis als blutrotes Eisen(III)-thiocyanat	Seite	27
Mn <sup>2+</sup> -Nachweis durch Oxidation durch Mennige	Seite	27
4. Gruppe: Ammoniumsulfid-Gruppe	Seite	28
Co <sup>2+</sup> -Nachweis als blaues Cobaltthiocyanat	Seite	29
Ni <sup>2+</sup> -Nachweis mit 2,3-Butandiondioxim-Lsg.	Seite	29
Zn <sup>2+</sup> -Nachweis mit Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg.	Seite	30
Mn <sup>2+</sup> -Nachweis durch Oxidation mit Mennige	Seite	30
5. Gruppe: Ammoniumcarbonat-Gruppe	Seite	31
Ba <sup>2+</sup> -Nachweis mit Kaliumchromat-Lsg.	Seite	32
6. Gruppe: Lösliche Gruppe	Seite	33
Hg <sup>2+</sup> -Nachweis mit Titanigelb-Lsg.	Seite	33
Mg <sup>2+</sup> -Nachweis mit Chinalizarin-Lsg.	Seite	34



## Vorproben für Kationen aus der Ursubstanz

Die Vorproben geben Hinweise auf die Zusammensetzung einer Substanz. Sie sind insofern unerlässlich, als sie uns durch wichtiges Tatsachenmaterial in die Lage versetzen, den Gang der Kationentrennung in der richtigen Weise auszuwählen und gemeinschaftlich mit ihm und den Anionennachweisen die Zusammensetzung einwandfrei zu ermitteln.

Diese Nachweisverfahren sind selbstverständlich nicht nur auf die Ursubstanz als Vorprobe beschränkt, sondern können sinngemäß auch an entsprechender Stelle des Analysenganges als Identifizierungsreaktion vorgenommen werden.

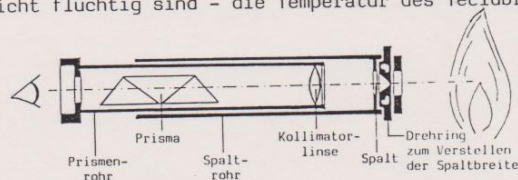
## Flammenfärbung und Spektralanalyse

Alle Elemente senden im atomaren oder ionisierten gasförmigen Zustand bei hohen Temperaturen oder elektrischer Anregung Licht von bestimmter Farbe (Wellenlänge) aus. Da jedoch die Farben einzelner Elemente sich gegenseitig überdecken können, ist die Anwendung eines Spektralapparates vorteilhafter.

Durch einen Spektralapparat betrachtet, zeigt sich, daß das ausgesandte Licht aus bestimmten, für das Element charakteristischen Spektrallinien besteht.

Ein Linienspektrum kommt dadurch zustande, daß die äußeren Elektronen eines Atoms durch die Anregung kurzzeitig auf ein höheres Energieniveau angehoben werden und beim Zurückfallen auf ein niederes Niveau ihre Energie als Strahlung ganz bestimmter Wellenlänge wieder abgeben.

Die Anregungsbedingungen sind bei den Elementen äußerst verschieden. Für die Alkali- und Erdalkalimetalle und einige andere Elemente genügt - falls die Verbindungen leicht flüchtig sind - die Temperatur des Teclubrenners.



### Ausführung der Flammenfärbung:

An die Spitze eines Magnesiastäbchens wird mit Hilfe von verd. Salzsäure etwas der feingepulverten Ursubstanz aufgenommen. In einem möglichst dunklen Abzug erhitzt man das Stäbchen mit möglichst heißer Flamme. Zur Identifikation von Kaliumsalzen ist es sinnvoll, die Flammenfärbung durch ein blaues Kobaltglas zu betrachten.

Verbindungen von:	Flammenfärbung	Flammenfärbung mit Kobaltglas
Na	gelb (lang anhaltend)	
K	violett	rotviolett (anhaltend)
Ca	ziegelrot ( $\text{SO}_4^{2-}$ red.)	schwach rötlich (spät)
Sr	karminrot ( $\text{SO}_4^{2-}$ red.)	rot (kurz)
Ba	hellgrün ( $\text{SO}_4^{2-}$ red.)	
Cu	grün bis blaugrün	
As, Hg, Pb, } Sb, Sn }	fahlblau (wenig char.)	



Ausführung der Spektralanalyse:

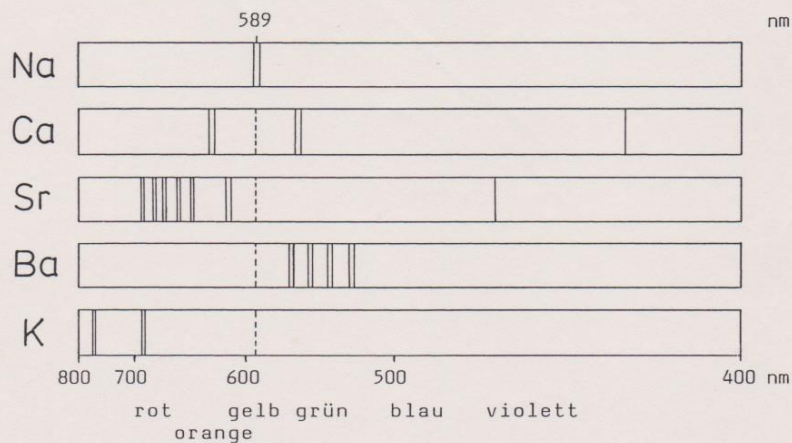
Als Spektralapparat dient für einfache Untersuchungen ein Handspektroskop.

In einem möglichst dunklen Abzug wird das Spektroskop nahezu waagrecht an ein Stativ eingespannt. Der Brenner wird so vor den Spalt des Spektroskops gestellt, daß sich ein Abstand von ca. 10 cm (ca. eine Handbreite) ergibt. Das Spektroskop sollte so ausgerichtet sein, daß der Strahlengang die heißeste Zone des Brenners knapp über dem blauen Innenkegel erreicht.

Einstellung des Spektroskops:

Vor dem Spektroskopieren der Substanz ist es unerlässlich, für die richtige, individuelle Einstellung des Spektroskops zu sorgen.

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird mit verd. Salzsäure angefeuchtet und in die "Rauschende Brennerflamme" gehalten. Wenn das Stäbchen aufglüht, wird mit dem Drehring zum Verstellen der Spaltbreite der Lichteinfall so reduziert, daß nur noch das gelbe Natriumlicht als schmale Linie zu erkennen ist. Durch Hereindrücken bzw. Herausziehen des Prismenrohres wird die Linie scharf eingestellt. Gegebenenfalls kann mit dem Drehring die Spaltbreite nachkorrigiert werden.

Spektrallinien von Na, Ca, Sr, Ba, K

Substanzen, die zum Spektroskopieren eingesetzt werden können:

- 1) Ursubstanz (wenn die Erdalkalimetalle nicht als unlösliche Sulfate vorliegen):  
Mit verd. Salzsäure wird an die Spitze eines Magnesiastäbchens etwas Ursubstanz aufgenommen und spektroskopiert.  
Bedenken Sie aber, daß manche Schwermetalle, die sich in Ihrer Analysesubstanz befinden können, ebenfalls, wenn auch weniger charakteristische Linien ergeben können, die vorwiegend im grünen bis blauen Bereich erscheinen.
- 2) Ursubstanz und Magnesiumpulver:  
Liegen die Erdalkalimetalle als Sulfate vor, muß zum Spektroskopieren Magnesiumpulver als Reduktionsmittel verwendet werden. In stark exothermer Reaktion wird Sulfat zu Sulfid reduziert und gleichzeitig Magnesium zu Magnesiumoxid oxidiert.  
Nach der Aufnahme der Ursubstanz auf das Magnesiastäbchen, wird es in Magnesiumpulver getaucht. Unter "Abfunken" in der Flamme findet die Redoxreaktion statt.
- 3) Niederschlag der Ammoniumcarbonat-Fällung des Kationentrennungsganges:  
Der Niederschlag, den man im Kationentrennungsgang bei der Ammoniumcarbonat-Gruppenfällung erhalten hat, wird mit Salzsäure spektroskopiert.
- 4) Unlöslicher Rückstand:  
Liegt nach dem Lösen der Ursubstanz ein weißer, unlöslicher Rückstand vor, so muß dieser mit Wasser gut ausgewaschen werden. Man vermischt den Rückstand im Zentrifugenglas mit etwa der selben Menge Magnesiumpulver. Dieser "Brei" wird ohne Salzsäure aufgenommen und abgefunkt.
- 5) Rückstand des "Schwefelsauren Auszuges":  
Mehrere Spatelspitzen der Ursubstanz werden mit 2-3 ml verd. Schwefelsäure aufgeköcht. Nachdem kalt zentrifugiert wurde, wird der Rückstand mehrmals mit Wasser gründlich ausgewaschen. Der schwach feuchte Rückstand wird mit Magnesiumpulver vermischt und spektroskopiert.
- 6) Rückstand des "Schwefelsauren Auszuges" nach dem Lösen der Ursubstanz:  
Enthält Ihre Substanz einen unlöslichen Rückstand, der das Spektroskopieren beeinträchtigt, so muß nach dem Lösen der Ursubstanz in Salzsäure dieser abgetrennt werden. Die salzsaure Lösung wird mit konz. Schwefelsäure versetzt und gut abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag, der Barium- bzw. Strontiumsulfat enthalten kann, wird abgetrennt und mit Wasser gut ausgewaschen. Mit Magnesiumpulver kann dann spektroskopiert werden.



## Oxidationsschmelze

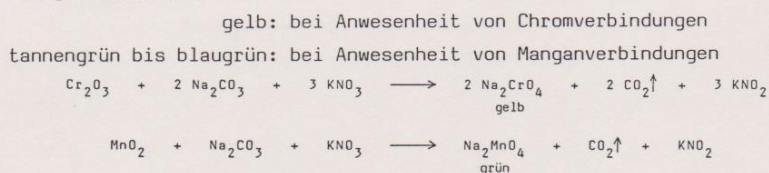
Oxidierbare, z.T. schwer lösliche Verbindungen von Chrom und Mangan können durch die Oxidationsschmelze zu charakteristisch gefärbten Chromat- ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) bzw. Manganat(VI)-Salzen ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) oxidiert werden.

### Ausführung:

Wenig der feinverriebenen Ursubstanz wird auf einer Magnesiarinne mit der 6-8 fachen Menge einer Mischung aus Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) im Verhältnis 3:1 versetzt.

Das Gemisch auf der Rinne wird nun bei möglichst hoher Temperatur längere Zeit aufgeschmolzen bis die Gasentwicklung beendet ist und ein homogener Schmelzkuchen entstanden ist.

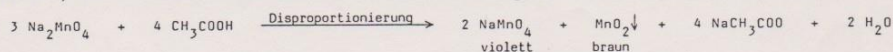
Nach dem Erkalten der Schmelze können, auch auf der Rückseite der Rinne folgende Färbungen auftreten:



### Nachweis von Mangan-Verbindungen:

Werden auf die kalte, grüne Schmelze 2-3 Tropfen verd. Essigsäure gegeben, so entsteht eine violett gefärbte Lösung, in der sich ein brauner Niederschlag von Mangandioxid abscheidet.

Diese Disproportionierungsreaktion ist als Nachweis für Manganverbindungen zu werten, wenn zuvor die Oxidationsschmelze fachgerecht durchgeführt wurde.



### Nachweis von Chrom-Verbindungen:

Die Magnesiarinne mit der gelb gefärbten Schmelze wird im Zentrifugenglas mit 1-2 ml Wasser einige Minuten aufgekocht. Die Lösung wird anschließend filtriert und gut abgekühlt. Dieser Lösung, die durch Chromationen deutlich gelb gefärbt sein muß, setzt man ca. 0,5 ml Amylalkohol und 1-2 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. zu. Nach nochmaligem Abkühlen gibt man tropfenweise und unter ständigem Schütteln verd. Schwefelsäure zu. Bei Anwesenheit von Chromat färbt sich die Alkoholphase blau.



## Boraxperle

Schmilzt man Borax (Natriumtetraboratdecahydrat -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), gibt ein Schwermetallsalz hinzu und erhitzt längere Zeit in der rauschenden Teclubrennerflamme, so können z.T. charakteristische Färbungen durch Bildung von Schwermetallboraten auftreten.

Obwohl praktisch alle Schwermetallsalze gefärbte Boraxperlen ergeben, sind hier nur diejenigen aufgeführt, deren Färbung typisch ist und bei deren Durchführung nicht von Bedeutung ist, ob sie in der oxidierenden oder reduzierenden Flammezone aufgeschmolzen werden.

Co-Verbindungen:	dunkelblau
Cu-Verbindungen:	hellblau
Cr-Verbindungen:	smaragdgrün
Mn-Verbindungen:	violett bis braun (bei starker Sättigung)
Ni-Verbindungen:	grau bis dunkelbraun

### Ausführung:

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird in der rauschenden Teclubrennerflamme zum Glühen erhitzt und heiß in Borax, das man auf der Tüpfelplatte bereithält, eingedrückt. Dabei schmilzt ein wenig Borax an, das beim Erhitzen in eine glasklare Perle verwandelt wird. Dieser Vorgang ist so lange zu wiederholen, bis die Perle mindestens Streichholzkopfgröße erreicht hat.

Nun wird die heiße Boraxperle leicht in die feingepulverte Analysesubstanz auf der Tüpfelplatte (oder u.U. auch in einzelne isolierte, typische Kristalle der Ursubstanz) eingedrückt. Es genügt völlig, wenn einige wenige Kristalle an der Perle hängen bleiben. Wird zuviel Substanz aufgenommen, so entstehen äußerst intensiv gefärbte Perlen, die keine Farbunterscheidung mehr zulassen. Die Substanz wird nun in der Brennerflamme bei möglichst hoher Temperatur 5-10 Minuten unter Drehen des Magnesiastäbchens mit dem Borax innig verschmolzen. Nach dem Abkühlen kann die entstandene Farbe beurteilt werden.





## Nachweisreaktionen für Kationen aus der Ursubstanz

Einige wenige Nachweise für Kationen werden durch die Anwesenheit anderer Ionen nicht gestört. Diese Nachweise können und sollen daher direkt aus der Ursubstanz durchgeführt werden.

### Ammonium-Nachweis

1-2 Spatelspitzen Ursubstanz werden auf ein Uhrglas gebracht. Nun setzt man einige Tropfen verd. Natronlauge zu.

Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen wird Ammoniak freigesetzt. Dieser kann durch den Geruch oder durch Verfärbung von Lackmuspapier identifiziert werden.

Dazu deckt man nach der Zugabe der Natronlauge das Uhrglas mit einem zweiten Uhrglas ab. Über das Loch wird ein kleiner Streifen eines angefeuchteten, roten Lackmuspapieres gelegt. Wird Ammoniak freigesetzt, muß sich das Lackmuspapier nach kurzer Zeit blau verfärben.

Achtung: Auch durch Natronlauge-Spritzer wird das Lackmuspapier blau verfärbt.





## Kationentrennungsgang

Entscheidend für die Durchführung des Kationentrennungsganges ist die Wahl des Lösungsmittels zum Lösen der Ursubstanz.

Mitunter kommt man schon mit Wasser als Lösungsmittel aus, gewöhnlich werden aber verdünnte und konzentrierte Säuren eingesetzt. Eine Regel, welches das beste Lösungsmittel ist, kann jedoch nicht gegeben werden.

Bei dem hier aufgeführten Kationentrennungsgang wird die Ursubstanz in verdünnter und konzentrierter Salzsäure gelöst. Weichen Sie bitte von dem angegebenen Lösungsmittel nur dann ab, wenn Ihnen die anorganischen Zusammenhänge und Reaktionen vertraut sind. Durch die Verwendung eines anderen Lösungsmittels wie z.B. Schwefel- oder Salpetersäure ändert sich der Verlauf des Trennungsganges ganz erheblich.

Durch den Lösevorgang soll erreicht werden, daß

- sehr viel der Analysesubstanz gelöst wird,
- keine starken Oxidationsmittel mehr vorliegen und
- möglichst viele Anionen beseitigt werden, die den Kationentrennungsgang stören oder beeinflussen können.

## Anionen, die den Kationentrennungsgang beeinflussen

- $\text{NO}_3^-$ : Bei der Hydrogensulfid-Fällung in saurem Medium oxidiert Nitrat das Hydrogensulfid zu Schwefel. Dadurch wird mehr Hydrogensulfid verbraucht und es ist langwieriger, eine vollständige Fällung zu erreichen. Außerdem sind die Farben der einzelnen Sulfide schwerer zu erkennen.  
Beseitigung der Störung: Das Zentrifugat der Abtrennung der "Salzsäure-Gruppe" wird in der Eindampfschale im Abzug zur Trockene eingedampft. Dann befeuchtet man mit konz. Salzsäure und dampft wiederum zur Trockene ein. Nitrat wird hierbei ausgetrieben. Der Rückstand wird wie die Ursubstanz in verd. und konz. Salzsäure aufgenommen.  
Achtung: Es können leichter flüchtige Substanzen sublimieren.
- $\text{PO}_4^{3-}$ : Bei der Ammoniak-Gruppenfällung können die Ionen der nachfolgenden Gruppen vorzeitig in Form schwerlöslicher Phosphate wie z.B. Calciumphosphat und Ammoniummagnesiumphosphat gefällt werden.  
Beseitigung der Störung: Vor der Fällung der "Ammoniak-Gruppe" müssen aus der salzsauren Lösung die Nachweise für Eisen(III) durchgeführt werden. Anschließend wird Eisen(III)-chlorid-Lsg. zugesetzt. Dadurch wird Phosphat in der "Ammoniak-Gruppe" als schwerlösliches Eisen(III)-phosphat mitgefällt.
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : Oxalat kann beim Fällern der "Ammoniak-" oder "Ammoniumsulfid-Gruppe" die Ionen der "Ammoniumcarbonat-Gruppe" vorzeitig in Form schwerlöslicher Oxalate fällen.  
Beseitigung der Störung: Nach Abtrennung der "Hydrogensulfid-Gruppe" und Verkochen des überschüssigen Hydrogensulfids gibt man zur verbleibenden Lösung einige Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. und kocht einige Minuten. Dabei wird nicht nur Oxalat zu Kohlenstoffdioxid oxidiert, sondern auch Eisen(II) zu Eisen(III) und Chrom(III) zu Chrom(VI). Durch längeres Kochen wird überschüssiges Hydrogenperoxid wieder zerstört.
- $\text{SiO}_3^{2-}$ : Kieselsäure kann in der "Ammoniak-Gruppe" eine Aluminiumhydroxid-fällung vortäuschen. Beim Aluminium(III)-Nachweis mit Morin-Lsg. tritt ebenfalls grüne Fluoreszenz auf.  
Beseitigung der Störung: Die Ursubstanz wird mehrere Male im Abzug mit konz. Salzsäure befeuchtet und zur Trockene eingedampft. Dabei geht die teilweise lösliche Kieselsäure in unlösliches Siliciumdioxid über und kann nach dem Aufnehmen mit verd. und konz. Salzsäure abgetrennt werden.
- $\text{S}^{2-}$ : Es können beim Lösen der Ursubstanz in Salzsäure die Ionen der "Kupfer-" und "Arsen-Gruppe" vorzeitig als Sulfide gefällt werden.



## Lösen der Ursubstanz

Etwa 100 mg der feinverriebenen Ursubstanz (dies entspricht bei Verwendung eines entsprechenden Halbmikrospatels einem gehäuften Spatel oder 2-3 Spatelspitzen) werden im Zentrifugenglas vorsichtig mit 3 ml verd. Salzsäure und 1 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Suspension erhitzt man unter häufigem Verrühren 10 Minuten im siedenden Wasserbad.

Danach muß das Gemisch erst wieder unter der Wasserleitung gut gekühlt werden, ehe man durch Zentrifugieren Niederschlag und Lösung trennen kann.

### Auswaschen des Niederschlages:

Bleibt nach dem Lösen der Ursubstanz in Salzsäure ein Rückstand, so muß dieser ausgewaschen werden. Der abgetrennte Niederschlag wird mit 1 ml kalter, verd. Salzsäure aufgewirbelt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird zum ersten Zentrifugat gegeben. Nun wäscht man einmal mit 1 ml kaltem Wasser aus und verwirft nach dem Zentrifugieren das Waschwasser.

Die abgetrennte Lösung enthält die im Kationentrennungsgang der "Salzsäure-Gruppe" folgenden analytischen Gruppen.

Im abgetrennten Niederschlag können enthalten sein:

a) unlösliche Chloride der "Salzsäure-Gruppe":

AgCl	weiß	PbCl <sub>2</sub>	weiß	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	weiß
------	------	-------------------	------	---------------------------------	------

b) unlösliche Rückstände:

SnO <sub>2</sub>	weiß	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	weiß	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	grün
BaSO <sub>4</sub>	weiß	SiO <sub>2</sub>	weiß	AgBr	hellgelb
AgI	gelb	PbBr <sub>2</sub>	hellgelb	PbI <sub>2</sub>	gelb

c) schwerlösliche Rückstände, die z.T. in Lösung gehen:

PbSO <sub>4</sub>	weiß	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotbraun	MnO <sub>2</sub>	schwarz
SrSO <sub>4</sub>	weiß	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz		

d) schlecht lösliche Verbindungen, die sich aber u.U. ganz auflösen können:  
(Dies ist abhängig von der vorhandenen Menge, der Anwesenheit anderer

Ionen, der Dauer des Lösevorganges und der Konzentration der Salzsäure.)

PbSO <sub>4</sub>	weiß	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	weiß	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	weiß
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz	CaSO <sub>4</sub>	weiß	CaF <sub>2</sub>	weiß

1. Gruppe: Salzsäure - Gruppe  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Hg}_2^{2+}$   $\text{Ag}^+$

Charakteristik: Die Ionen dieser Gruppe werden durch Salzsäure in Form von Chloriden gefällt.

Chloride	Farbe	Löslichkeit der Chloride in Wasser	
		20°C	100°C ( $10^{-3}$ mg/ml)
AgCl	weiß	0,0009	0,02
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	weiß	0,002	0,01
$\text{PbCl}_2$	weiß	9,9	33,4

Der in kalter verd. Salzsäure und kaltem Wasser gut ausgewaschene Rückstand, der nach dem Lösen der Ursubstanz in verd. und konz. Salzsäure entstanden ist, kann die Ionen der "Salzsäure-Gruppe" in Form von Chloriden enthalten.

Abtrennung von Blei(II):

Den isolierten Niederschlag versetzt man mit 2 ml Wasser und verrührt die Suspension 1-2 Minuten im siedenden Wasserbad. Nun wird das noch heiße Gemisch rasch filtriert und das Filtrat sofort auf die Anwesenheit von Blei(II) geprüft.

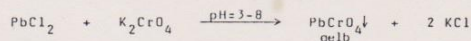
$\text{Pb}^{2+}$

Nachweis mit Kaliumchromat-Lsg.:

Zu der auf Blei(II) zu prüfenden klaren Lösung gibt man eine Spatelspitze festes Natriumacetat, so daß pH=3-8 erreicht wird. Nun setzt man 1-2 Tropfen Kaliumchromat-Lsg. zu. Bei Anwesenheit von Blei(II) bildet sich ein gelber Niederschlag von Bleichromat.

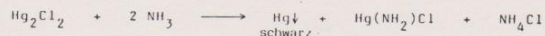
Dieser Niederschlag sollte abzentrifugiert und isoliert werden.

Beim Versetzen mit verd. Natronlauge löst sich der gelbe Bleichromat-Niederschlag wieder auf. Im Gegensatz hierzu ist das ebenfalls gelbe Bariumchromat in verd. Natronlauge unlöslich.



Trennung von Quecksilber(I) und Silber(I):

Der weiße Rückstand auf dem Filterpapier, der u.a. Quecksilber(I)-chlorid und Silberchlorid enthalten kann, wird mit 0,5 ml konz. Ammoniak-Lsg. und 1 ml verd. Ammoniak-Lsg. versetzt. Das klare Filtrat wird in einem Reagenzglas aufgefangen.







## 2. Gruppe: Hydrosulfid-Gruppe

a) "Kupfer-Gruppe":  $\text{Bi}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Pb}^{2+}$ )    b) "Arsen-Gruppe":  $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Sb}^{3+}$   $\text{As}^{3+}$  ( $\text{Sn}^{2+}$ )

Charakteristik: Die Ionen dieser Gruppe werden durch Hydrosulfid in saurem Medium in Form von Sulfiden gefällt.

Ausgangslösung für die Sulfidfällung ist das Zentrifugat der "Salzsäure-Gruppe", das etwa 2 molar salzsauer sein soll. Vor der Fällung kann mit 1 Tropfen dieser Lösung auf die Anwesenheit von Quecksilber(II) geprüft werden. (vgl. S.20)  
Man teilt die Lösung (Rest als Reserve aufheben!) und verdünnt im Zentrifugenglas auf das Doppelte.

### Einstellung des pH-Wertes für die Fällung:

Die Lösung wird auf Methylviolett-Papier<sup>x)</sup> getüpfelt.

Frisch befeuchtet muß das Indikatorpapier eine gelb-grüne Farbe zeigen (pH=0,5).

Bei Gelbfärbung: Einige Tropfen verd. Ammoniak-Lsg. zusetzen.

Bei Grünblaufärbung: Einige Tropfen verd. Salzsäure zusetzen.

### Durchführung der Hydrosulfid-Fällung:

Ohne Rücksicht auf die etwaige Gegenwart eines Niederschlages erhitzt man die Lösung im Wasserbad auf 60-70°C und fällt die Kationen der "Hydrosulfid-Gruppe", indem bis zur vollständigen Fällung  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas (ca. 3-5 min.) eingeleitet wird. Nach der Fällung wird rasch zentrifugiert und die Lösung abgetrennt.

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Fällung wird das Zentrifugat auf das Doppelte verdünnt und noch einmal  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas eingeleitet.

Ist noch einmal ein Niederschlag ausgefallen, so muß in das abgetrennte Zentrifugat - diesmal ohne zu verdünnen - wieder Hydrosulfid eingeleitet werden.

Dieser Vorgang ist zu wiederholen, bis die Fällung vollständig durchgeführt wurde. Alle erhaltenen Niederschläge müssen vereinigt werden.

Die abgetrennte Lösung enthält die im Kationentrennungsgang noch folgenden analytischen Gruppen.

Die gesamten Sulfidniederschläge werden zweimal gründlich mit je 1 ml Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser wird verworfen.

### Auftrennung in Kupfer- und Arsen-Gruppe:

Die Sulfid-Niederschläge werden gleich anschließend unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 2 ml 1 molarer Natriumsulfid-Lsg. und 1 ml Natronlauge etwa 5-10 Minuten verrührt und zentrifugiert.

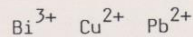
Rückstand: Kationen der Kupfer-Gruppe als unlösliche Sulfide.

Zentrifugat: Kationen der Arsen-Gruppe als lösliche Thiosalze.

x) Das Methylviolett-Papier erhält man, indem ein Filterpapier mit Methylviolett-Lsg. getränkt und anschließend wieder getrocknet wird.



## a) Kupfer - Gruppe



Charakteristik: Die Sulfide dieser Gruppe sind in verd. Salzsäure und in Natriumsulfid-Lsg. unlöslich.

Farbe und Löslichkeit der Sulfide der "Kupfer-Gruppe":

Sulfide	Farbe	Lösungsmittel
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	d.braun	konz. HCl-Lsg., heiße verd. $\text{HNO}_3$ -Lsg.
$\text{CuS}$	schwarz	heiße konz. HCl-Lsg., heiße verd. $\text{HNO}_3$ -Lsg.
$\text{Cu}_2\text{S}$	schwarz	konz. HCl-Lsg., heiße verd. $\text{HNO}_3$ -Lsg.
$\text{PbS}$	schwarz	heiße verd. $\text{HNO}_3$ -Lsg.

Lösen der Sulfidniederschläge:

Der in Natriumsulfid-Lsg. unlöslich gebliebene Sulfid-Niederschlag der "Kupfer-Gruppe" wird einmal mit 1-2 ml Wasser ausgewaschen.

Den nur noch schwach feuchten Niederschlag verrührt man einige Minuten im siedenden Wasserbad mit 2 ml verd. und einigen Tropfen konz. Salpetersäure. Dabei werden die Sulfide zerstört und die Kationen der "Kupfer-Gruppe" liegen als lösliche Nitrate vor. Der eventuell gebildete Schwefel wird durch Filtration abgetrennt und verworfen.

Für die weitere Bearbeitung ist unbedingt eine klare Lösung nötig.

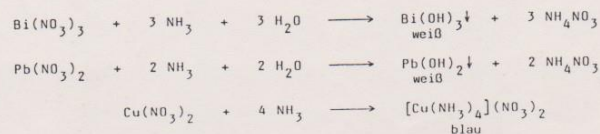
Durchführung der Bismuthydroxid-Fällung:

Das Filtrat, das die gelösten Sulfide in salpetersaurer Lösung enthält, wird vorsichtig mit 1 ml verd. Ammoniak-Lsg. versetzt. Anschließend setzt man unter ständigem Durchmischen tropfenweise konz. Ammoniak-Lsg. zu bis pH=9-10 erreicht ist und erwärmt kurz im Wasserbad.

Der weiße Niederschlag, der Blei- und Bismuthydroxid enthält, wird durch Zentrifugieren von der Lösung, in der Kupfer als blauer Tetraamminkomplex vorliegt, abgetrennt.

Der Niederschlag wird einmal ausgewaschen mit einer Ammoniak-Ammoniumnitratpuffer-Lsg., die man erhält, indem man etwa 2 Spatelspitzen festes Ammoniumnitrat in 1 ml verd. Ammoniak-Lsg. löst. Das Waschwasser wird verworfen.

Dann suspendiert man diesen Niederschlag in möglichst wenig Wasser und prüft diese Suspension auf die Anwesenheit von Bismutionen.

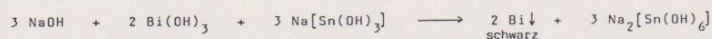


Bi<sup>3+</sup>1) Nachweis als metallisches Bismut:a) Bereitung der Reagenzlösung:

Zu einigen Tropfen Zinn(II)-chlorid-Lsg.<sup>x)</sup> wird im Reagenzglas verd. Natronlauge zugesetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Zinn(II)-hydroxid. Bei weiterer Zugabe von verd. Natronlauge löst sich der Niederschlag wieder auf und die Stannat(II)-Lsg. ist einsetzbar.

b) Durchführung des Nachweises:

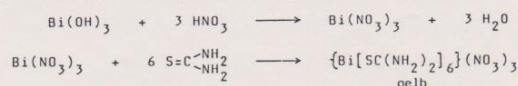
Auf der Tüpfelplatte werden 2 Tropfen der auf Bismutionen zu prüfenden Suspension mit einigen Tropfen der frisch bereiteten Natrium-trihydroxostannat(II)-Lsg. und einigen Tropfen verd. Natronlauge versetzt. Es bildet sich sofort ein schwarzer Niederschlag von metallischem Bismut.

Bi<sup>3+</sup>2) Nachweis mit Kaliumiodid-Lsg. und 8-Hydroxichinolin-Lsg.

1-2 Tropfen der auf Bismutionen zu prüfenden Suspension werden auf der Tüpfelplatte mit 2 Tropfen verd. Salzsäure versetzt. Nach Zusatz von 2 Tropfen Kaliumiodid-Lsg. entsteht zunächst ein braunschwarzer, wie Iod aussehender Niederschlag von Bismuttriiodid, der sich in überschüssiger Kaliumiodid-Lsg. mit intensiv gelber Farbe löst. Fügt man 2 Tropfen 8-Hydroxichinolin-Lsg. zu, so fällt ein oranger bis hellroter, schwerlöslicher Niederschlag aus. Bei Gegenwart kleiner Bismutmengen entsteht eine gelbe bis orange Trübung.

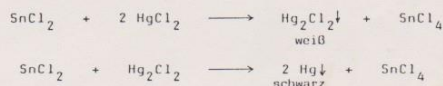
Bi<sup>3+</sup>3) Nachweis mit Thioharnstoff:

Man versetzt 1-2 Tropfen der auf Bismutionen zu prüfenden Suspension auf der Tüpfelplatte mit 3 Tropfen verd. Salpetersäure und einigen Kristallen festem Natriumfluorid. Nach Zugabe von wenig Thioharnstoff bildet sich ein intensiv gelb gefärbter Komplex.



x) Die Zinn(II)-chlorid-Lsg. muß zuvor überprüft werden, da sie durch Oxidation mit der Zeit ihre Reaktionsfähigkeit verliert.

Zu einigen Tropfen Zinn(II)-chlorid-Lsg. werden im Reagenzglas einige Tropfen Quecksilber(II)-chlorid-Lsg. gegeben. Es muß sofort ein weißer Niederschlag entstehen, der langsam grau wird.



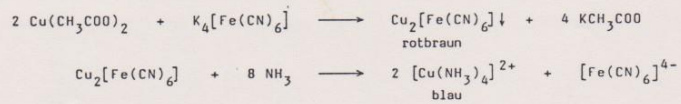
Bearbeitung des Zentrifugates der Bismuthydroxid-Abtrennung:

In der ammoniakalischen Lösung, die man nach der Abtrennung des Bismut- und Bleihydroxid-Niederschlags erhält, kann nur mehr Kupfer als löslicher, blauer Tetraamminkupfer(II)-nitrat-Komplex enthalten sein.

Die Durchführung des Kupfer-Nachweises ist nur dann sinnvoll, wenn die Lösung an dieser Stelle blau gefärbt ist.

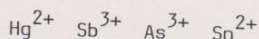
Cu<sup>2+</sup> Nachweis mit Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg.:

Einige Tropfen des Zentrifugates werden mit verd. Essigsäure angesäuert. Die intensiv blaue Färbung schwächt sich dabei deutlich ab. Nach dem Versetzen mit 1-2 Tropfen Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg. entsteht ein rotbrauner Niederschlag von Kupfer-hexacyanoferrat(II), der sich in Ammoniak-Lsg. wieder mit intensiv blauer Farbe löst.





## b) Arsen - Gruppe



Charakteristik: Die Sulfide dieser Gruppe sind in verd. Salzsäure unlöslich, aber als Thiosalze löslich in Natriumsulfid-Lsg.

Ausgangslösung für die Bearbeitung der "Arsen-Gruppe" ist das stark alkalische Zentrifugat (pH=14) der Abtrennung der unlöslichen Sulfide der "Kupfer-Gruppe", in dem die Kationen als lösliche Thiosalze vorliegen. (z.B.  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ ;  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ )

Abtrennung von Quecksilber(II)-sulfid:

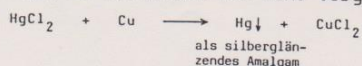
Man senkt den pH-Wert der alkalischen Lösung durch Zugabe von ca. 2 Löffeln festem Ammoniumchlorid auf einen pH-Wert von 9-11 ab und erwärmt kurz im Wasserbad. Ein ausfallender schwarzer Niederschlag besteht aus Quecksilber(II)-sulfid. (Bei Abwesenheit von Quecksilber(II) fällt bei diesem pH-Wert gelegentlich schon oranges bis braunes Antimon(III)-sulfid aus!)

Der schwarze Niederschlag wird abgetrennt und in etwa 0,5 ml Königswasser (konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) erwärmt bis sich das Quecksilber(II)-sulfid gelöst hat.

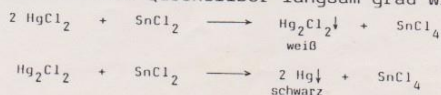
1) Nachweis als Amalgam:

Durch metallisches Kupfer wird Quecksilber(II) zum Metall reduziert. Dieser empfindliche und selektive Nachweis kann schon mit dem salzsauren Zentrifugat der "Salzsäure-Gruppe" durchgeführt werden. Auf ein kleines Kupferblech, dessen Oberfläche fettfrei sein muß, wird 1 Tropfen der auf Quecksilber(II) zu prüfenden Lösung gebracht. Man läßt die Lösung kurze Zeit einwirken und poliert dann das Kupferstück, an dem sich Quecksilber, Silber oder andere edlere Metalle abscheiden können, kräftig mit einem saugfähigen Papier. Bei Anwesenheit von Quecksilber(II) bildet sich silberglänzendes Amalgam auf dem Kupferstück.

Um Verwechslungen zu vermeiden ist eine Vergleichsprobe empfehlenswert.

2) Nachweis mit Zinn(II)-chlorid-Lsg.:

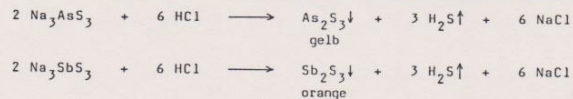
Einige Tropfen des in Königswasser gelösten Quecksilber(II)-sulfid-Niederschlages verdünnt man auf das Doppelte mit Wasser und setzt 2-3 Tropfen Zinn(II)-chlorid-Lsg. zu (Überprüfung siehe Bismut-Nachweis!). Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch weitere Reduktion zu metallischem Quecksilber langsam grau wird.

Trennung von Antimon(III) und Arsen(III):

Das Zentrifugat der Quecksilbersulfid-Abtrennung, in dem Antimon(III) und Arsen(III) als Thiosalze vorliegen, wird mit verd. Salzsäure auf pH=0 angesäuert. Dabei fällt Arsen(III)-sulfid als gelber Niederschlag und Antimon(III)-sulfid

Trennung von Antimon(III) und Arsen(III):

Das Zentrifugat der Quecksilbersulfid-Abtrennung, in dem Antimon(III) und Arsen(III) als Thiosalze vorliegen, wird mit verd. Salzsäure auf pH=0 angesäuert. Dabei fällt Arsen(III)-sulfid als gelber Niederschlag und Antimon(III)-sulfid als oranger Niederschlag aus. An dieser Stelle tritt immer eine weißliche Trübung auf, die nicht mit den voluminösen Sulfidniederschlägen verwechselt werden soll. Man zentrifugiert und verwirft die überstehende Lösung.



Der gelbe bzw. orange Niederschlag, der aus Arsen(III)- bzw. Antimon(III)-sulfid bestehen kann, wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 2 ml konz. Salzsäure gut verrührt. Dabei geht das orange Antimon(III)-sulfid in Lösung, während gelbes Arsen(III)-sulfid ungelöst zurückbleibt.

Niederschlag und Lösung werden voneinander getrennt.

Mit der stark salzsauren Lösung werden Antimon-Nachweise durchgeführt.

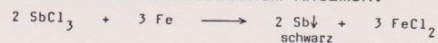
Aus dem Niederschlag, der einmal mit 2 ml Wasser ausgewaschen wird, kann Arsen nachgewiesen werden.

**Sb<sup>3+</sup>**1) Nachweis als metallisches Antimon:

Man teilt die auf Antimon zu prüfende Lösung.

Zu einer Hälfte gibt man im Reagenzglas einen Eisennagel, dessen Oberfläche fettfrei sein muß. Metallisches Antimon scheidet sich momentan als schwarzer, festhaftender Belag ab.

Besser läßt sich der Nachweis erkennen, nachdem man das Reagenzglas einige Minuten im Wasserbad erwärmt hat. Es zeigen sich dann grobe schwarze Flocken von metallischem Antimon.



Störung: Es können sich alle diejenigen Metalle abscheiden, die auf Grund ihrer Stellung in der "Spannungsreihe der Metalle" edler als Eisen sind.

Bei Anordnung der Metalle nach steigenden Normalpotentialen erhält man die Spannungsreihe:

K-Ca-Na-Mg-Al-Mn-Zn-Fe-Cd-Ni-Sn-Pb-H-Sb-As-Cu-Ag-Hg



Sb<sup>3+</sup>2) Nachweis mit Rhodamin B-Lsg.:

Die zweite Hälfte der auf Antimon zu prüfenden salzsauren Lösung wird im Reagenzglas tropfenweise mit soviel Cer(IV)-sulfat-Lsg. versetzt, bis die Lösung gelb gefärbt ist. Dabei wird Antimon(III) zu Antimon(V) oxidiert. Nun setzt man zur Zerstörung des überschüssigen Cer(IV)-sulfates 1-2 Tropfen Hydroxylammoniumchlorid-Lsg. zu bis die Gelbfärbung der Lösung wieder verschwunden ist.

Die farblose, manchmal auch weißlich trübe Lösung wird nun mit 0,5 ml Rhodamin B-Lsg. versetzt.

Bei Anwesenheit von Antimonionen entsteht ein dunkel rotviolett gefärbter Niederschlag mit einer überstehenden Lösung, die gegen das Licht betrachtet blauviolett erscheint.

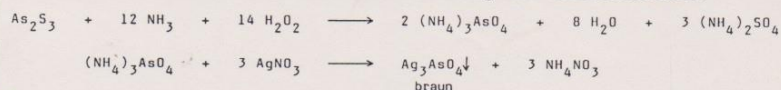
Der negative Nachweis zeigt eine orange Lösung ohne Niederschlag.

As<sup>3+</sup>Nachweis mit Silbernitrat-Lsg.:

Das in konz. Salzsäure unlöslich gebliebene gelbe Arsen(III)-sulfid wird mit 1 ml konz. Ammoniak-Lsg. und 3-4 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. auf dem Wasserbad gekocht. Der Niederschlag löst sich dabei und wird zu Arsen(V) oxidiert.

Die Lösung muß so lange im siedenden Wasserbad gehalten werden, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist und die Lösung annähernd neutral reagiert.

Von dieser Lösung bringt man 1-2 Tropfen auf die Tüpfelplatte und setzt 5 Tropfen Silbernitrat-Lsg. zu. Bei Anwesenheit von Arsen(V) entsteht ein schokoladebrauner Niederschlag von Silberarsenat.





3. Gruppe: Ammoniak-Gruppe  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ )

Charakteristik: Die Hydroxide dieser Gruppe sind durch Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid fällbar.

Hydroxide	Farbe	fällbar im pH-Bereich von
$\text{Al}(\text{OH})_3$	weiß	6,5 - 9
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	grau-grün	6,5 - 12
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	rot-braun	4 - 14
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	elfenbein	8 - 14
$\text{MnO}(\text{OH})_2$	d.braun	

Ausgangslösung für die Ammoniak-Fällung ist das Zentrifugat der Hydrogensulfid-Fällung.

Vorbereitung zur Ammoniak-Gruppenfällung:

- Die Lösung soll ein Volumen von 2-3 ml haben. Gegebenenfalls muß unter dem Abzug in der Eindampfschale eingeengt werden.
- Der Hydrogensulfid-Geruch der Lösung muß vollständig verschwunden sein. Zur Überprüfung tränkt man ein Filterpapier mit Bleiacetat-Lsg. und trocknet es wieder. Hält man das Bleiacetatpapier über die Öffnung des Zentrifugenglases im Wasserbad, darf nur noch eine schwach gelb-bräunliche Verfärbung von Bleisulfid auf dem Filterpapier erkennbar sein. Tritt noch eine stärkere Reaktion auf, muß weiter erhitzt werden.
- Chromionen müssen als Cr(III) vorliegen. Eventuell vorhandenes Dichromat, das man an der gelborangen Farbe erkennen kann, wird durch Kochen mit 1 ml Ethanol reduziert. Vorher eingeleitetes Hydrogensulfid-Gas wirkt ebenfalls als Reduktionsmittel.
- Eisenionen müssen als Eisen(III) vorliegen. Zur Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) wird die Lösung einige Minuten mit 4-5 Tropfen Bromwasser gekocht.
- War bei den Anionennachweisen Phosphat durch die Anwesenheit von Arsenat nicht eindeutig nachzuweisen, werden 0,5 ml der Analysenlösung abgenommen. Nach deutlichem Ansäuern mit Salpetersäure wird der Phosphat-Nachweis wiederholt. Diese Lösung ist dann zu verwerfen.

Bei Anwesenheit von Phosphat:

Das Phosphation verursacht infolge der Schwerlöslichkeit von Eisen(III)-phosphat, Aluminium(III)-phosphat, Calciumphosphat, Ammoniummagnesiumphosphat usw. Störungen beim Trennungsgang der nachfolgenden Gruppen, so daß Phosphat entfernt werden muß.

Zuvor muß mit einigen Tropfen der Lösung auf der Tüpfelplatte mit Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg. bzw. Ammoniumthiocyanat auf die Anwesenheit von Eisen(III) geprüft werden. Dann setzt man 3-5 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lsg. zu. Bei der Ammoniak-Fällung erhält man dann u.a. gelbstichiges Eisen(III)-phosphat.

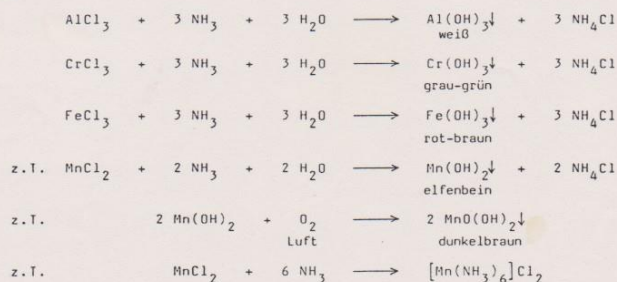
Durchführung der Ammoniak-Gruppenfällung:

Bei einem Volumen von ca. 3 ml der Analysenlösung setzt man einen knapp gestrichenen Löffel (ca. 0,5-0,6 g) festes Ammoniumchlorid zu, damit die Ionen der Ammoniumsulfid-Gruppe und Magnesium nicht vorzeitig ausfallen können. Mit konz. Ammoniak-Lsg. neutralisiert man tropfenweise die erwärmte Lösung auf pH=7-9.

Der Niederschlag enthält die als Hydroxide ausgefällten Ionen der "Ammoniak-Gruppe", die abgetrennte Lösung enthält die im Trennungsgang noch folgenden analytischen Gruppen.

Der gallertartige Niederschlag wird je nach Menge 1-3 mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Das erste Washwasser gibt man zum Zentrifugat, die restlichen werden verworfen.

Der Hydroxidniederschlag wird sofort wieder in möglichst wenig verd. Salzsäure gelöst.



Durchführung des "1. Alkalischen Sturzes":

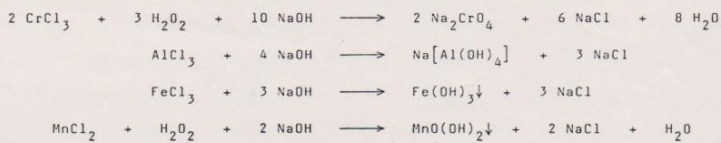
Man bereitet sich in einem Zentrifugenglas eine Mischung aus 2 ml verd. Natronlauge und 3 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg.<sup>x)</sup> und erwärmt schwach.

In diese alkalische Lösung wird vorsichtig und mit Schutzbrille (es kann eine heftige Reaktion eintreten!) die salzsaure Analysenlösung gegossen. Der pH-Wert muß dann bei 14 liegen.

Das Gemisch wird kurz im Wasserbad erwärmt bis die Gasentwicklung beendet ist und kann dann durch Zentrifugieren getrennt werden.

Die alkalische Lösung enthält Chrom- und Aluminiumionen als  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Der Niederschlag enthält Eisen- und Manganionen als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ .

Die Lösung wird geteilt und möglichst schnell auf Chrom- und Aluminiumionen, deren Nachweise sich gegenseitig kaum stören, untersucht.

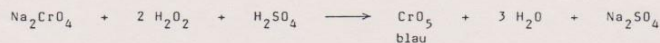
**Cr<sup>3+</sup>**Nachweis mit Hydrogenperoxid-Lsg. und Amylalkohol:

Die Durchführung dieses Nachweises ist nur dann sinnvoll, wenn an dieser Stelle die Lösung durch Chromationen deutlich gelb gefärbt ist.

Man setzt ca. 0,5 ml Amylalkohol und 1-2 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. zu. Die Lösung wird nun unter der Wasserleitung gut abgekühlt, da die entstehende Verbindung sich in der Wärme rasch zersetzen würde.

Jetzt gibt man tropfenweise und unter ständigem Schütteln verd. Schwefelsäure zu. Bei Anwesenheit von Chromat färbt sich die Alkoholphase durch Chromperoxid blau.

Es darf nicht zu viel Schwefelsäure zugegeben werden, da im stark sauren Medium Chromat durch Amylalkohol wieder zu Chrom(III) reduziert wird.

Chromperoxid

x) Die Hydrogenperoxid-Lsg. muß zuvor überprüft werden.

Auf der Tüpfelplatte gibt man zu 1 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. 1 Tropfen Titan(IV)-oxid-sulfat-Lsg. Es muß eine gelbe bis orange Färbung entstehen.



Trennung von Eisen(III) und Mangan(IV):

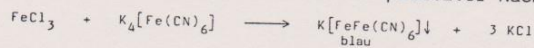
Der nach dem "1. Alkalischen Sturz" erhaltene Niederschlag kann Eisen(III)-hydroxid und Mangan(IV)-oxid-dihydroxid enthalten.

Der Niederschlag wird mit wenig verd. Salzsäure versetzt. Dabei löst sich Eisen(III)-hydroxid und kann durch Zentrifugieren vom Niederschlag abgetrennt werden.

Fe<sup>3+</sup>1) Nachweis als "Berliner Blau":

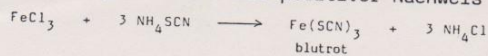
Man gibt 1 Tropfen der schwach salzsauren Lösung, in der die Eisenionen als Eisen(III) vorliegen müssen, auf die Tüpfelplatte. Nach Zusatz von 1 Tropfen Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg. zeigt eine tiefblaue Färbung, z.T. auch ein tiefblauer Niederschlag, von "Berliner Blau" die Anwesenheit von Eisen(III) an.

Eine zart hellblaue Färbung ist nicht als positiver Nachweis zu werten.

Fe<sup>3+</sup>2) Nachweis als blutrotes Eisen(III)-thiocyanat:

Man gibt 1 Tropfen der schwach salzsauren Lösung, in der die Eisenionen als Eisen(III) vorliegen müssen, auf die Tüpfelplatte. Nach Zusatz von einigen Kristallen Ammoniumthiocyanat zeigt eine blutrote Färbung die Anwesenheit von Eisen(III) an.

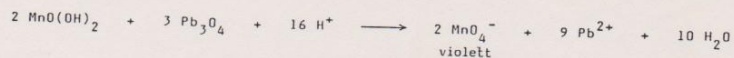
Eine rosa Verfärbung ist nicht als positiver Nachweis zu werten.

Mn<sup>2+</sup>Nachweis durch Oxidation durch Mennige:

Der dunkelbraune Mangan(IV)-oxid-dihydroxid-Niederschlag läßt sich durch starke Oxidationsmittel wie Mennige zu violetterm Permanganat oxidieren.

Der isolierte Niederschlag wird mit 3 ml konz. Salpetersäure und 1 Löffel Mennige (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) einige Minuten im Wasserbad gekocht. Dann verdünnt man mit Wasser und zentrifugiert.

Bei Anwesenheit von Manganionen ist die überstehende Lösung intensiv violett gefärbt.



4. Gruppe: **Ammoniumsulfid-Gruppe**  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ )

Charakteristik: Die Hydroxide dieser Gruppe sind in Ammoniak-Lsg. unter Komplexbildung löslich. Die Sulfide sind durch Ammoniumsulfid fällbar.

Farbe und Löslichkeit der Sulfide der "Ammoniumsulfid-Gruppe":

Sulfide	Farbe	Lösungsmittel
CoS	schwarz	verd. HCl-Lsg.
$\text{Co}_2\text{S}_3$	schwarz	konz. $\text{HNO}_3$ -Lsg.; Königswasser; verd. AcH + $\text{H}_2\text{O}_2$
NiS	schwarz	verd. HCl-Lsg.
$\text{Ni}_2\text{S}_3$	schwarz	konz. $\text{HNO}_3$ -Lsg.; Königswasser; verd. AcH + $\text{H}_2\text{O}_2$
MnS	rosa-braun	verd. HCl-Lsg.
ZnS	weiß	verd. HCl-Lsg.; $\text{HNO}_3$ -Lsg.
FeS	schwarz	verd. Mineralsäuren

Ausgangslösung für die Ammoniumsulfid-Fällung ist das Zentrifugat der Ammoniak-Fällung.

Durchführung der Ammoniumsulfid-Gruppenfällung:

Man setzt der neutralen Lösung ca. 1 ml konz. Ammoniak-Lsg. zu, so daß ein pH-Wert von 8-10 erreicht wird. Nun leitet man ca. 2 Minuten Hydrogensulfid ein.

Zur Oxidation von Cobalt(II)-sulfid und Nickel(II)-sulfid durch Luftsauerstoff muß die Lösung unter dem Abzug 5 Minuten gut durchgerührt werden.

Der Niederschlag enthält die als Sulfide ausgefällten Ionen der "Ammoniumsulfid-Gruppe", die abgetrennte Lösung enthält die im Trennungsgang noch folgenden analytischen Gruppen.

Fällung von Nickel(II)-sulfid in kolloidaler Form:

Entsteht bei der Ammoniumsulfid-Fällung eine tief dunkelbraune Lösung, aus der sich kein Niederschlag abfiltrieren läßt, so ist Nickel(II)-sulfid in äußerst feiner Verteilung, in kolloider Form entstanden.

In diesem Fall muß die Lösung mit festem Ammoniumacetat und Filterpapierschneiteln möglichst lange gekocht werden bis die überstehende Lösung hell und klar wird und der Niederschlag ausflockt.



Trennung von Cobalt(III) und Nickel(III) von Zink(II) und Mangan(II):

Der entstandene Sulfid-Niederschlag wird bei Raumtemperatur 2-3 Minuten mit 2 ml verd. Salzsäure verrührt. Durch Zentrifugieren werden Niederschlag und Lösung getrennt.

Der Niederschlag enthält Cobalt(III)-sulfid und Nickel(III)-sulfid.

Die Lösung enthält Zink- und Mangan(II)-ionen.

Bearbeitung der Sulfid-Niederschläge:

Die schwerlöslichen schwarzen Sulfid-Niederschläge werden in ca. 0,5 ml Königswasser (konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) unter Erwärmen gelöst. In dieser Lösung werden Cobalt(II) und Nickel(II) nebeneinander nachgewiesen.

Co<sup>2+</sup>Nachweis als blaues Cobaltthiocyanat:

Man gibt in ein Reagenzglas 4-5 Tropfen der auf Cobalt(II)-ionen zu prüfenden Lösung und verdünnt mit 3-5 Tropfen Wasser. Dabei schwächt sich die starke Eigenfarbe der Lösung ab. Nun setzt man festes Natriumfluorid zu, bis sich ein deutlicher Bodensatz gebildet hat. Nach Zusatz von einem Spatel festem Ammoniumthiocyanat fügt man ca. 0,5 ml Amylalkohol zu und schüttelt kräftig durch.

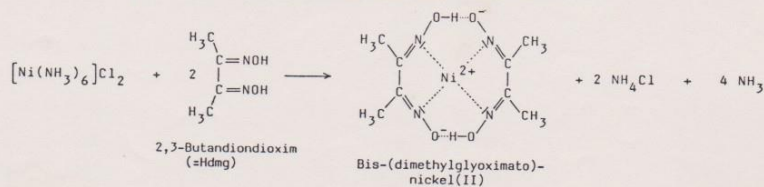
Bei Anwesenheit von Cobalt(II)-ionen färbt sich die Amylalkoholphase durch Cobaltthiocyanat blau bis blaugrün.

Ni<sup>2+</sup>Nachweis mit 2,3-Butandiondioxim-Lsg.:

In neutraler, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung gibt Nickel(II) mit 2,3-Butandiondioxim-Lsg. (=Dimethylglyoxim-Lsg.) einen roten, schwerlöslichen Chelatkomplex.

Man fügt auf der Tüpfelplatte zu 2-3 Tropfen der auf Nickel(II) zu prüfenden Lösung vorsichtig 2-5 Tropfen konz. Ammoniak-Lsg. zu, damit eine deutlich ammoniakalische Reaktion auftritt. Nun setzt man 2 Tropfen 2,3-Butandiondioxim-Lsg. zu.

Bei Anwesenheit von Nickel(II)-ionen entsteht ein roter, flockiger Niederschlag von Bis-(dimethylglyoximato)-nickel(II).



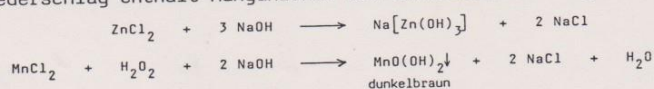


Durchführung des "2. Alkalischen Sturzes":

Aus der salzsauren Lösung, die Zink- und Mangan(II)-Ionen enthält, muß zunächst Hydrogensulfid vollständig verkocht werden (Überprüfung mit "Bleiacetatpapier"). Man bereitet sich nun in einem Zentrifugenglas eine Mischung aus 3-4 ml verd. Natronlauge und 3 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. und erwärmt schwach. In diese alkalische Lösung wird vorsichtig und mit Schutzbrille die salzsaure Analysenlösung gegossen. Der pH-Wert muß dann bei 14 liegen. Das Gemisch wird kurz erwärmt bis die Gasentwicklung beendet ist und kann dann durch Zentrifugieren getrennt werden.

Die alkalische Lösung enthält Zinkionen als Natrium-trihydroxozinkat(II) bzw. als Natrium-tetrahydroxozinkat(II) bei hoher OH<sup>-</sup>-Konzentration.

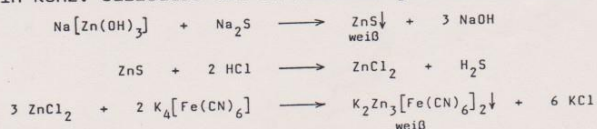
Der Niederschlag enthält Manganionen als dunkelbraunes Mangan(IV)-oxid-dihydroxid.

Zn<sup>2+</sup>Nachweis mit Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg.:

Die auf Zink(II)-Ionen zu prüfende alkalische Lösung wird mit 2-3 Tropfen Natriumsulfid-Lsg. versetzt. Bei Anwesenheit von Zink(II) bildet sich ein weißer, meist schmutzig weißer Niederschlag von Zinksulfid. Dieser Niederschlag muß durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Die überstehende Lösung wird verworfen.

Der Zinksulfid-Niederschlag wird in verd. Salzsäure gelöst und eine eventuell vorhandene Trübung durch Schwefelabscheidung durch Filtration entfernt.

Die salzsaure Lösung wird mit einer Spatelspitze Natriumacetat gepuffert und dann mit 3-5 Tropfen Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg. verrührt. Bei Gegenwart von Zink(II) entsteht bei Raumtemperatur - oft erst nach längerem Stehen - ein weißer, oft bläulich-weißer Niederschlag, der sich in konz. Salzsäure und in Alkalilauge wieder löst.

Mn<sup>2+</sup>Nachweis durch Oxidation mit Mennige:

Der dunkelbraune Mangan(IV)-oxid-dihydroxid-Niederschlag läßt sich durch starke Oxidationsmittel wie Mennige zu violettermanganat oxidieren.

Dieser Nachweis ist innerhalb der Bearbeitung der "Ammoniak-Gruppe" beschrieben. (vgl. S.27)

## 2. Reaktionen gegenüber konzentrierter $H_2SO_4$

Wenn die Substanz bereits mit verdünnter  $H_2SO_4$  reagiert hat, so sei man mit dem Zusatz von konzentrierter  $H_2SO_4$  vorsichtig (Schutzbrille!, Abzug!), da eventuell zu heftige Reaktion eintritt. Man gibt dann erst verdünnte  $H_2SO_4$  und nach Beendigung der Gasentwicklung konzentrierte  $H_2SO_4$  hinzu.

Art des Gases	Woher	Farbe	Geruch	Bemerkung
$CO_2$	Carbonat, Oxalat	farblos	geruchlos	trübt $Ba(OH)_2$
CO	Oxalat	farblos	geruchlos	brennt mit blauer Flamme
$H_2S$	Sulfide	farblos	nach faulen Eieren	schwärzt $PbAc_2$ -Papier
$SO_2$	Sulfite, aus der zugesetzten $H_2SO_4$ selbst	farblos	stechend	trübt $Ba(OH)_2$
HF	Fluoride	farblos	stechend	$H_2SO_4$ benetzt nicht mehr das Glas (Ätzprobe)
HF + $SiF_4$	Fluoride + Silicate	farblos	stechend	trübt Wassertropfen und $H_2SO_4$ benetzt nicht mehr das Glas
HCl	Chloride	farblos	stechend	mit $NH_3$ Nebel
HBr + $Br_2$	Bromide	braun	stechend	-
$J_2$	Jodide	violett	stechend	evtl. mit $SO_2$ -Entwicklung
$CrO_2Cl_2$	Chlorid + Chromat	rotbraun	-	-
$NO_2$	Nitrat, Nitrit	braun	stechend	-

### c) Der Sodaauszug

Für den Sodaauszug wird in einem Zentrifugenglas ein Gemisch der fein gepulverten Ursubstanz (etwa 0,1 g) und der 2-3 fachen Menge an wasserfreier Soda in 4 ml Wasser aufgeschlämmt und mindestens 20 Minuten lang gekocht. Nun läßt man abkühlen und zentrifugiert kalt. Der Rstd. wird mit 1 ml Wasser gewaschen, Das Waschwasser wird noch zum Zentrifugat gegeben.

Mit einem kleinen Teil des Zentrifugats werden nun einige Vorproben (gemeinsame Gruppenreaktionen) durchgeführt. Anschließend werden die Anionen ohne weiteren Trennungsgang mit dem restlichen Zentrifugat des Sodaauszuges nachgewiesen. Da ohne Trennungsgang verschiedene Störungsmöglichkeiten auftreten können, versuche man stets - wo dies irgendwie möglich ist - die Anwesenheit eines bestimmten Anions durch wenigstens zwei voneinander unabhängige Nachweisreaktionen zu sichern.

Im Rstd. des Sodaauszuges sind Oxide, Hydroxide und Carbonate von Schwermetallionen enthalten. Daneben können aber auch, falls die Analysensubstanz von vorn-



herein  $\text{Ag}^+$  enthält,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit abgetrennt werden und sich somit dem weiteren Nachweis entziehen.

Beim Sodauszug können einige Erscheinungen auftreten, die bereits Hinweise auf die Zusammensetzung der Analysesubstanz geben.

1. Der Sodauszug kann gefärbt sein:

- rosa: bei Anwesenheit komplexer Kobaltverbindungen,
- grün oder violett: bei Anwesenheit komplexer Chrom- oder Nickelverbindungen,
- gelb: bei Anwesenheit von  $\text{CrO}_4^{--}$ ,
- blau: bei Anwesenheit komplexer Kupfer- oder/und Nickelverbindungen und
- grau: bei Anwesenheit von Silberverbindungen.

2. Amphoter reagierende Metalle können in die Lsg. des Sodauszuges gelangen, z.B. Al, As, Pb, Sb, Sn, Zn.

3. Beim Abkühlen und Stehenlassen des Sodauszuges scheidet sich ein Niederschlag ab. Dieser N. kann hervorgerufen werden durch

- Hydroxide oder basische Carbonate amphoterer Metalle (weiße Niederschläge),
- $\text{SiO}_2$  oder Silikate (weiß).

Dieser Niederschlag wird abgetrennt.

4. Beim Ansäuern des Sodauszuges bildet sich ein Niederschlag, der aber mit einem Überschuß an Säure wieder in Lösung geht. Der N. kann bestehen aus

- Hydroxiden oder basischen Carbonaten amphoterer Metalle. Sämtliche N. sind weiß; sie brauchen nicht abgetrennt werden, da sie nicht stören.
- $\text{SnS}_2$  (gelb) oder  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (orange) bei Anwesenheit von Thioalzen dieser beiden Verbindungen im Sodauszug. Antimonsulfid geht erst bei einem größeren Säureüberschuß in Lösung. Gegebenenfalls muß deshalb dieser N. abgetrennt werden.
- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (gelblich-weiß).

5. Beim Ansäuern des Sodauszuges bildet sich ein Niederschlag, der mit einem Überschuß an Säure nicht mehr in Lösung geht. Dieser bleibende N. kann bestehen aus

- $\text{SiO}_2$ ,
- $\text{As}_2\text{S}_3$  bei Anwesenheit von Thioarsenit oder Thioarsenat im Sodauszug,
- $\text{PbSO}_4$  (weiß), wenn mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert wird und  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{--}$  anwesend ist,
- $\text{AgCl}$  (weiß), wenn mit  $\text{HCl}$  angesäuert wird und  $\text{Ag}^+$  anwesend ist.

6. Beim Ansäuern des Sodauszuges ändert sich die Farbe, die auch bei einem Säureüberschuß nicht weiter verändert wird. So kann

- der ursprünglich blau gefärbte Sodauszug entfärbt werden oder
- der Sodauszug nach dem Ansäuern braun gefärbt sein durch elementares Jod (bisweilen in Verbindung mit der Ausfällung von elementarem Jod, wenn sehr viel  $\text{J}^-$  anwesend war). Diese Bildung von  $\text{J}_2$  ist nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{J}^-$  und oxidierend wirkenden Stoffen möglich. Vor der weiteren Verarbeitung der Lösung ist diese so oft mit Chloroform auszuschütteln, bis die wäßrige Phase farblos geworden ist. Die  $\text{CHCl}_3$ -Phase wird mit einer Pipette abgesaugt.



d) Vorproben mit dem Sodauszug

1. Fällung mit Silbernitrat:

Man säuert 5 Tr. des Sodauszuges mit konz. Salpetersäure vorsichtig an, verkocht alles Kohlenstoffdioxid, zentrifugiert, falls noch ein Niederschlag vorliegt und gibt zur klaren Lösung 1-2 Tr. Silbernitrat-Lösung zu. Man beläßt das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbad. Ein Niederschlag entsteht bei Anwesenheit von

- $\text{Cl}^-$  :  $\text{AgCl}$ , weiß, löslich in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. und in verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg.
- $\text{Br}^-$  :  $\text{AgBr}$ , blaßgelb, löslich in konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg., wenig löslich in verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg.
- $\text{I}^-$  :  $\text{AgI}$ , gelb, fast ganz unlöslich in konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg.

Wurde nicht genügend angesäuert, können außerdem noch ausfallen:

- $\text{Ag}_2\text{S}$  (schwarz; beachte aber, daß  $\text{S}^{2-}$  bei Schwermetallsulfiden i.a. nicht in den Sodauszug gelangt. Löslich in konz. Salpetersäure)
- $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (weiß, löslich in Säuren und in  $\text{NH}_3$ -Lsg. - Kann  $\text{Cl}^-$  vortäuschen!)
- $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  (weiß, löslich in Säuren und in  $\text{NH}_3$ -Lsg. - kann  $\text{Cl}^-$  vortäuschen!)
- $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (rotbraun, löslich in Säuren und in  $\text{NH}_3$ -Lsg.)
- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (gelb, löslich in Säuren und in  $\text{NH}_3$ -Lsg.)
- $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (braun, löslich in Säuren und in  $\text{NH}_3$ -Lsg.)
- $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  (gelb, löslich in Säuren und in  $\text{NH}_3$ -Lsg.)

Damit also zusätzliche Fällungen vermieden werden, ist vor der Zugabe des Silbernitrats besonders darauf zu achten, daß die Lösung wirklich stark salpetersauer ist.

2. Entfärbung einer Kaliumpermanganat-Lösung:

Man säuert 5 Tr. des Sodauszuges mit verd. Schwefelsäure gut an und gibt zunächst einmal nur 1 Tr. einer relativ stark verdünnten Kaliumpermanganat-Lösung ( $\text{KMnO}_4$ -Lsg.) dazu. Sollte sich die Kaliumpermanganat-Lösung entfärben, gibt man tropfenweise weitere  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. dazu. Erfolgt mit der kalten Lösung noch keine Entfärbung, so versuche man es durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad mit einer heißen Lsg. Eine Entfärbung des Kaliumpermanganats tritt ein bei Anwesenheit von

- $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SbO}_3^{3-}$  [Entfärbung bereits mit kalter Lösung];
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  [Entfärbung in heißer Lösung];
- $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  [Entfärbung des  $\text{KMnO}_4$  bereits in kalter Lösung, aber zusätzliche Braunfärbung der Lösung durch entstehendes Brom bzw. Iod]



Kaliumpermanganat ist ein starkes Oxidationsmittel; bei der Oxidation der genannten Ionen in saurer Lösung wird es selbst zum nahezu farblosen  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion reduziert (Entfärbung).

3. Verfärbung einer Zirkon-Alizarin-Farblack-Lösung:

Man säuert 10 Tr. des Sodaauszuges mit wenig verd. Salzsäure an und verkocht alles Kohlenstoffdioxid. In die abgekühlte Lösung gibt man 5 Tr. Zirkon-Alizarin-Farblack-Lösung und erwärmt erneut auf dem Wasserbad. Gleichzeitig sollte eine Blindprobe mit Wasser und verd. Salzsäure angesetzt werden. Gelbfärbung tritt auf bei Anwesenheit von Oxalat ( $C_2O_4^{2-}$ ) und Fluorid ( $F^-$ ). Bei Anwesenheit von Phosphat ( $PO_4^{3-}$ ) verfärbt sich der Farblack nach orangegelb.



## H) Anionen-Identifizierungsreaktionen

### 1. Nachweisreaktionen aus der Ursubstanz

#### a) Prüfung auf Carbonat ( $\text{CO}_3^{--}$ ):

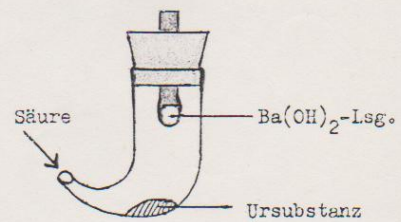
Carbonat kann nur aus der Ursubstanz nachgewiesen werden. Der  $\text{CO}_3^{--}$ -Nachweis sollte grundsätzlich jeder anderen Untersuchung einer Analysesubstanz vorangestellt werden, da alkalisch reagierende Salze oder Oxide aus der Luft  $\text{CO}_2$  aufnehmen und als Carbonat binden können, wodurch ein später durchgeführter  $\text{CO}_3^{--}$ -Nachweis positiv ausfallen kann.

- α) Man versetzt eine Spatelspitze der gut verriebenen Ursubstanz mit 1-2 Tr. verd. HCl oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : starkes Schäumen oder Sprudeln weist auf  $\text{CO}_3^{--}$  hin.  
Störung: Nitrite und eventuell Sulfide und Sulfite können bei Säure-Zugabe auch Schäumen.



- β) Der unter α) beschriebene Nachweis kann auch im  $\text{CO}_2$ -Nachweisgerät durchgeführt werden. Das bei Säure-Zugabe freiwerdende  $\text{CO}_2$  bildet mit Bariumhydroxid-Lsg. (= "Barytwasser") einen weißen N. von  $\text{BaCO}_3$ . Es ist darauf zu achten, daß die  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. vor dem Carbonat-Nachweis nicht schon getrübt ist [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. vorher filtrieren!]

Störung: Aus Sulfiten wird durch Säuren  $\text{SO}_2$  freigesetzt, das mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. einen weißen N. von  $\text{BaSO}_3$  gibt; Entstörung durch Zugabe von 1 Tr.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. vor der Säure-Zugabe. Bei Anwesenheit von  $\text{NO}_2^-$  sollte auch vorher  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben werden, da sonst auch bei Anwesenheit von  $\text{CO}_3^{--}$  die Bariumhydroxid-Lsg. nicht getrübt wird!



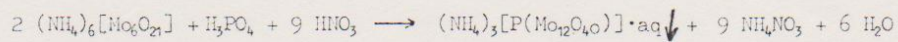
#### b) Prüfung auf Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ):

In salpetersaurer Lösung bildet Phosphat mit Ammoniummolybdat einen gelben N. von Ammonium-dodekamolybdatophosphat,  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4 \cdot \text{aq}]$ .

Eine Spatelspitze der feinverriebenen Ursubstanz wird zuerst mit einigen Tr. verd. Salpetersäure, dann mit 2-3 Spatelspitzen festem Ammoniumnitrat und 1-2 ml konz. Salpetersäure versetzt und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Sollte sich dabei ein N. bilden, muß dieser abgetrennt werden. Nun erst gibt man 1 ml Ammoniummolybdat-Lösung dazu und kocht das Gemisch nochmals auf dem Wasserbad mehrere Minuten lang; bei Anwesenheit von Phosphat bildet sich ein gelber N.

Störung: Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) gibt auch einen gelben N., Silicat ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) nur eine gelbe Färbung. Wenn Arsen anwesend ist, weist man Phosphat besser beim Ka-

tionen-Trennungsgang nach der Arsenfällung nach (vgl. Seite 20). Dabei wird wie vorher beschrieben vorgegangen. Reduzierend wirkende Anionen, wie Sulfid ( $S^{2-}$ ) oder Sulfit ( $SO_3^{2-}$ ) werden durch die konz. Salpetersäure oxidiert und stören nicht weiter. Komplexbildner, wie Fluorid ( $F^-$ ), Oxalat ( $C_2O_4^{2-}$ ) und Chlorid ( $Cl^-$ ) stören, können aber durch längeres Kochen der Ursubstanz in konz. Salpetersäure größtenteils entfernt werden.

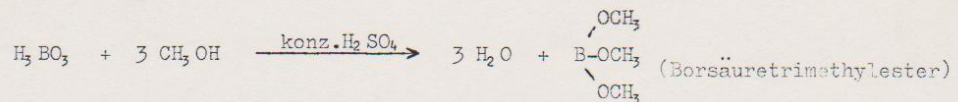


c) Prüfung auf Borat ( $BO_3^{3-}$ ):

Unter der wasserentziehenden Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure bildet sich aus Borsäure und Methylalkohol (Methanol) der leicht flüchtige Borsäure-trimethylester, der mit grüner Flamme brennt.

Man bringt in ein trockenes Reagenzglas eine Spatelspitze der Ursubstanz und reinigt den Hals des Reagenzglases von etwa anhaftenden, festen Substanzteilchen, da sonst durch eventuell anwesende Cu- oder Ba-Salze die Flamme grün gefärbt, und so die Anwesenheit von Borat vorgetäuscht werden könnte. In das Reagenzglas gibt man nun 1 ml Methanol und 0,5 ml konz.  $H_2SO_4$ , erwärmt das Gemisch vorsichtig über der Sparflamme des Brenners und entzündet die entweichenden Dämpfe: eine grüne oder grünesäumte Flamme zeigt Borat an. Ist kein  $BO_3^{3-}$  anwesend, verbrennt das entweichende Methanol mit fahlblauer Flamme.

Störung:  $F^-$  verhindert die Reaktion.



d) Prüfung auf Sulfid ( $S^{2-}$ ):

α) Wenig der Ursubstanz wird in einem Reagenzglas mit konz. HCl übergossen, das Reagenzglas sofort mit einem vorbereiteten Filterpapier überdeckt, das mit  $PbAc_2$ -Lsg. befeuchtet ist. Nun wird langsam erwärmt. Bei Anwesenheit löslicher Sulfide entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der dem  $PbAc_2$ -Papier eine braune bis graue Färbung (bei großen  $S^{2-}$ -Mengen Schwarzfärbung) und gleichzeitig einen metallischen Glanz erteilt. Durch  $H_2O_2$  wird das auf dem Filterpapier entstandene  $PbS$  zu weißem  $PbSO_4$  oxidiert.  $H_2S$  kann auch am Geruch nach faulen Eiern erkannt werden.

Störung: Keine. Doch werden schwerlösliche Sulfide wie  $As_2S_3$  und  $HgS$  unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

β) Schwerlösliche Sulfide: Etwas Ursubstanz wird mit der gleichen Menge Zinkspäne in ein Reagenzglas gegeben und nach Zugabe von verd. HCl gelinde erwärmt. Bei Anwesenheit von  $S^{2-}$  entsteht  $H_2S$ , der wie unter α) mit  $PbAc_2$ -Papier oder durch den Geruch nachgewiesen wird.

Störung:  $SO_3^{2-}$  wird unter diesen Bedingungen zu  $H_2S$  reduziert.



e) Prüfung auf  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{Ac}^-$ )

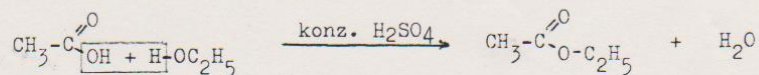
α) In einer Reibschale werden 1-2 Spatelspitzen der Ursubstanz mit der 5-fachen Menge Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) verrieben. Das Gemisch sollte nach dem Verreiben etwas feucht sein - eventuell müssen 1-2 Tr.  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt werden. Bei Anwesenheit von Acetat wird Essigsäure freigesetzt, die am Geruch erkannt werden kann.

Störung: Durch andere stark riechende, flüchtige Verbindungen kann der Essigsäuregeruch oft nicht erkannt werden. Der Nachweis muß dann unter Berücksichtigung der Störung wiederholt werden. Die Störung durch  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  bzw.  $\text{S}^{--}$  (Freisetzung von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  durch  $\text{KHSO}_4$ ) kann durch Verreiben der Ursubstanz mit festem Silbersulfat (Bildung der Silbersalze der genannten Anionen) verhindert werden. Die Störung durch  $\text{NO}_2^-$  bzw.  $\text{SO}_3^{--}$  (Entwicklung von  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{SO}_2$ ) kann durch Verreiben der Ursubstanz mit festem  $\text{KMnO}_4$  (Oxidation der genannten Anionen zu  $\text{NO}_3^-$  bzw.  $\text{SO}_4^{--}$ ) beseitigt werden. Durch  $\text{KMnO}_4$  werden aber auch die Halogenide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ) zu den Halogenen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ) oxidiert, die ebenfalls den Essigsäuregeruch schwer erkennen lassen.



β) Essigsäure bildet mit Alkohol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel einen Ester. Etwas Ursubstanz wird in einem Reagenzglas mit 1 ml Äthanol und 0,5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und schwach erwärmt (Schutzbrille!). Ein obstartiger Geruch, hervorgerufen durch den entstandenen Essigsäureäthylester, zeigt Acetat an.

Störung: Es können auch hier die unter α) genannten Störungen auftreten. Liegen größere Mengen der genannten Anionen vor, ist die "Esterprobe" nicht ausführbar. Achtung: Den Estergeruch nicht mit den Alkoholdämpfen verwechseln!



f) Prüfung auf  $\text{F}^-$

α) 1 Spatelspitze der Ursubstanz wird in einem trockenen Reagenzglas mit 1-2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und nach Beendigung einer eventuell auftretenden Gasentwicklung (vgl. S. 31) oder bei deren Abwesenheit sofort über der Sparflamme erwärmt (Schutzbrille!). Bei Anwesenheit von Fluorid entstehen charakteristische große Gasblasen von Fluorwasserstoff, die an der Glaswandung langsam öltropfenartig (oder "wanzenartig"  $\rightarrow$  "Wanzenprobe") emporkriechen ( $\rightarrow$  "Kriechprobe") und sie anätzen ( $\rightarrow$  "Ätzprobe"). Die Oberfläche des Glases wird infolge der Ätzung durch die Flußsäure so verändert, daß sie von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht mehr benetzt wird: beim Umschütteln fließt die Schwefelsäure wie Wasser an einer fettigen Unterlage ab.

Störung:  $\text{BO}_3^{3-}$  verhindert die Entwicklung der Gasblasen infolge Bildung von  $\text{BF}_3$ . Größere Mengen anderer gasentwickelnder Stoffe (vgl. S. 31) überdecken die charakteristischen Gasblasen, so daß sie nur schwer zu erkennen sind.



B) Hinweis auf  $\text{F}^-$  durch Vorproben:

Die Entfärbung eines Zirkon-Alizarin-Farblackes (vgl. S. 34) deutet auf die Anwesenheit von Fluorid hin.

r) Bleitiegelprobe:

Man vermischt 1 Spatelspitze der Ursubstanz in einem Bleitiegel<sup>M</sup> mit der dreifachen Menge an Kieselsäure und gibt 2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dazu. Der Tiegel wird mit einem Bleideckel verschlossen, der in der Mitte ein kleines Loch hat. Das Loch bedeckt man mit feuchtem, schwarzem Filterpapier. Nun erwärmt man den Tiegel auf dem Wasserbad. Bei Anwesenheit von  $\text{F}^-$  bildet sich das flüchtige Siliziumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ), das durch  $\text{H}_2\text{O}$  wieder hydrolysiert wird: es scheidet sich am Filterpapier eine weiße Gallerte von Kieselsäure ab. Das Filterpapier muß während der Einwirkung der  $\text{SiF}_4$ -Dämpfe feucht gehalten werden, zur Beurteilung einer weißen Abscheidung aber getrocknet werden.

Störung: In Gegenwart von viel  $\text{BO}_3^{3-}$  versagt die "Bleitiegelprobe", da sich  $\text{BF}_3$  bildet.



---

x) Der Bleitiegel muß trocken sein!



g) Prüfung auf Silicat ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ):

Silicate sind in den meisten Fällen in alkalischen Lösungsmitteln löslich; bei Zugabe von Säuren zu einer silicat-haltigen Lösung fällt dagegen langsam gallertartige Kieselsäure aus, die bei längerem Kochen in starken, konzentrierten Säuren oder beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure in unlösliches, weißes Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) übergeht. Silicat kann also nur in der Analysesubstanz enthalten sein, wenn beim Kationen-Trennungsgang ein unlöslicher Rückstand verblieben ist.

Die für den Fluorid-Nachweis beschriebene "Bleitieselprobe" (Seite 38,  $\gamma$ ) läßt sich auch für den Silicat-Nachweis verwenden. Hierzu glüht man eine möglichst große Menge des unlöslichen Rückstandes, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Bei Verwendung der Ursubstanz für die Bleitieselprobe können mehr Störungen auftreten - die Verwendung des unlöslichen Rückstandes ist deshalb günstiger. Die geglühte Substanz vermischt man mit etwa  $1/4 - 1/5$  der angewandten Substanzmenge Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) in einem trockenen Bleitiesel und setzt 1-2 ml konz. Schwefelsäure zu. Die Schwefelsäure soll das Substanzgemisch ganz bedecken. Der weitere Ablauf dieses Nachweises entspricht genau dem Fluorid-Nachweis (Seite 38,  $\gamma$ ). Ein größerer Überschuß an Calciumfluorid ist zu vermeiden. Er kann die Abscheidung von Kieselsäure auf dem schwarzen Filterpapier verhindern, da die entstehende überschüssige Flußsäure (HF) mit Siliciumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ) unter Bildung löslicher Hexafluorosilicate ( $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ) weiterreagiert.

Störung: In Gegenwart von Borat ( $\text{BO}_3^{3-}$ ) versagt häufig die Bleitieselprobe, da auch Borat mit Flußsäure reagiert und Bortrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) bildet. In diesem Fall müssen die Substanz und Calciumfluorid etwa im Verhältnis 1:1 vermischt werden, d.h. es muß hier mehr Calciumfluorid zugegeben werden. Eine Störung der Bleitieselprobe durch stark schäumende Substanzen ist bei Verwendung des unlöslichen Rückstandes nicht möglich.

## 2. Nachweisreaktionen aus dem "Sodauszug"

Unter bestimmten Bedingungen lassen sich einige derjenigen Anionen, die gewöhnlich besser aus dem "Sodauszug" nachzuweisen sind, auch aus der Ursubstanz identifizieren. Dies sind vor allem die Anionen Iodid ( $I^-$ ), Nitrit ( $NO_2^-$ ), Nitrat ( $NO_3^-$ ), Sulfid ( $S^{2-}$ ) und eventuell Sulfit ( $SO_3^{2-}$ ). Es wird bei den Identifizierungsreaktionen dieser Anionen auf diese Möglichkeit hingewiesen.

Konnte Silicat (Seite 39) nachgewiesen werden, so liegt es auch im Sodauszug als lösliches Silicat vor. Beim Ansäuern des Sodauszuges wird allmählich auch Kieselsäure ausfallen. Dies ist vor allem dann zu berücksichtigen, wenn Anionen in saurem Medium durch Ausbildung eines weißen Niederschlages identifiziert werden (z.B. Sulfat als Bariumsulfat, Chlorid als Silberchlorid, ...).

### a) Prüfung auf Chlorid ( $Cl^-$ ):

Wenn bei den Vorproben mit dem Sodauszug die Fällung mit Silbernitrat (vgl. Seite 33) einen weißen bis gelben N. ergab und die Lösung bei dieser Fällungsreaktion wirklich stark salpetersauer war, so kann der N. nur aus Silberchlorid ( $AgCl$ ), Silberbromid ( $AgBr$ ) und (oder) Silberiodid ( $AgI$ ) bestehen. Zum Nachweis von Chlorid neben Bromid und Iodid nützt man das unterschiedliche Lösungsverhalten der drei Silbersalze aus.

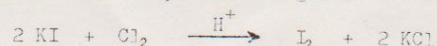
0,5 ml des Sodauszuges werden mit halbkonz.  $HNO_3$  gut angesäuert und mit einigen Tropfen  $AgNO_3$ -Lsg. bis zur vollständigen Fällung der Silberhalogenide versetzt (Vollständigkeit der Fällung überprüfen!). Der N. wird zunächst mit verd.  $HNO_3$  und anschließend mit Wasser gründlich ausgewaschen. Nun verrührt man den N. mit einer frischen, gesättigten  $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. und zentrifugiert. Unter diesen Bedingungen löst sich nur  $AgCl$ , das im Zentrifugat durch Ansäuern mit verd.  $HNO_3$  wieder gefällt werden kann: weißer N. (vgl. auch Seite 12).

### b) Prüfung auf Iodid ( $I^-$ ):

Iodid läßt sich am besten nachweisen, wenn es zu Iod oxidiert wird. Elementares Iod zeigt in der Gasphase (violetter Dampf) bzw. in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser: braun; Chloroform: violett; Benzol: rot) charakteristische Färbungen. Häufig läßt sich  $I^-$  deshalb auch aus der Ursubstanz eindeutig nachweisen.

α) Reaktion der Ursubstanz gegenüber konz.  $H_2SO_4$  (vgl. S. 31): violetter Dampf, der ein mit Stärkelösung angefeuchtetes Filterpapier blau färbt ("Iodstärke-reaktion").

β) 5 Tr. des Sodauszuges werden mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert, mit 0,5-1 ml Chloroform unterschichtet und tropfenweise unter häufigem Umschütteln mit Chlorwasser versetzt: Violettfärbung der  $CHCl_3$ -Phase bei Anwesenheit von  $I^-$ . Wird zuviel Chlorwasser zugesetzt, kann die violette Farbe wieder verschwinden, da  $I_2$  zu farblosem Iodat  $IO_3^-$  bzw. zum gelben Iodtrichlorid  $ICl_3$  weiterreagiert.



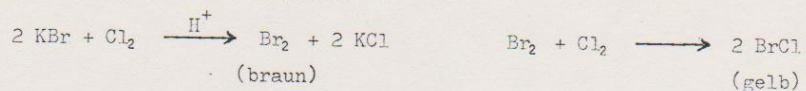


Störung: Wurde im Kationen-Trennungsgang  $\text{Ag}^+$  nachgewiesen, und konnte  $\text{I}^-$  im Sodauszug nicht gefunden werden, so ist zusätzlich der unlösliche Rstd. des Sodauszuges auf  $\text{I}^-$  zu untersuchen.

c) Prüfung auf Bromid ( $\text{Br}^-$ ):

Die Entscheidung, welcher Bromid-Nachweis am günstigsten ist, hängt davon ab, ob und wieviel  $\text{I}^-$  und ob auch  $\text{Cl}^-$  zugegen sind.

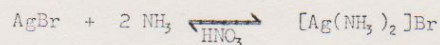
- α) 5 Tr. des Sodauszuges werden mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, mit 0,5-1 ml  $\text{CHCl}_3$  unterschichtet und tropfenweise unter häufigem Umschütteln mit Chlorwasser versetzt. Ist  $\text{Br}^-$  aber kein  $\text{I}^-$  anwesend, färbt sich die  $\text{CHCl}_3$ -Phase durch elementares  $\text{Br}_2$  gelb bis braun, wird aber bei Zugabe überschüssigen Chlorwassers gelb infolge Bildung von Bromchlorid  $\text{BrCl}$ .



β) Nachweis von Bromid neben Iodid mit der Chlorwasserreaktion ( $\text{Cl}^-$  stört nicht):

Da die violette Farbe des Iods in  $\text{CHCl}_3$  die gelb bis braune Farbe des Broms überdeckt, ist es günstiger, mit weniger Substanz zu arbeiten. 2-3 Tr. des Sodauszuges werden mit verd. Schwefelsäure gut angesäuert, mit 0,5-1 ml Chloroform unterschichtet und mit 1 Tr. Chlorwasser geschüttelt. Ist die Chloroformphase durch Iod violett gefärbt, so wird die obere Phase in ein anderes Reagenzglas pipettiert, wieder mit 0,5-1 ml Chloroform unterschichtet und erneut mit 1 Tr. Chlorwasser geschüttelt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Chloroformphase nicht mehr violett erscheint, sondern entweder farblos (bei Abwesenheit von Bromid) oder gelb bis braun (bei Anwesenheit von Bromid).

- γ) Nachweis von Bromid neben Iodid durch Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{Cl}^-$  stört): Wenn  $\text{Cl}^-$  abwesend ist, kann  $\text{Br}^-$  auch als  $\text{AgBr}$  nachgewiesen werden. 5 Tr. des Sodauszuges werden mit halbkonz.  $\text{HNO}_3$  gut angesäuert und mit einigen Tr.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bis zur vollständigen Fällung der Silberhalogenide versetzt (überprüfen!). Der N. wird zunächst mit verd.  $\text{HNO}_3$  und anschließend mit wenig Wasser gründlich gewaschen. Nun verrührt man den N. mit 1 ml konz.  $\text{NH}_3$  in der Kälte und zentrifugiert. Unter diesen Bedingungen löst sich  $\text{AgBr}$  (auch  $\text{AgCl} \rightarrow$  Störung),  $\text{AgI}$  aber fast nicht.  $\text{AgBr}$  kann anschließend im Zentrifugat durch Ansäuern mit verd.  $\text{HNO}_3$  wieder gefällt werden: blaßgelber N.



d) Prüfung auf Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ):

- α) Reaktion der Ursubstanz gegenüber verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder verd.  $\text{HCl}$  (vgl. S. 30):  
Schäumen und Entwicklung eines braunen, nitrosen Gases.

β)  $\text{HNO}_2$  reagiert mit einer Mischung von Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin unter Bildung eines roten Azofarbstoffes. Auf der Tüpfelplatte gibt man zu 1 Tr. des Sodauszuges 5 Tr. verd. AcH, 1 Tr. Sulfanilsäure-Lsg. und wartet 3-4 Minuten. Danach gibt man 1 Tr. konz. AcH und 1 Tr.  $\alpha$ -Naphthylamin-Lsg. dazu: bei Anwesenheit von  $\text{NO}_2^-$  kräftige Rotfärbung, die aber bei größerer  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration rasch wieder verschwinden kann ( $\rightarrow$  Gelb- bis Braunfärbung, evtl. auch brauner Nds.). Zu diesem Nachweis sollte zusätzlich die Blindprobe und eine Vergleichsprobe (nur 1  $\text{NaNO}_2$ -Kristall verwenden!) gemacht werden. Häufig läßt sich der  $\text{NO}_2^-$ -Nachweis auch mit der Ursubstanz durchführen.

Störung: Dieser Nachweis ist praktisch spezifisch für  $\text{NO}_2^-$ . Oxidationsmittel dürfen jedoch nicht zugegen sein, da sie ähnlich gefärbte Verbindungen geben können;  $\text{Fe}^{+++}$  kann mit Weinsäure maskiert werden.

Falls der  $\text{NO}_2^-$ -Nachweis negativ ausfällt, kann die Mischung auf der Tüpfelplatte sofort zum  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis weiterverwendet werden. Man bringt an den Rand der Mischung wenig Zinkpulver. Es bildet sich nach kurzer Zeit um das Zink eine rote Zone. Zink reagiert mit AcH unter Wasserstoffentwicklung; Wasserstoff reduziert evtl. vorhandenes  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$ , das mit den Reagenzien den Azofarbstoff bildet.

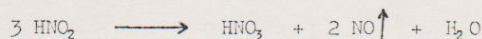
γ) Zur Entfernung von  $\text{NO}_2^-$  aus der Analysesubstanz versetzt man diese mit verd. AcH und gibt dann tropfenweise soviel Amidoschwefelsäure zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist.



Zur Überprüfung, ob alles  $\text{NO}_2^-$  zerstört ist, wird der  $\text{NO}_2^-$ -Nachweis wiederholt. Sobald dieser Nachweis negativ ausfällt, kann der  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis ausgeführt werden

e) Prüfung auf Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ):

α) Der bei Nitrit unter β) beschriebene Nachweis kann auch für  $\text{NO}_3^-$  verwendet werden, wenn kein  $\text{NO}_2^-$  anwesend ist. Mit Zn/AcH wird zunächst  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$  reduziert, das dann wie  $\text{NO}_2^-$  nachgewiesen wird. Soll aber  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{NO}_2^-$  bestimmt werden, muß letzteres durch Amidoschwefelsäure zerstört werden (vgl. S. 42, d, γ). Da bei der Zerstörung von  $\text{NO}_2^-$  geringe Mengen  $\text{NO}_3^-$  entstehen können, gemäß



muß eine nur schwache Rotfärbung beim  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis mit Sulfanilsäure,  $\alpha$ -Naphthylamin und Zinkpulver als negativer  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis gelten.

Störung: Wie bei  $\text{NO}_2^-$ .

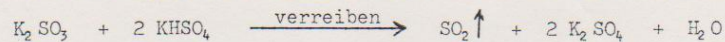
Beachte: Liegen schwerlösliche, basische Quecksilber- und Bismutnitrats vor, so geht  $\text{NO}_3^-$  nicht in den Sodauszug. Ein negativer  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis im Sodauszug bedeutet also noch nicht, daß  $\text{NO}_3^-$  wirklich abwesend ist. In diesem Falle wird der Rstd. des Sodauszuges mit verd. AcH oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 min in der Kälte verrührt. Nach Abtrennen des Ungelösten wird das Zentrifugat auf  $\text{NO}_3^-$  wie oben bzw. β) geprüft. Oder es wird der  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis mit der Ursubstanz ausgeführt.



- β) Man gibt auf die Tüpfelplatte 1 Tr. des Sodaauszuges, 2 Tr. verd.  $H_2SO_4$  und setzt einige Kristalle  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  zu. Von der Seite läßt man einige Tr. konz.  $H_2SO_4$  zufließen. Bei Anwesenheit von  $NO_3^-$  bildet sich um die Kristalle eine braune bis violette Zone, bestehend aus dem Komplexion  $[Fe(H_2O)_5NO]^{++}$ .  
Störung:  $NO_2^-$  gibt dieselbe Reaktion. Zum  $NO_3^-$ -Nachweis neben  $NO_2^-$  muß auch hier  $NO_2^-$  mit Amidoschwefelsäure zerstört werden (vgl. S. 42 d. J.).  $I^-$  und  $Br^-$  stören durch das freiwerdende  $I_2$  bzw.  $Br_2$  (ebenfalls Braunfärbung). Reduktionsmittel wie  $SO_3^{--}$  und  $S^{--}$  können durch Zugabe von AgAc im schwach saurem Bereich gefällt werden.  $CrO_4^{--}$  stört infolge Bildung des violetten Chrom(III)-sulfats. Ist aber kein  $NO_2^-$  anwesend, können die störenden Anionen  $SO_3^{--}$ ,  $S^{--}$ ,  $Br^-$  und  $I^-$  auch durch Kochen mit  $H_2O_2$  in essigsaurem Medium oxidiert werden.

f) Prüfung auf Sulfit ( $SO_3^{--}$ ):

- α)  $SO_2$ -Geruch (vgl. S. 30) durch Behandeln der Ursubstanz mit verd.  $H_2SO_4$  oder Verreiben mit festem Kaliumhydrogensulfat,  $KHSO_4$  (vgl. S. 37, Acetat-Nachweis).



- β) 5 Tr. des Sodaauszuges werden mit verd. Essigsäure annähernd neutralisiert (pH 7-8). Zu dieser Lösung gibt man das gleiche Volumen einer gesättigten  $ZnSO_4$ -Lsg., einige Tr. einer etwa 1 %-igen Nitroprussidnatrium-Lsg., 2 Tr.  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lsg. und schüttelt um. Ein roter N. von  $Na_2[Fe(CN)_5SO_3]$  zeigt  $SO_3^{--}$  an.

Störung:  $CrO_4^{--}$  und  $NO_2^-$  können die Reaktion verhindern.  $Cu^{++}$  gibt mit  $K_4[Fe(CN)_6]$  einen rotbraunen N. von  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ .

g) Prüfung auf Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):

5 Tr. des Sodaauszuges werden mit 1-2 ml halbkonz. HCl einige Minuten gekocht, falls erforderlich zentrifugiert und in der Wärme mit einigen Tr.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. versetzt. Bei Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$  entsteht ein feiner, weißer N. von  $\text{BaSO}_4$ , der in verd. bis halbkonz. HCl und in Wasser unlöslich ist. Beachte aber, daß  $\text{BaCl}_2$  mit konz. HCl einen kristallinen N. von  $\text{BaCl}_2$  gibt ("Konzentrationsfällung"), der sich aber in Wasser wieder löst.

Störung:  $\text{F}^-$  bildet mit  $\text{Ba}^{++}$  einen weißen N. von  $\text{BaF}_2$ , der sich aber in heißer halbkonz. HCl wieder löst. Bei Anwesenheit von  $\text{SiO}_3^{2-}$  wird durch HCl Kieselsäure gefällt. Deshalb muß vor der Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  die Lösung gekocht und zentrifugiert werden. In stark saurem Medium können aber  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  durch  $\text{NO}_2^-$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert werden.



h) Prüfung auf Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ):

α) Vorproben aus dem Sodaauszug für Oxalat:

- Entfärbung einer Kaliumpermanganat-Lösung in der Siedehitze (vgl. Seite 33),
- Verfärbung eines Zirkon-Alizarin-Farblackes (vgl. Seite 34).

β) 5 Tr. des Sodaauszuges werden mit verd. Essigsäure angesäuert (pH 4-6), mit einigen Tr.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. versetzt und kurz aufgekocht. Bei Anwesenheit von  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  fällt ein weißer, kristalliner N. von  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  aus, der in verd. AcH unlöslich, aber löslich in starken Säuren ist. Dieser N. wird zuerst mit wenig Wasser, dem 1 Tr. verd. AcH zugegeben wird, ausgewaschen; dann wäscht man noch so oft mit wenig Wasser, bis das Waschwasser, das nach dem Waschen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert wird, in der Siedehitze eine stark verdünnte  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (immer nur 1 Tr. verwenden!) nicht mehr entfärbt.

Nun wird der verbliebene  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Niederschlag mit heißer verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst - ein eventuell noch unlöslich gebliebener N. wird abfiltriert - und die klare Lsg. tropfenweise mit einer stark verdünnten  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. versetzt. Bei Anwesenheit von Oxalat wird die  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. in der Siedehitze entfärbt (vgl. auch Seite 33); evtl. ist auch eine schwache  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu beobachten.

Störung: Viel  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  oder  $\text{F}^-$  geben unter diesen Bedingungen mit  $\text{CaCl}_2$  auch weiße N., die aber eine  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. nicht entfärben. Oxidationsmittel können  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  schon vorzeitig zu  $\text{CO}_2$  oxidieren. Einige Reduktionsmittel (vgl. Seite 33) entfärben auch  $\text{KMnO}_4$ , geben aber nur zum Teil mit  $\text{CaCl}_2$  Niederschläge (z.B.  $\text{SO}_3^{2-}$ ).



1) Untersuchung und Aufarbeitung unlöslicher Rückstände

Ein eventuell vorhandener unlöslicher N. kann folgende Verbindungen enthalten:

- restliche Anteile von  $PbCl_2$  (löslich in heißem Wasser oder heißer Salzsäure),
- Sulfate:  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $PbSO_4$  und evtl. auch  $CaSO_4$ ,
- Oxide:  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ .

Wird die Urschubstanz nicht lange genug mit verd. bis konzentrierter Salzsäure gekocht, können noch folgende Oxide ungelöst vorliegen:

- $Co_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Ni_2O_3$ .

Bei Anwesenheit von Fluorid, Bromid oder (und) Iodid können auch einige Halogenide im unlöslichen Rückstand enthalten sein:

- $CaF_2$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ,  $PbBr_2$ ,  $PbI_2$ .

In der folgenden Tabelle sind die besten Aufschlußmethoden für unlösliche N. angegeben:

unlöslicher Rückstand	Farbe	Aufschlußmethode						
		heiße konz. Salzsäure	heiße Natronlauge	heiße Ammoniumtartrat-Lösung	Alkalischer Aufschluß	Saurer Aufschluß	Oxidationsschmelze	Freiberger Aufschluß
$BaSO_4$	weiß				X			
$(CaSO_4)$	weiß				X			
$PbSO_4$	weiß		X	X				
$SrSO_4$	weiß				X			
$Al_2O_3$	weiß		teilweise		X			
$Cr_2O_3$	grün	X					X	
$Fe_2O_3$	rotbraun	X				X		
$SiO_2$	weiß				teilweise gelöst			
$SnO_2$	weiß							X
$Co_2O_3$	schwarz	X				X		
$MnO_2$	dkl. grau	X					X	
$Ni_2O_3$	schwarz	X				X		
$CaF_2$	weiß	teilweise						
$AgBr$	gelblich				X			
$AgJ$	gelb				X			
$PbBr_2$	gelblich		X	X				
$PbJ_2$	gelb			X				

Ohne besonderen Aufschluß können direkt aus dem unlöslichen N. nachgewiesen werden:

- Ba, Ca und Sr durch Spektroskopieren (vgl. S. 6),
- Sn durch die Leuchtprobe (vgl. S. 6),
- $\text{SiO}_2$  mit Hilfe der "Wassertropfen-" bzw. "Bleitiegelprobe" (vgl. S. 39),

Die genannten unlöslichen Verbindungen lassen sich in eine lösliche Form bringen, wenn spezielle Methoden oder schärfere Reaktionsbedingungen (z.B. Schmelzen) angewendet werden: "Aufschlußmethoden".

Da in der Halbmikroanalyse nur kleine Substanzmengen eingesetzt werden, lassen sich unlösliche Rstd. zum Teil auch auf der Magnesiumrinne aufschließen. Der Aufschluß größerer Substanzmengen erfolgt in entsprechend größeren Gefäßen (z.B. Porzellantiegel, Nickeltiegel, Bleitiegel, Platintiegel usw.).

Zum Aufschluß eines unlöslichen N. eignen sich folgende Verfahren:

- a. Behandeln mit heißer Ammoniumtartrat-Lösung: Der Rstd. wird mit einer warmen Lsg. von Weinsäure in  $\text{NH}_3$  verrührt.  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{PbSO}_4$  werden gelöst; die Ionen  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{SO}_4^{--}$  können wie üblich nachgewiesen werden.
- b. "Soda-Pottasche-Aufschluß" oder "Alkalischer Aufschluß" ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze): Der Rstd. wird zunächst vorsichtig getrocknet und dann mit der 6- bis 8-fachen Menge eines Kalium-Natrium-Carbonat-Gemisches gründlich vermischt. Dieses Gemisch wird etwa 10 Minuten in der rauschenden Teclubrennerflamme geglüht; die Schmelze wird anschließend in die Reibschale gegossen und fein verrieben. Nun verrührt man das Pulver mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., zentrifugiert und prüft die Lösung auf  $\text{SO}_4^{--}$ . Der verbleibende Rstd. wird in wenig warmer Essigsäure gelöst, gekocht bis alles  $\text{CO}_2$  ausgetrieben ist und dann wie im Analysengang auf die in der Tabelle angegebenen Kationen geprüft.  
Achtung: Bei Anwesenheit von Pb-Halogeniden im Rstd. muß darauf geachtet werden, daß diese vollständig entfernt werden, da  $\text{Pb}^{++}$  sonst beim  $\text{Ba}^{++}$ -Nachweis mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. dieses vortäuschen kann.
- c. "Saurer Aufschluß" ( $\text{KHSO}_4$ -Schmelze): Der getrocknete, unlösliche Rstd. wird mit der 6-fachen Menge  $\text{KHSO}_4$  gut vermischt und zunächst bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen. Bis zu einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  entweicht aus dem Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) Wasser unter Bildung von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , durch das einige unlösliche Oxide (vgl. Tabelle) in lösliche Sulfate übergeführt werden. Ist die Reaktion beendet, erhitzt man allmählich auf mäßige Rotglut. Wenn die Schmelze klar geworden ist, schüttet man sie in die Reibschale, in der sie nach Erkalten verrieben wird. Das Pulver wird mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verrührt, zentrifugiert und die Lösung auf  $\text{Fe}^{+++}$  oder  $\text{Al}^{+++}$  geprüft.
- d. "Oxidationsschmelze": (vgl. S. 7)
- e. "Freiberger Aufschluß": Schmelze aus Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Schwefel (1:1);  $\text{SnO}_2$  wird als Thiosalz ( $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ ) gelöst.



L) Literaturverzeichnis

Es werden hier nur die Lehrbücher und Nachschlagwerke aufgeführt, die zur Anfertigung dieser qualitativen Arbeitsanleitung verwendet wurden.

- 1) J.Fries, "Spurenanalyse - Erprobte photometrische Methoden", E.Merck, Darmstadt, 1971
- 2) A.Köster-Pflugmacher, "Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen", 4. Auflage, Walter De Gruyter & Co., Berlin, 1965
- 3) S.W.Souci und H.Thies, "Ausführung qualitativer Analysen", 8. Auflage, Verlag von J.F.Bergmann, München, 1966
- 4) H.Lux, "Arbeitsanleitung für die qualitative Halbmikroanalyse", Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München
- 5) G.Jander und E.Blasius, "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie", 9. Auflage, S.Hirzel Verlag Stuttgart, 1970
- 6) G.Ackermann, "Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse", 5. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968
- 7) W. Geilmann, "Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe", 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1954
- 8) D'Ans-Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker" - Band I, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1967
- 9) Handbook of Chemistry and Physics, 56. Edition, CRC Press Cleveland, 1975-1976

Im Text verwendete Abkürzungen:

Lsg. = Lösung  
N. = Niederschlag  
OT = Objektträger  
Rstd. = Rückstand  
Tr. = Tropfen

Die Tropfengröße wird durchweg zu 0,05 ml angenommen (entspr. 20 Tr./ml).





Schema des Trennungsganges der  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

