

CH 1024

**Anorganisch-chemisches
Grundpraktikum**

**Lehramt
Chemie / Mathematik**

Teil 2

Qualitative Analyse

SS 2014

Nachweis der Anionen

Sodauszug

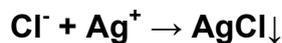
1 – 2 Spatelspitzen fein gepulverte Ursubstanz werden mit der 3 – 4 –fachen Menge Na_2CO_3 in 30 – 50 mL dest. H_2O für 10 – 15 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die schwerlöslichen Rückstände werden abfiltriert und verworfen. Der Nachweis der Anionen erfolgt mit jeweils kleinen Proben des Filtrats.

Einzelnachweise für die Anionen aus den Analysen 1 - 3

Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}

Chlorid (Cl^-)

Einige mL des Sodauszuges werden mit HNO_3 (6 n) angesäuert und mit wenigen Tropfen AgNO_3 versetzt. Ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid zeigt die Anwesenheit von Cl^- an.



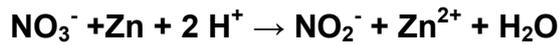
AgCl ist unlöslich in Salpetersäure und leicht löslich in Ammoniak unter Bildung des Silberaminkomplexes.

Nitrat (NO_3^-)

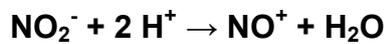
Nachweis mit Lunges Reagenz

Drei tropfen der Analysenlösung (aus dem Sodauszug) werden auf der Tüpfelplatte mit konzentrierte Essigsäure auf $\text{pH} = 4 - 5$ eingestellt. Zwei Tropfen Sulfanilsäure und 2 Tropfen 1-Naphthylamin sowie eine Spatelspitze Zn-Staub werden zugegeben. Eine sich sehr langsam bildende Rotfärbung zeigt NO_3^- (NO_2^-) an.

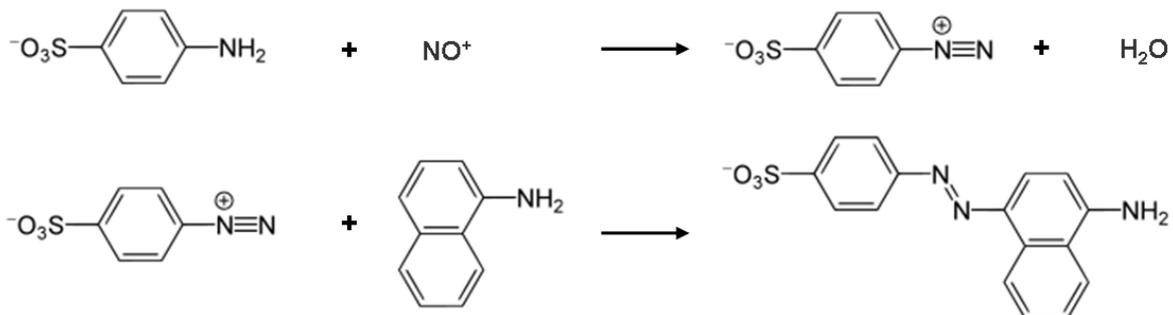
Blind- und Nullprobe unter Einhaltung der gleichen pH-Bedingungen sind unerlässlich.



Nitrit reagiert in saurer Lösung zum Nitrosyl-Kation (Nitrosonium-Kation):



Durch Nitrosylierung werden Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin zu einem Rotviolett Azofarbstoff gekuppelt:

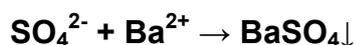


Bei Anwesenheit von Bi^{3+} kann Nitrat im Sodauszug-Rückstand sein.

Nachweis als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ (Lehrbuch Jander-Blasius)

Sulfat (SO_4^{2-})

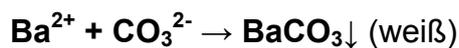
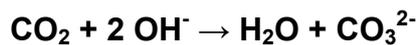
Zum Nachweis von SO_4^{2-} sind Ba^{2+} -Ionen am besten geeignet, da sie mit Sulfat einen auch in Säuren schwerlöslichen, weißen, feinkristallinen Niederschlag bilden.



Einige mL des Sodauszugs werden mit HCl (6 n) angesäuert und mit Bariumacetat ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) versetzt. In Gegenwart von SO_4^{2-} bildet sich ein weißer Niederschlag, der auch in konz. HCl nur wenig löslich ist.

Carbonat (CO_3^{2-})

Der Carbonatnachweis erfolgt aus der Ursubstanz durch Zersetzung der Carbonate mit verdünnten Säuren (HNO_3 oder HCl). Das bei der Zersetzung freiwerdende CO_2 kann mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Form von Bariumcarbonat nachgewiesen werden:



Auf den Boden der Mikrogaskammer wird Ursubstanz gegeben, der Stift am Deckel mit einem Tropfen Bariumhydroxid Lösung benetzt. Nun wird die Kammer geschlossen und durch die Öffnung konzentrierte Salzsäure eingetropf. In Gegenwart von Carbonat verfärbt sich der Tropfen am Stift weiß.

Vorproben

Flammfärbung

Hält man an einem Magnesiastäbchen ein wenig Kochsalz in eine nicht leuchtende Gasflamme, so tritt eine intensive Gelbfärbung der Flamme auf, bis die gesamte Kochsalzsubstanz verdampft ist. Diese Gelbfärbung wird durch Natrium verursacht und tritt gleichfalls bei Metallischem Natrium, Ätznatron, Glaubersalz, Natriumacetat und allen anderen Na - enthaltenden Verbindungen auf.

Farben

Li – karminrot

Na – gelb

K – violett (karminrot durch ein Co-Glas)

Rb – rot-violett

Cs – hellblau

Ca – ziegelrot (hellgrün durch ein Co-Glas)

Sr – karminrot (violett durch ein Co-Glas)

Ba – fahlgrün (blaugrün durch ein Co-Glas)

Durchführung

Ein Magnesiastäbchen wird für einige Minuten ausgeglüht und anschließend in konz. Salzsäure getaucht. Dann wird mit dem Magnesiastäbchen eine geringe Menge der Ursubstanz aufgenommen und in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gehalten.

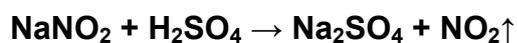
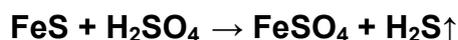
Beispiele

Der Schmelzpunkt von Magnesia liegt bei ca. 2800 °C. Wird das Magnesiastäbchen in die Flamme gehalten, dürfte es keine Flammfärbung ergeben. Hält man ein Stück Marmor (CaCO_3) in eine Flamme, so ergibt sich keine Flammfärbung, da der Marmor in gebrannten Kalk verwandelt wird, dessen Schmelzpunkt bei 1275 °C liegt und der Siedepunkt noch viel höher liegt. Betupft man dagegen das Stück Marmor mit etwas HCl, so bildet sich das bereits bei 780 °C schmelzende, bei Weißglut stark flüchtige Calciumchlorid, das dann die Flamme deutlich gelbrot färbt.

Erhitzen mit verdünnter und konzentrierter H₂SO₄

In einem Reagenzglas wird eine gehäufte Spatelspitze Substanz mit 3 -5 Tropfen ver. H₂SO₄ versetzt und die ev. auftretenden Gase beobachtet (auch unter Erwärmen). Danach werden ca. 0,5 mL konz. H₂SO₄ zugegeben und die Reaktion beobachtet (auch unter Erhitzen).

Beispiele:



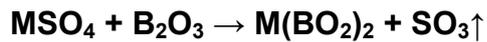
Gas	Quelle	Farbe	Geruch/ Beobachtung
*CO ₂	Carbonat	Farblos	Geruchslos
*H ₂ S	Sulfid	Farblos	Nach faulen Eiern
*NO ₂	Nitrit	Braun	Stechend
NO ₂	Nitrit + Nitrat	Braun	Stechend
HF	Fluorid	Farblos	Stechend, sauer
HCl, Cl ₂	Chlorid	Farblos-leicht gelb	Stechend, sauer
HBr, Br ₂	Bromid	Braun	Stechend, unangenehm
I ₂	Iodid	violett	Stechend

* bildet sich auch mit verdünnte H₂SO₄

Boraxperle

Die Boraxperle wird als Vorprobe auf einige Metallkationen im Rahmen des Trennungsganges verwendet.

M = Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr



Durchführung

Magnesiastab wird in der Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis das Natriumgelb nicht mehr zu sehen ist. Heiße Spitze des Stabes wird in Borax getaucht. Durch die Hitze schmilzt ein Teil der Substanz und es bildet sich eine glasklare Perle. Die Perle wird mit Salzsäure befeuchtet und in die feste Probe eingetaucht. Für die Oxidationsperle Magnesiastab in der Oxidationszone erhitzen, für die Reduktionsperle entsprechend in der Reduktionszone.

Tipp:

Nicht zu viel Substanz verwenden. Schwarze (dunkle) Oxide überdecken sonst leicht die Farbe des gesuchten Elementes.

Beispiele

<i>Substanz</i>	<i>Oxidationsflamme</i>	<i>Reduktionsflamme</i>
<i>Cobalt</i>	<i>Blau</i>	<i>Blau</i>
<i>Mangan</i>	<i>Violett (Hitze), violett-braun (kalt)</i>	<i>farblos</i>
<i>Eisen</i>	<i>Gelb (Hitze) Farblos, braun (kalt)</i>	<i>Schwach grünlich</i>
<i>Chrom</i>	<i>Smaragdgrün</i>	<i>Smaragdgrün</i>
<i>Nickel</i>	<i>Braun</i>	<i>Braun</i>

Oxidationsschmelze

Mit einer Oxidationsschmelze können schwerlösliche Verbindungen mit einem oxidierbaren Metallion wie z.B. Cr oder Mn (Cr_2O_3 und FeCrO_4) aufgeschlossen werden. Es handelt sich um eine Redoxreaktion im nichtwässrigen Medium, bei der das Metall oxidiert und Nitrat als Oxidationsmittel zu Nitrit reduziert wird.

Durchführung

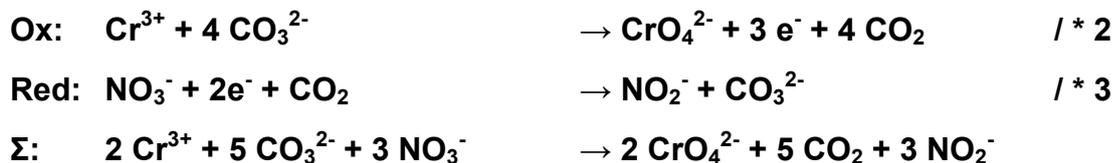
Magnesiumrinne wird in der Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis das Natriumgelb nicht mehr zu sehen ist. Eine feste Probe mit 3-facher Menge Kaliumnitrat und Natriumcarbonat wird gemischt. Die Mischung wird auf der Magnesiumrinne auf Rotglut erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Danach wird abgekühlt und die Farbe beurteilt.

Tipp:

Wird die Schmelze schwarz, so muss der Versuch mit einer deutlich geringeren Menge an Analysesubstanz durchgeführt werden.

Oxidationsschmelze mit Chrom:

Bildung des gelben Chromats:



Oxidationsschmelze mit Mangan:

Bildung des grün gefärbten MnO_4^{2-} , Manganat (IV):



Tipp:

Die Färbung der Oxidationsschmelze ist manchmal nicht klar zu erkennen durch hohe Konzentrationen kann sie dunkel gefärbt oder grün, grün-blau und blau sein. Dann die Schmelze in Wasser lösen, mit HCl ansäuern oder Rinne in Essigsäure tauchen und die Farbe beobachten: die grüne Farbe schlägt in violett um (MnO_4^-), oder es fällt ein brauner Niederschlag MnO_2 .



Leuchtprobe für Sn (IV)-Verbindungen

Durchführung

Analysensubstanz wird mit einigen Körnchen Zink und 5 mL 20 %-iger Salzsäure ersetzt, dabei soll Sn(IV) durch das Zn zu Sn²⁺ reduziert werden. Man taucht ein mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas in die Lösung und hält es in die Bunsenbrenner flamme. An feuchtem Glas entsteht ein charakteristisches blaues Leuchten (Fluoreszenz von SnCl₂).

Achtung:

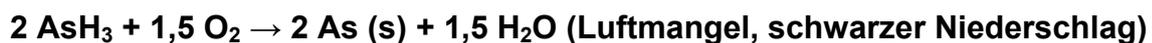
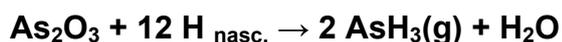
Wenn Arsen im Überschuss vorliegt, wird dieser Nachweis gestört.

Schwerlösliche Sn-Verbindungen müssen aufgeschlossen werden.

Marshsche Probe als Vorprobe für As, Sb

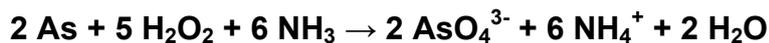
Durchführung

Ein Reagenzglas in dem sich Zn, HCl und etwas CuSO₄ befinden, wird mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, in dem sich ein, am Ende zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr (Pipettenspitze) befindet, verschlossen. Nach einigen Sekunden, in denen der gebildete Wasserstoff die im Reagenzglas vorhandene Luft vollständig verdrängt hat, wird das an dem Pipettenspitze austretende Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff am Bunsenbrenner entzündet. Wenn Arsenwasserstoff (Antimonwasserstoff) vorhanden ist, brennt an der Pipettenspitze eine fahlblau Flamme, die von einer gelben Natriumflamme (aus dem Gas) überdeckt sein kann. Wird die Flamme an ein glasiertes Porzellanschälchen gehalten, scheidet sich ein schwarzer Belag aus elementarem As oder Sb ab.



nasc. = *in statu nascendi*

Arsen löst sich in Gegensatz zum Antimon schnell in ammoniakalischer H₂O₂-Lösung.



Achtung!

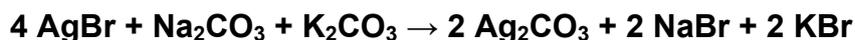
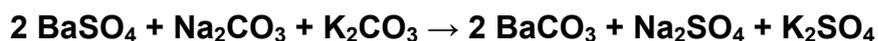
AsH₃ und SbH₃ sind giftig! Dieser Versuch darf nur mit kleinen Substanzmengen unter einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden! Hautkontakt vermeiden (Handschuhe tragen!)

Soda-Pottasche-Aufschluss

Mit Hilfe dieses Verfahrens können Erdalkalisulfate, hochgeglühte Oxide, Silicate und Silberhalogenide aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden.

Durchführung

Der in HCl schwerlösliche Rückstand wird nach der Abtrennung mit H₂O gewaschen, im Trockenschrank getrocknet und in einem Tiegel (oder Magnesiumrinne) mit der 4- bis 6-fachen Menge einer Mischung von K₂CO₃ und Na₂CO₃ (wasserfrei) sorgfältig gemischt. Langsames Erhitzen über einer gut brennenden Bunsenbrennerflamme führt zu klarer Schmelzfluss. Die Reaktion ist nach 10 Min. beendet. Erkalte Schmelze wird zerkleinert und mit Wasser aufgenommen. Im Fall des Aufschlusses der Erdalkalisulfate filtriert man und wäscht solange mit verd. Na₂CO₃-Lösung, bis das Filtrat frei von SO₄²⁻ ist.

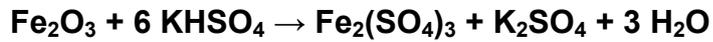


Der Soda-Pottasche-Aufschluss beruht auf einer Störung des Löse-Gleichgewichts der aufzuschließenden schwerlöslichen Substanz. Da ein großer Überschuss an Alkalicarbonat vorhanden ist, wird das Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von kleinstem Zwang praktisch vollständig auf die Seite der Reaktionsprodukte verschoben.

Saurer Aufschluss

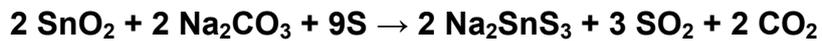
Durch dieses Aufschlussverfahren werden schwerlösliche Metalloxide (z.B. Fe₂O₃) in leichtlösliche Form gebracht. Die Analysesubstanz wird mit der sechsfachen Menge KHSO₄ verrieben und in einem Nickel- oder Platintiegel bei möglichst

niedriger Temperatur geschmolzen. Sobald die Reaktion beendet ist auf Rotglut erhitzen. Wenn die Schmelze klar geworden ist, lässt man sie erkalten, anschließend wird sie in verdünnter H_2SO_4 gelöst und abfiltriert.



Freiberger Aufschluss

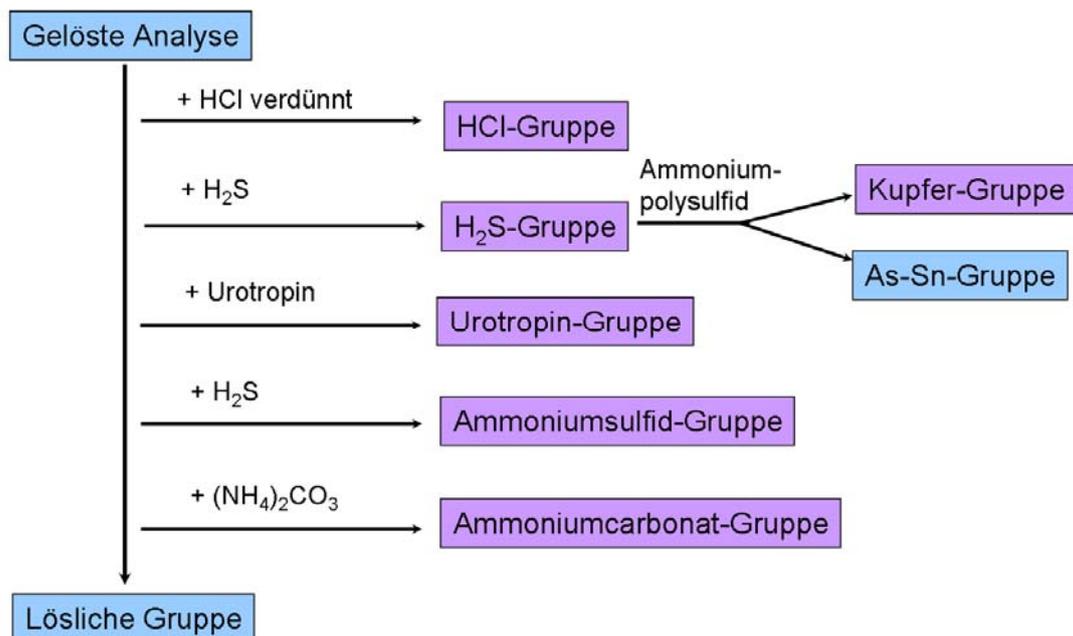
Die Analysesubstanz wird in einem Porzellantiegel mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Schwefel und wasserfreiem Na_2CO_3 geschmolzen. Schwerlösliche Elemente, die Thiosalze bilden, lassen sich in ihre lösliche Form bringen.



Trennungsgang

Arbeitsschritte beim Durchführen der Analysen 1, 2 und 3

1. Nachweise aus der Ursubstanz: CO_3^{2-}
2. Nachweise aus dem Sodauszug: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-
3. Vorproben
4. Lösen der Analysesubstanz
5. Gruppenfällung, Nachweis der Kationen
6. Aufschluss schwerlöslicher Verbindungen
7. Nachweis der aufgeschlossenen Ionen



1 Analyse

Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

Anionen: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}

Kationen: Cr^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}

Schwerlösliche Verbindungen:

Carbonate: sind löslich beim Erwärmen mit verd. HCl

Oxide: Teilweise löslich in Säuren. Völlig unlöslich sind Al_2O_3 und Cr_2O_3 . MnO_2 ist löslich in konz. HCl (Achtung: Chlorgasentwicklung! Abzug!)

<i>Oxide</i>	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Fe_3O_4 , NiO, CoO, MnO_2
<i>Farben</i>	Grün	Rotbraun	Schwarz

Vorproben

Boraxperle: Mn, Co, Ni, Cr

Oxidationsschmelze: Cr, Mn

Aufschlussverfahren

Soda-Pottasche-Aufschluss: CoO, NiO

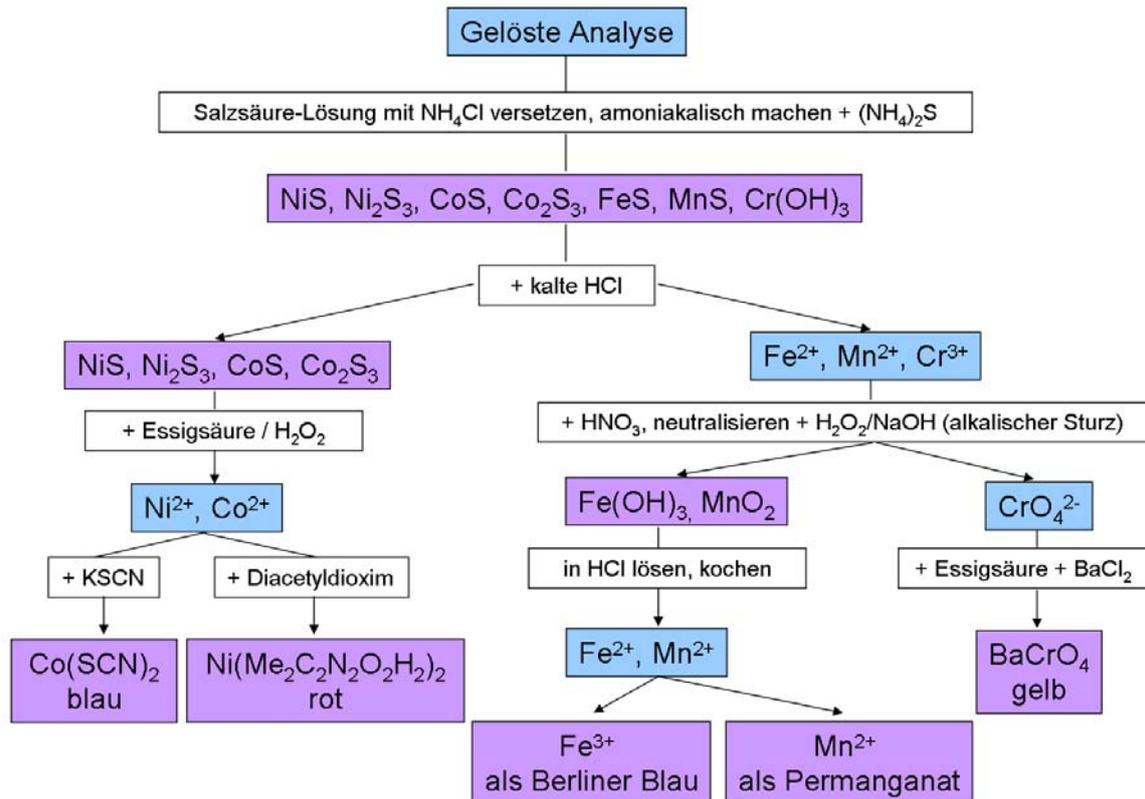
Saurer Aufschluss: Fe_2O_3

Oxidationsschmelze: Cr_2O_3 , MnO_2

Trennungsgang

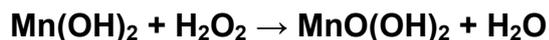
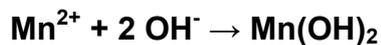
Substanz lösen, erst Wasser, dann verd. HCl (ev. H_2O_2), konz. HCl, verd. HNO_3 , konz. HNO_3 , Königswasser

Weiteres Vorgehen entsprechen des Schema zum Trennungsgang, genaue Mengen- und Konzentrationsangaben s. Jander-Blasius.



Alkalischer Sturz

- Mit Na_2CO_3 neutralisieren
- In Porzellanschale Mischung von 30 %-iger NaOH und 3 %-igem H_2O_2 herstellen
- unter gelindem Erwärmen die Analysenlösung in das Gemisch eingießen (Oxidation von $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ und $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$)
- Erhitzen bis zum Sieden, zentrifugieren und mit warmem Wasser waschen
- Ausfall von Fe(OH)_3 rotbraun, MnO(OH)_2 braunschwarz



Ni^{2+} - Nachweis als Nickel-diacetyldioxim

Der organische Komplexbildner Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim) bildet mit Ni^{2+} in neutraler und ammoniakalischer Lösung einen roten voluminösen, schwerlöslichen

Komplex. Aus sauren Lösungen fällt der Niederschlag erst beim Neutralisieren mit Ammoniak aus.

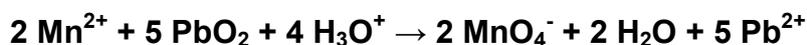
Achtung: konzentrierte Nickel(II) – Salzlösungen bilden mit NH_3 den blauvioletten Hexaamminnickel(II) – Komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Beachte den Unterschied zum tiefblauen Tetraamminkupfer(II)- Komplex (siehe Cu-Nachweis)

3 Tropfen wässrige Lösung der auf Ni zu prüfenden Lösung werden mit ca. 2 mL dest. Wasser verdünnt (2 mL entsprechen etwa einem Volumen von 2 cm Höhe in einem Halbmikroreagenzglas, grob – Daumenbreite). Anschließend fügt man der Lösung 3 Tropfen verdünnten Ammoniak zu und versetzt mit einigen Tropfen Diacetyldioximlösung. Es entsteht die rote Farbe des Nickeldiacetyldioxim-Komplexes (Vergleichsprobe: $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$).

Mn²⁺

Oxidationsschmelze (siehe Vorproben)

Als Permanganat



Durchführung

1 Tropfen der Analysenlösung wird im salpetersauren Milieu (1 - 2 mL konz. HNO_3) mit PbO_2 (1 Spatelspitze) einige Minuten gekocht. Nach Erkalten erhält man ein violettes Filtrat von Permanganationen.

Co²⁺

Boraxperle (siehe Vorproben)

Cobaltthiocyanat, Tetrathiocyanatcobaltsäure



Blau in Wasser und organischen Lösungsmitteln

Durchführung

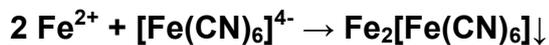
In einem Reagenzglas versetzt man einige Tropfen der essigsäuren oder neutralen Probelösung mit einer Spatelspitze KSCN oder $(\text{NH}_4)\text{SCN}$. Es bildet sich eine intensiv gefärbte Lösung, die sich durch die Zugabe von Ether tiefblau färbt (Überschichten mit 1 mL eines Amylalkohol / Ethergemisches).

Eisen (III) – Ionen stören den Nachweis. Sie müssen mit NaF maskiert werden (Zugabe eines Überschusses an festem NaF). Dabei werden Fe^{3+} - Ionen mit Fluorid-Ionen komplexiert und stehen somit nicht mehr für eine Reaktion mit Thiocyanat-Ionen zu Verfügung.

Fe^{2+} / Fe^{3+}

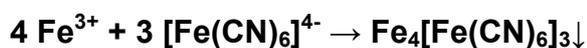
Fe^{2+} als Turnbells Blau

Eisen (II) –Ionen reagieren in saurer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat (II) (gelbes Blutlaugensalz) zu einem weißen Niederschlag. In aller Regel sind jedoch neben Eisen (II)-Ionen auch Eisen (III)-Ionen vorhanden, so dass es zu einem hellblauen Niederschlag kommt, der durch Oxidation an der Luft langsam tiefblau wird.



Fe^{3+} als „Berliner Blau“

Eisen(III)-Ionen reagieren mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in saurer Lösung zu einem tiefblauen Niederschlag von Berliner Blau:



Durchführung

Die Probe wird mit einigen Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II) – Lösung versetzt. Je nach Oxidationsstufe entsteht ein weißer bis hellblauer oder ein tiefblauer Niederschlag.

Fe^{3+} als Rhodanid

Durchführung:

Die Probe wird mit einigen Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich durch Eisenthiocyanat ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$ Rodanid) blutrot



und entfärbt sich bei Zugabe von NaF (Unterschied zu anderen Thiocyanaten).



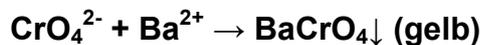
Oxidationsschmelze (Vorproben)

Nachweis als Bariumchromat

In alkalischer Lösung kann Cr^{3+} mit Br_2 oder H_2O_2 zu gelbem Chromat oxidiert werden:



Die essigsaurer Lösung wird mit Bariumchloridlösung versetzt, dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus:



2 Analyse

HCl-Gruppe und H₂S-Gruppe

HCl-Gruppe

Anionen: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻

Kationen: Ag⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Sn^{2+/4+}, As^{3+/5+}, Sb^{3+/5+}, Bi³⁺

Cu²⁺ und Cd²⁺ sind nicht gleichzeitig enthalten!

Schwerlösliche Verbindungen:

Chloride: alle Chloride der Elemente der HCl-Gruppe (in konz. HCl ist PbCl₂ als H₂[PbCl₄] löslich).

Sulfate: PbSO₄ (in konz. Säuren als Pb(HSO₄)⁺ löslich).

Oxide: SnO₂, Pb₃O₄ (in HNO₃) löslich).

As-, Sb-, Bi – Verbindungen sind nur im starken Säuren (pH < 1) löslich.

Bi-Verbindungen sind aufgrund ihrer Amphoterie auch in Laugen löslich.

Vorproben

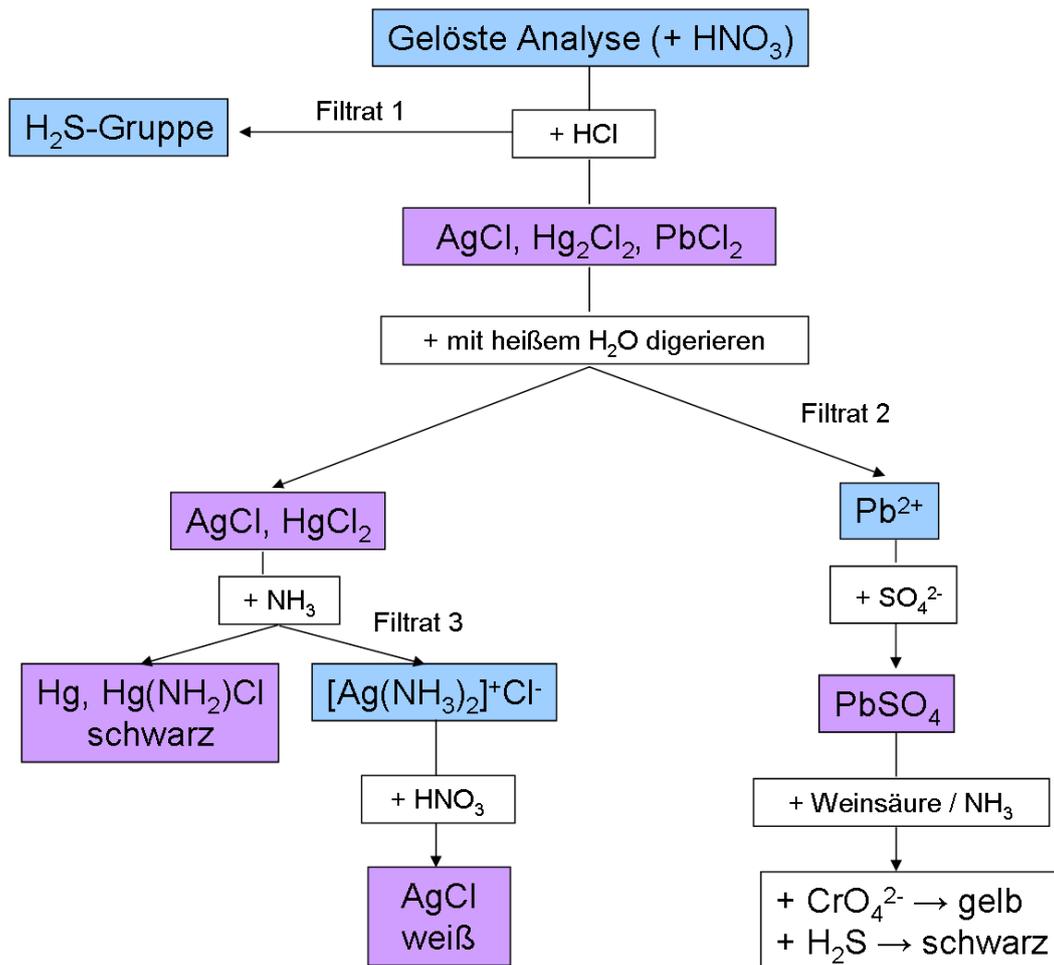
Marshsche Probe: Arsen, Antimon

Leuchtprobe: Zinn

Aufschlussverfahren

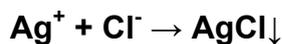
Freiberger Aufschluss: unlösliche Zinnverbindungen

Trennungsgang



Die Analysesubstanz wird in verd. HNO_3 gelöst. Kationen der HCl -Gruppe werden als schwerlösliche Chloride mit konz. HCl (Gruppenfällungsreagenz) gefällt.

Zur Fällung der entsprechenden Chloride wird tropfenweise 6 n HCl zugegeben.



Analog sind Pb^{2+} und Hg_2^{2+}

Durch Extraktion des Niederschlages mit heißem Wasser geht PbCl_2 wieder in Lösung. Das Löslichkeitsprodukt von PbCl_2 ist sehr temperaturabhängig, beim Abkühlen kristallisieren feine Bleichloridnadeln aus.

Im Niederschlag sind jetzt noch Hg_2Cl_2 und AgCl . Die Abtrennung des AgCl erfolgt durch Ausschütteln des Niederschlags mit 6 n NH_3 , dabei löst sich AgCl unter Komplexbildung als Diamminkomplex.



Ag^+

Mit Cl^- -Ionen fällt ein schwerlöslicher Niederschlag von AgCl . Durch Behandlung mit Ammoniak kann er durch Komplexbildung von den anderen schwerlöslichen Chloriden der HCl-Gruppe abgetrennt werden. Im Filtrat mit HNO_3 kann als AgCl wieder ausgefällt werden.



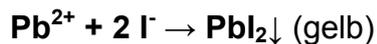
+ HNO_3



Pb^{2+}

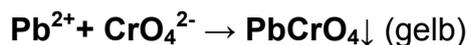
Nachweis als Bleiiodid

Aus neutraler oder essigsaurer Lösung werden Pb -Ionen mit KI-Lösung als PbI_2 ausgefällt. Der Niederschlag ist kristallin und gelb.



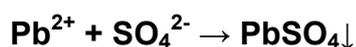
Nachweis als Bleichromat

Die essigsaurer Lösung wird mit einigen Tropfen Kaliumchromat-Lösung versetzt. Es fällt gelbes, kristallines Bleichromat aus:



Nachweis als Bleisulfat

PbCl_2 löst sich bereits in heißem Wasser, so dass durch die Zugabe von Schwefelsäure zu einer heißen PbCl_2 Lösung weißes PbSO_4 ausgefällt werden kann.



Hg²⁺

Nachweis als „Pfennig – Probe“ (Kupfer-Amalgam)

Quecksilber wird durch Kupfermetall zum Element reduziert und bildet silbernes spiegelndes Kupfer-Amalgam. Andere Edelmetalle bilden unter denselben Bedingungen graue Niederschläge.

Durchführung

Eine Spatelspitze der festen Analysesubstanz wird auf ein Kupferblech (Münze) gegeben und mit halbkonz. Salzsäure angefeuchtet. Die Reaktionsmischung wird nach 2 Min. vom Kupferblech entfernt und Oberfläche mit einem Filterpapier poliert. (Handschuhe!)

Bei Anwesenheit von Quecksilber – Bildung eines glänzenden Überzuges:



H₂S-Gruppe

Filtrat der HCl-Gruppe wird mehrfach mit HCl eingedampft, um HNO₃ zu vertreiben (sonst wird Schwefel bei der Zugabe der Fällungsreagenz ausfallen)

Fällungsreagenz: Thioacetamin

Die schwach saure Analysenlösung mit Thioacetamin mindestens 20 Min. unter gelegentlichem Schütteln im Wasserbad erwärmen. In der Reihenfolge der Fällung bilden sich:

As₂S₃ (gelb)

SnS₂ (hellgelb)

Sb₂S₃ (orange)

HgS, PbS, CuS, SnS, Bi₂S₃ (braun und schwarz)

CdS (gelb)

Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Wasser (mit Ammoniumacetat-Körnchen) gewaschen. Das Waschwasser wird verworfen.

Die Vollständigkeit der Fällung wird durch das erneute Zugabe und Erwärmen des Zentrifugats mit Thioacetamin und ein Paar Tropfen NaOH.

Der Niederschlag wird in eine Porzellanschale überführt und bei Wärme (ca. 60° C innerhalb von 10 Minuten mit Ammoniumsulfid Lösung versetzt (Ammoniumpolysulfid entsteht durch Auflösen von Schwefel im Ammoniumsulfid- Lösung (NH₄)₂S als Gemisch verschiedene Polysulfid-Anionen (S_x²⁻)).

Dadurch werden die Ionen As³⁺, Sb³⁺ und Sn²⁺ in höchste Oxidationsstufen überführt:



(als Thioarsenit)

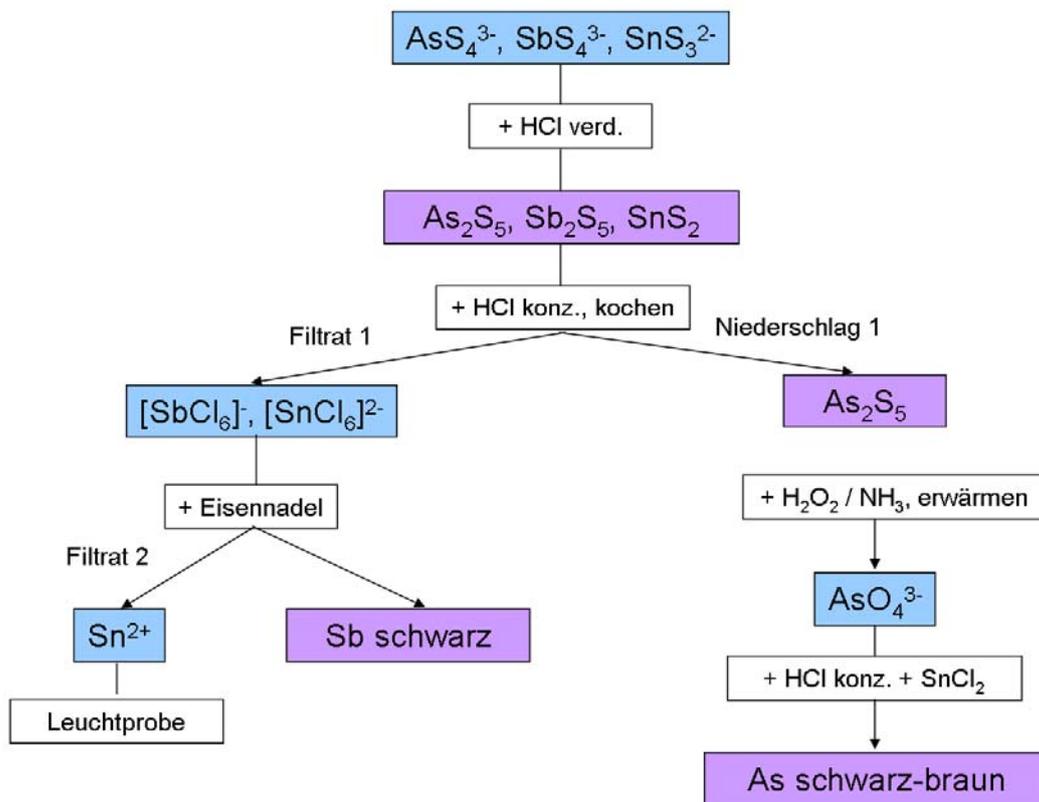


(als Thioarsenat)

Analog verläuft die Reaktion von Sb₂S₃ zu SbS₄³⁻.

Die restlichen Metallsulfide sind in Ammoniumpolysulfid nicht löslich.

Arsen-Zinn-Gruppe



Die Lösung von Arsen, Antimon und Zinn-Verbindungen wird in verd. HCl angesäuert. Dabei fallen die Sulfide aus:

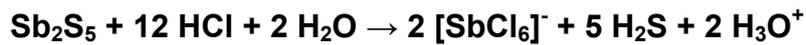


Hinweis:

Bei der Fällung kann amorpher Schwefel einen weiß bis schwarzen schlecht zentrifugierbaren Niederschlag bilden, der durch die Protonierung von Polysulfiden entsteht:

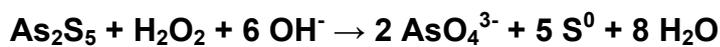


Die Sulfide des Antimons und Zinns lösen sich als Chlorokomplexe beim Erhitzen mit konz. HCl (bis zum vollständigen austreiben von H₂S):



Nachweis von **As**

As_2S_5 kann nicht mit konz. HCl gelöst werden, muss oxidierend in 30 %-iger alkalischer H_2O_2 -Lösung gelöst werden.



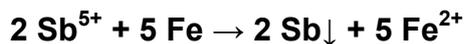
Marshsche Probe

Kann sowohl aus der Analysesubstanz als auch aus dem Trennungsgang durchgeführt werden

Nachweis von **Sb**

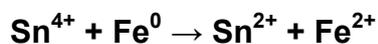
Reduktion mit unedlen Metallen:

Ein Eisennagel wird in eine Sb-haltige HCl-Lösung gegeben. Antimon scheidet sich in schwarzen Flocken am Eisen ab. (Auch als Trennung von Antimon und Zinn)



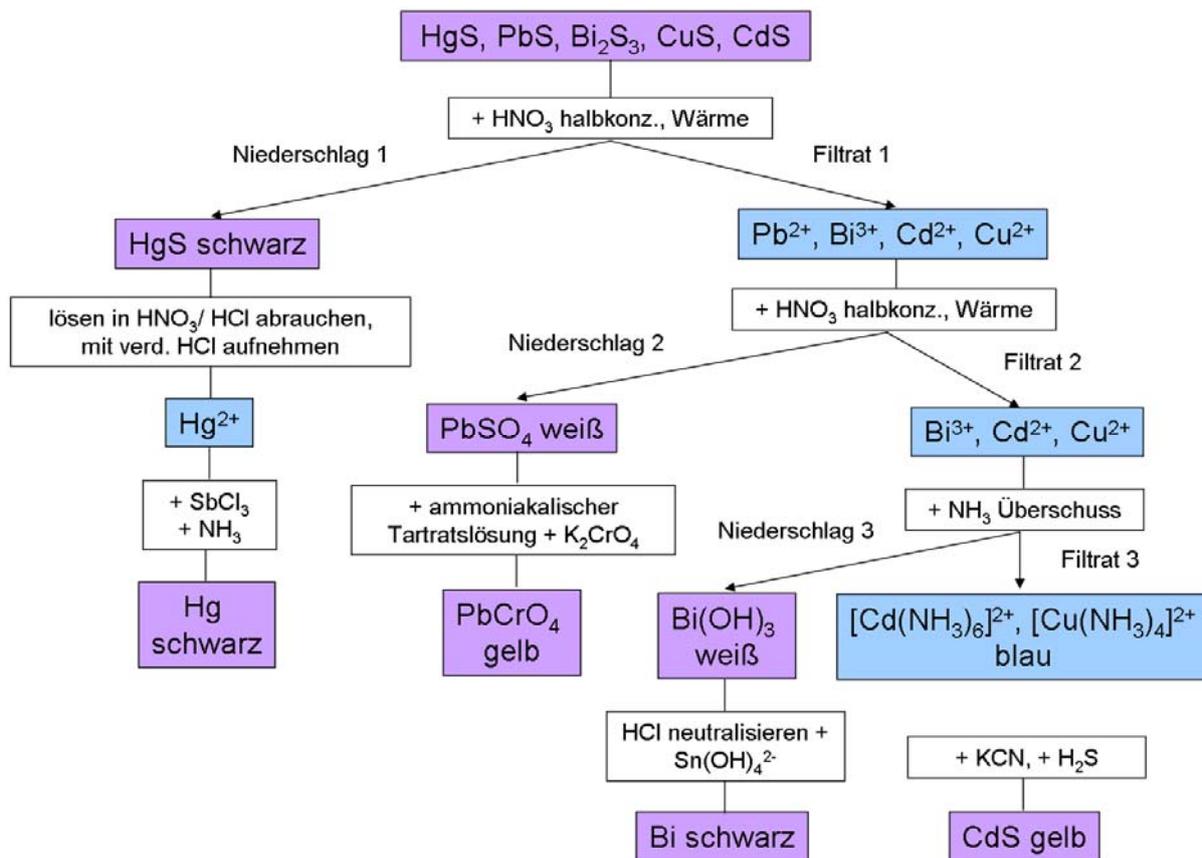
Nachweis von **Sn**

Sn^{4+} wird durch Eisen zu Sn^{2+} reduziert. (Durchführung wie für Sb-Nachweis):

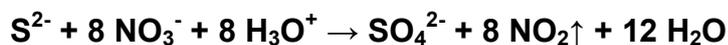


Leuchtprobe

Kupfer-Gruppe



Der nach der Behandlung mit Ammoniumpolysulfid zurückbleibende Niederschlag wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -haltigem Wasser gewaschen und mit einer Mischung aus konz. HNO_3 und Wasser (1 : 2) 2 – 3 Minuten bei mäßiger Wärme behandelt. Die Sulfide werden durch Oxidation (Sulfid zu Sulfat) in Lösung gebracht:



(analog PbS, CdS, Bi_2S_3)

Ausnahme:

HgS wird durch Oxidation des Sulfids zu Sulfat nicht in der Lösung gebracht – Lösungsprodukt am kleinsten ist.

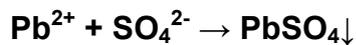
Der Rückstand wird im Königswasser gelöst, dann wird eingedampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Aus der Lösung wird Hg nachgewiesen.

Hg²⁺

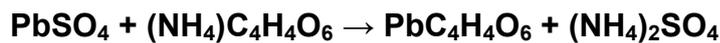
„Pfennig-Probe“

Pb²⁺

Das Zentrifugat vom HgS - Rückstand wird in 1 – 2 mL konz. H₂SO₄ aufgenommen und eingedampft bis weiße Nebel entsteht. Nach Abkühlen wird mit 1 – 2 mL verd. H₂SO₄ verdünnt. Dabei soll sich ein weißer Niederschlag von PbSO₄ bilden.



Der Niederschlag wird abzentrifugiert ausgewaschen mit verd. H₂SO₄ und behandelt mit ammoniakalischer Weinsäurelösung. PbSO₄ wird sich dabei lösen und kann in der Lösung nachgewiesen werden.



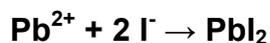
Nachweis als Bleichromat

(s. Nachweis von Cr)

In Lösung verbleiben Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

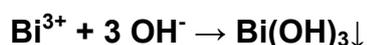
Nachweis als Bleiiodid

PbI₂ wird ausgefällt als neutraler oder essigsaurer Lösung mit Kaliumiodid. Es bildet sich dabei ein kristalliner gelber Niederschlag:



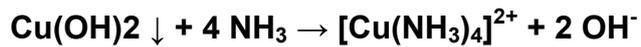
Bi³⁺

Mit konz. Ammoniak wird die Lösung ammoniakalisch gemacht. Die Bi³⁺ Ionen werden bei der Fällung des weißen Niederschlag von Bi(OH)₃ das beim Kochen eine Gelbfärbung erhält (Bildung von Bi(OH)) nachgewiesen:



Cu²⁺

Durch Ammoniaküberschuss bildet sich ein tiefblauer Tetramminkupfer (II) - Komplex:



Cd²⁺

Wenn Kupfer nicht nachgewiesen wird, wird die Lösung neutralisiert, dann mit Thioacetamid versetzt und erwärmt. Die Anwesenheit von Cd²⁺ Ionen wird durch das Ausfallen der gelben CdS nachgewiesen.

3. Analyse

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe und die Lösliche Gruppe

Anionen: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}

Kationen

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Lösliche Gruppe: Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}

Schwerlösliche Verbindungen:

Sulfate: CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4

Carbonate: CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3

Die Carbonate sind in Wasser schwerlöslich, werden in verdünnten Säuren gelöst.

Hinweis:

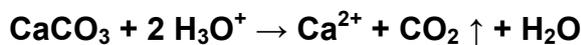
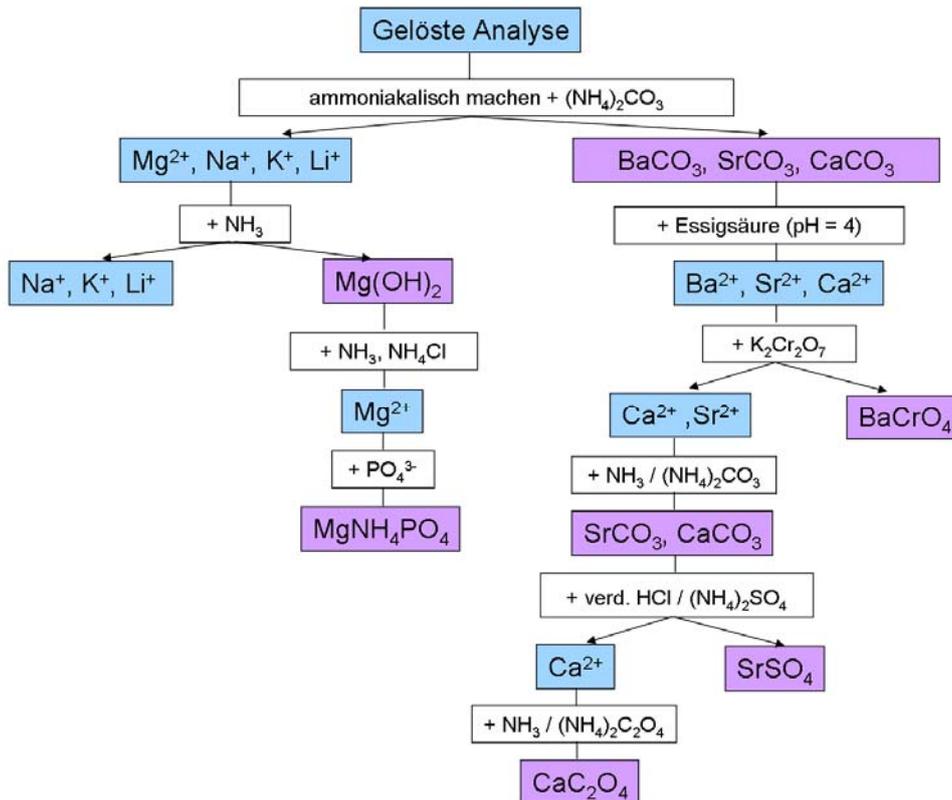
Schwerlösliche Verbindungen können sich auch beim Lösen der Analysesubstanz bilden!

Vorproben: Flammfärbung

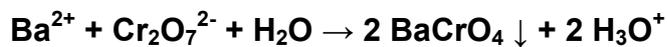
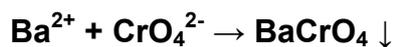
Aufschluss: Alkalischer Aufschluss

Salzsäure-Analysenlösung ammoniakalisch machen, dann das Ammoniumcarbonat zusetzen und zum Kochen bringen. Dabei fallen CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 aus.

Der Niederschlag mit heißem Wasser waschen und in CH_3COOH lösen. Zu der essigsauren Lösung eine Spatelspitze Natriumacetat zugeben.



Anschließend K_2CrO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ausfällen:



Li, Na, K, Ca, Sr, Ba – Nachweis

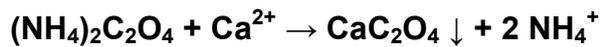
Flammfärbung

(Vorproben)

Ca^{2+} - Nachweis

Fällung als Oxalat:

Die essigsaurer Probenlösung im Reagenzglas erwärmen und mit einigen Tropfen Ammoniumoxalat-Lösung versetzen.



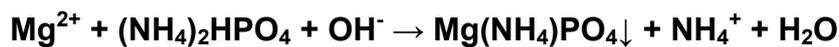
weißer, kristalliner Niederschlag

Mg²⁺ - Nachweis

Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat

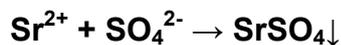
Die Schwermetallionen und andere Erdalkalimetallionen auch Fällungen ergeben, müssen sie vorher vollständig abgetrennt werden.

Die Probelösung mit verdünnter Salzsäure ansäuern und mit einigen Tropfen Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung versetzen. Verdünnte Ammoniak-Lösung zutropfen bis eine Fällung entsteht. Die Kristallisation des Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrates kann durch leichtes Erwärmen unter Rühren beschleunigt werden (nach 5 Min. abgeschlossen):



Sr²⁺ - Nachweis

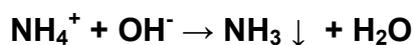
Fällung als Strontiumsulfat



Gesättigte Calciumsulfat-Lösung wird mit der Analysenlösung versetzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Niederschlagbildung kann durch Erhitzen zum Sieden beschleunigt werden.

NH₄⁺ - Nachweis

Analysensubstanz und NaOH-Lösung auf der Uhrglas geben. Feuchtes Indikatorpapier an zweites Uhrglas:



(Indikatorfarbänderung beobachten)

Zweiter Indikatorstreifen an Außenseite, um Vergleich mit Umgebungsluft zu haben.