



Qualitative Analyse - Grundsätzliches

A. Grundsätzliches

- Klassischer Analysengang („Trennungsgang“)
 - Auftrennen eines komplexen Stoffgemisches anorganischer Stoffe
 - Nachweis der einzelnen Stoffe bzw. Elemente
- Moderne Methoden heute
 - Meist kein Trennungsgang
 - Physikalische Nachweismethoden
 - Probenvorbereitung: Abtrennen und/oder Anreicherung von Elementen nach Methoden des klassischen Trennungsganges.
 - Nachweisreaktionen oft auch wie im Trennungsgang, jedoch in kleinerem Maßstab oder mit physikalischen Verfahren, wie z.B. mit einem Photometer statt mit dem Auge, etc.



Qualitative Analyse - Grundsätzliches

- Im Praktikum:
 - Trennungsgang mit einem „synthetischen Analysengemisch“
 - Verschiedene Stoffe in etwa gleichen Mengen
 - Beliebige Gemische, d.h. alle Stoffe in allen Kombinationen sich möglich.
 - Im *realen Leben* dagegen werden z.B. Minerale, technische Produkte wie Düngemittel, Legierungen, Schlacken untersucht:
 - Hier sind oft nur bestimmte Stoffgruppen möglich.
 - Es können sehr unterschiedliche Mengenverhältnisse vorliegen: Hauptbestandteile, Nebenbestandteile, Spuren.

B. Analysearten

- Quantitative Analysen:

Genauere Mengenbestimmung eines oder mehrerer Stoffe der Probe.

Quantitative Analysen sind nicht Hauptgegenstand dieses Praktikums (nur 2 dieser Analysen).

- Reiner Stoff: Bestimmen aller Elemente der Verbindung
Angabe der chemischen Formel
- Stoffgemisch: Hier: „synthetisches Gemisch“
Wichtig: Genaue Beobachtung;
nicht „wildes Loskochen“ nach Rezept!



Qualitative Analyse - Hinweise

- **Vorproben:** Ursubstanz, wenig Material verbrauchen.
 - Farbe: u.a. Vergleich mit „bekannten Stoffen“ im Labor; Körnigkeit: oft lassen sich Bestandteile mechanisch leicht abtrennen und einzeln (vor-) untersuchen;
 - Löslichkeit prüfen (H_2O , HCl , HNO_3 , etc., s.u.);
 - Geruch;
 - Ist die Probe hygroskopisch (wasseranziehend);
 - Flammenfärbung;
 - Phosphorsalz- bzw. Borax-Perle.
 - Elementspezifische Reaktionen, siehe unten.
- Anionen-Nachweise
- Systematischer Kationentrennungsgang
- Aufschlüsse ungelöster Rückstände

C. Analysenplan

■ Qualitative Analysen:

- 1. Analyse: H_2S -Gruppe (max. Punktzahl: 12)
 - Anionen: CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ac^-
 - Kationen: $\text{Hg}^{1+/2+}$, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$
- 2. Analyse: Ammoniumsulfid-Gruppe (max. Punktzahl: 12)
 - Anionen: CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ac^-
 - Kationen: $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Mn^{2+}
- 3. Analyse: Lösliche Gruppe (max. Punktzahl: 12)
 - Anionen: : CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ac^-
 - Kationen: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}



Analysenplan SS 2008

- 4. Analyse: Vollanalyse (max. Punktzahl: 15)
 - Anionen: : CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ac^-
 - Kationen: Mischung der Analysen 1-3
- Die genannten Elemente können auch in weniger häufigen Oxidationsstufen oder als komplexe Anionen vorliegen!
- 5. Analyse: Reinstoffbestimmung (max. Punktzahl: 5)
 - Anionen: siehe Analyse 1-4 und Oxide, OH^- , Oxalat, Acetat; Br^- , I^- , SO_3^{2-} , NO_2^- , SCN^- , SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , Hydrogensalze
 - Kationen: siehe Analysen 1-4
- **Punkteberechnung:**
 - Volle Punktzahl - Fehlerzahl
max. 2 Abgaben; 2. Abgabe: immer 1 Punkt Abzug
 - Maximale Gesamtpunktzahl: 56 Punkte
 - Bestehensgrenze: 36 Punkte



Analysenplan SS 2008

■ Quantitative Analysen:

- Pro Analyse sind drei Abgaben zugelassen. Als nicht bestanden gilt eine Analyse, wenn auch die dritte Abgabe des ermittelten Wertes außerhalb des zugelassenen Fehlerbereichs liegt. Die Note ergibt sich aus der prozentualen Abweichung vom richtigen Wert sowie der Anzahl der Abgaben.
 - 1. Abgabe richtig: 6 Punkte
 - 2. Abgabe richtig: 4 Punkte
 - 3. Abgabe richtig: 2 Punkte

- 6. Analyse: Volumetrische Bestimmung von Ca^{2+}
 - Die zu bestimmende Menge an Calcium-Ionen liegt im Bereich von 200 - 400 mg. Einzuhalten **Fehlergrenze: 1%**.
 - Lit.: Jander · Blasius, 13. Auflage, 1990, S.400, Seminarscript Ib

- 7. Analyse: Volumetrische Bestimmung von Cu^{2+}
 - Die zu bestimmende Kupfer-Menge liegt im Bereich 350 - 500 mg. Einzuhalten **Fehlergrenze: 2%**.
 - Lit.: Jander · Blasius, 13. Auflage, 1990, S.381, Seminarscript Ib.

D. Hinweise und Tipps

- Niemals die gesamte Probenmenge (sofort) verbrauchen, aber auch nicht zu wenig Substanz einsetzen.
- Nachweisgrenzen und Empfindlichkeit der Reaktion beachten.
- Sauberkeit der verwendeten Reagenzien:
 - „Blindprobe“: positiv: Nachweisreaktion **mit** der fraglichen Substanz sicher in der Probe in realistischer Menge.
 - negativ: Reaktion garantiert **ohne** fragliche Substanz.



Qualitative Analyse - Hinweise

- Hinterfragen der Vorgehensweise bei nicht eindeutigen Ergebnis. Auch hier evtl. Blindprobe.
- Lösungsmengen gegebenenfalls reduzieren:
 - Kleine Menge abtrennen;
 - Lösungsmittel (Wasser) verdampfen.
- Auf Selektivität und Eindeutigkeit der Reaktion achten.
- Vorschriften möglichst genau einhalten.
- Nur begrenzte Anzahl von Elementen in den synthetischen Analysen.
- Hilfestellung der Saalassistenten („kalter Aufschluss“).



Qualitative Analyse - Hinweise

- Regel: Erst denken, dann kochen!
- Auflösen der Probe:
 - Die Ionen werden nur in gelöster Form nachgewiesen.
 - Vollständiges Auflösen der Substanz erforderlich.
 - Löseversuche: Lösungsmittel in der unten genannten Reihenfolge *nacheinander* ausprobieren, jeweils mit einer kleinen Menge der *homogenen* Analysesubstanz.
 - H_2O
 - HCl (verd., 2n);
 - HCl (konz., 12n);
 - HNO_3 (verd., 2n);
 - HNO_3 (konz., 14n);
 - Königswasser (HCl (konz.)/ HNO_3 (konz.) 3:1);
 - Jeweils erst kalt, dann 5-10 Minuten erhitzen (kochen).



Qualitative Analyse - Kationen

- Ein immer noch verbleibender, schwerlöslicher Rückstand muss „aufgeschlossen“ werden.
Hier gibt es unterschiedliche Aufschlussmethoden, die später behandelt werden.

E. Kationentrennungsgang (Allgemeines)

- Gruppenfällungen
 - Schrittweises Auftrennen der gelösten Probe durch Reagenzien, die jeweils eine ganze Gruppe von Elementen ausfällen.
 - Wichtig:
 - Vollständigkeit der Fällung.
 - Auswaschen der Niederschläge (insbesondere, dann, wenn das Filtrat weiter analysiert werden muss).
 - Abtrennen störender Ionen für bestimmte Nachweisreaktionen, weil sie sonst
 - die gewünschte Reaktion verhindern,
 - mit den Reagenzien *unerwünscht* reagieren.



Qualitative Analyse - Kationen

- Gruppen
 - a. Salzsäuregruppe: (*nicht* im Praktikum 1b)
Fällungsmittel: Salzsäure (HCl)
Elemente: Ag, Hg(I), Pb, (W, Nb, Ta)
 - b. Reduktionsgruppe: (*nicht* im Praktikum 1b)
Elemente: Pd, Au, Se, Te, (Pt)
 - c. Schwefelwasserstoffgruppe:
Fällungsmittel: H₂S (bei pH < 7)
Elemente: Kupfergruppe: Cu, Hg(II), Pb, Bi, Cd
Arsen-Zinn-Gruppe: As, Sb, Sn
 - d. Ammoniumsulfidgruppe:
Fällungsmittel: (NH₄)₂S (pH > 7)
Elemente: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Zn, Ti
 - e. Ammoniumcarbonatgruppe:
Fällungsmittel: (NH₄)₂CO₃
Elemente: Ca, Sr, Ba
 - f. Lösliche Gruppe:
Elemente: Li, Na, K, Mg, (NH₄⁺)

F. Anionen

■ Allgemeines

➤ Kein Trennungsgang, 2 Gruppen:

○ Aus dem Sodauszug: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

○ Aus der Ursubstanz: CO_3^{2-} , CH_3COO^- , S^{2-}

➤ Sodauszug:

○ 1-2 Spatelspitzen Substanz plus 2-3 fache Menge an Na_2CO_3 (chloridfrei!)

○ Plus 40 ml H_2O

○ 10 min kochen

○ Kalt filtrieren

■ Im Filtrat: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

■ Im Rückstand: Schwerlösliche Carbonate und Hydroxide der Schwermetallkationen.



Qualitative Analyse - Anionen

➤ NO_3^-

- Ansäuern des Sodauszugs mit H_2SO_4 verd
- Plus frisch bereitete FeSO_4 -Lösung
- Unterschichten mit H_2SO_4 konz
- an der Grenzschicht bildet sich ein brauner Ring von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$
- $2\text{HNO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
- $\text{NO} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

➤ SO_4^{2-}

- Ansäuern des Sodauszugs mit HCl verd
- Plus BaCl_2 -Lösung
- Weißer, feinkristalliner Niederschlag von BaSO_4
- $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$
- Achtung: Vergisst man anzusäuern, fallen BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und BaSO_3



Qualitative Analyse - Anionen

➤ Cl^-

- Ansäuern des Sodaauszugs mit HNO_3 verd
- Plus AgNO_3 -Lösung (1,5%), tropfenweise
- Weißer, voluminöser Niederschlag von AgCl
 - Löslich in NH_3 -Lösung, schwerlöslich in HNO_3
- $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$

➤ CO_3^{2-}

- Ansäuern der Ursubstanz mit HCl verd oder HNO_3 verd
- CO_2 -Entwicklung (Gasblasen, Sprudeln)
- Einleiten des entstehenden Gases in Barytwasser (Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$) oder Kalkwasser (Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$), jeweils gesättigte Lösungen.
- Nach 3-5 Minuten Bildung einer weißen Trübung durch ausgefallenes BaCO_3 bzw. CaCO_3
- $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Qualitative Analyse - Anionen

➤ Ac^- (Acetat)

- Probensubstanz mit KHSO_4 (fest) verreiben
- Es tritt ein stechender Geruch nach Essigsäure auf
- $\text{KHSO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}\uparrow + \text{KNaSO}_4$

➤ S^{2-}

- Ansäuern der Ursubstanz mit HCl_{verd}
- H_2S -Entwicklung (Gasblasen)
- Geruch nach faulen Eiern
- In den Gasraum über der Lösung gehaltenes, mit $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ -Lösung getränktes Filterpapier färbt sich durch die Bildung von PbS schwarz.
- $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS} + \text{H}^+$
- Bei schwerlöslichen Sulfiden Zn zusetzen und $\text{HCl}_{\text{halbkonz}}$ verwenden
- $\text{HgS} + 2\text{H}_{\text{nasc.}} \rightarrow \text{Hg} + \text{H}_2\text{S}$
- Ebenso beim Vorliegen von elementarem Schwefel
- $1/8\text{S}_8 + 2\text{H}_{\text{nasc.}} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

G. Trennungsgang

■ Lösungsversuche

- Lösungsversuche mit anorganischen Säuren:
 - Zunächst mit HCl
 - Danach mit HNO₃
 - Dann mit Königswasser (HCl (konz.)/HNO₃(konz.), 3:1)
 - Löst z.B. schwerlösliche Sulfide
 - Nachdem alles gelöst ist, muss HNO₃ entfernt („abgeraucht“) werden. Das geschieht durch 2-3 maliges, starkes Einkochen (Einengen) mit konz. HCl. Jedoch *nicht* bis zur Trockene, da sich sonst flüchtige Hg- und As-Verbindungen bilden können.
 - HNO₃ hat oxidierend gewirkt, z.B. können sich As(V)- oder Sn(IV)-Verbindungen gebildet haben. Diese wiederum können H₂S zu (störendem) elementarem Schwefel oxidieren. (Ebenso wie HNO₃.)



Qualitative Analyse - Trennungsgang

- **Spezielle Aufschlussmethoden**
 - Rückstände sind unlöslich in Königswasser.
 - **„Freiberger Aufschluss“** für SnO_2
 - Rückstand mit der 6-fachen Menge eines 1:1-Gemisches von Schwefel und Na_2CO_3 im Porzellantiegel schmelzen.
 - Nach dem Erkalten mit H_2O auslaugen
 - HCl zugeben
 - Gelber Niederschlag von SnS_2
 - $2\text{SnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{S} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$
 - $[\text{SnS}_3]^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SnS}_2 + \text{H}_2\text{S}$
 - **„Nasser Aufschluss“** für PbSO_4
 - Rückstand plus ammoniakalische Tartratlösung
 - Bildung von löslichen Pb-Tartratkomplexen



Trennungsgang H₂S-Gruppe

■ Die H₂S-Gruppe

- Trennung und Nachweis der Kationen:
 - Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn.
 - H₂S-Gruppe:
 - Metalle und Halbmetalle, die in saurer Lösung schwerlösliche *Sulfide* bilden.
 - Durch behandeln mit LiOH/KNO₃-Lösung Trennung in
 - Cu-Gruppe: Hg, Pb, Cu, Bi, Cd
 - As-Sn-Gruppe: As, Sb, Sn
- Die heiße, 2-3 molare salzsaure Lösung der Analysenprobe wird auf ein geringes Volumen (ca. 30 - 40 ml) eingeeengt.
- Zugabe einer kalt-gesättigten, wässrigen Lösung von Thioacetamid (CH₃CSNH₂).

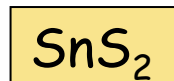
Trennungsgang H₂S-Gruppe

- Erhitzen, aber nicht kochen lassen. Durch Reaktion des Thioacetamids mit Wasser entsteht H₂S nach:
$$\text{CH}_3\text{CS}(\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$$
- Auf das 5-fache Volumen mit H₂O verdünnen, es fällt gelbes CdS oder mit Natriumacetat abpuffern (pH 4-5).

- Reihenfolge der Fällung:



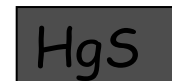
gelb



hellgelb



orange



schwarz



schwarz



schwarz



braun



braun



gelb

- Sulfidniederschläge abfiltrieren, mit H₂S-Wasser und wenig NH₄Ac-Lösung waschen.

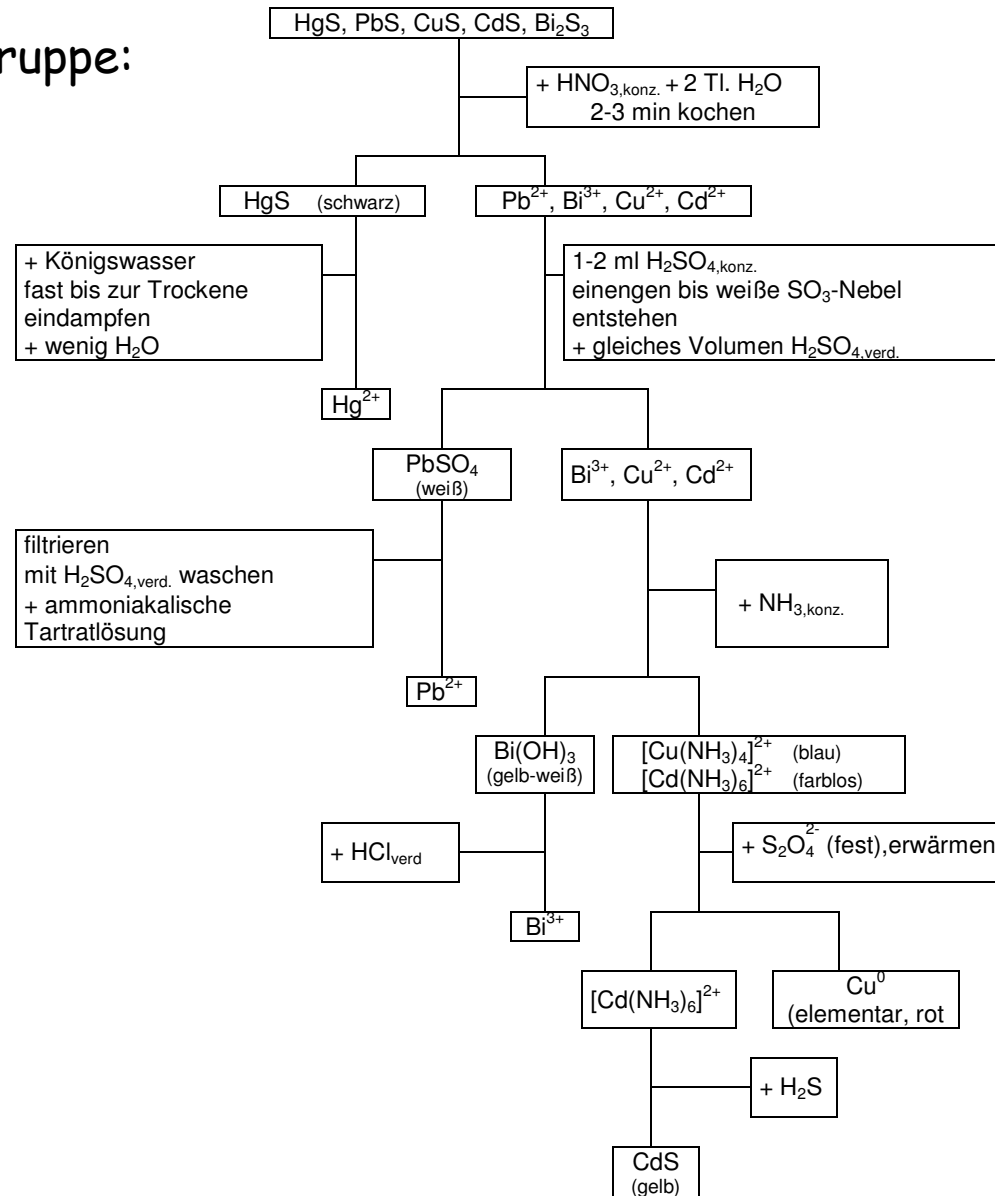


Trennungsgang H_2S -Gruppe

- Die Sulfide werden in einer Porzellanschale bei ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$ unter Umrühren etwa 10 min mit 20 ml 5 %-iger LiOH/KNO_3 -Lösung behandelt. Die Sulfide von As, Sn und Sb lösen sich.
- Abfiltrieren und Waschen mit LiOH/KNO_3 -Lösung.
- Es liegen jetzt die festen Sulfide der Elemente der Kupfergruppe vor und als Lösung die Elemente der As-Sn-Gruppe.

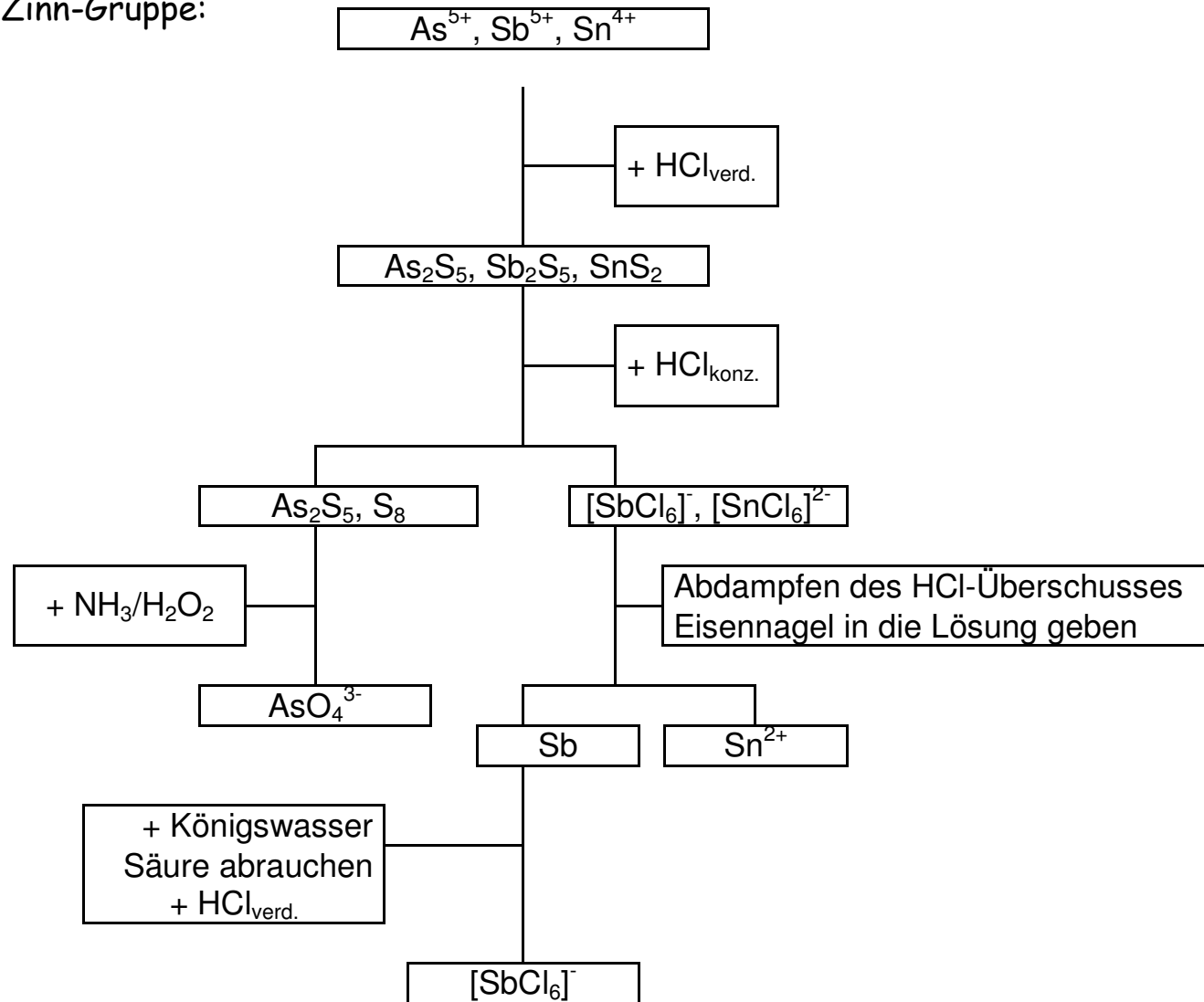
Trennungsgang H₂S-Gruppe

Die Kupfergruppe:



Trennungsgang H₂S-Gruppe

Die Arsen-Zinn-Gruppe:





Trennungsgang H₂S-Gruppe

- Vorproben:
 - Marsh'sche Probe auf As und Sb
 - Leuchtprobe auf Sn
 - Amalgambildung von Hg
- Einzelnachweise
 - Quecksilber, Hg
 - Nachweis durch Amalgambildung mit Cu
 - $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$
 - Cu-Blech oder Pfennig
 - nach dem Polieren mit Filterpapier silberglänzend



Trennungsgang H₂S-Gruppe

- Nachweis durch Reduktion mit SnCl₂
 - $2\text{HgCl}_2 + \text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + [\text{SnCl}_6]^{2-}$
weiß
 - $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Hg} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$
grau-schwarz
- Blei, Pb
 - Nachweis als gelbes Bleichromat
 - $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4$ (gelb)
in HAc, NH₃ schwerlöslich
in NaOH, HNO₃ löslich
 - Nachweis als Bleichlorid
 - $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$ (weiß)

Trennungsgang H₂S-Gruppe

o Cadmium, Cd

■ Nachweis als Cadmiumsulfid



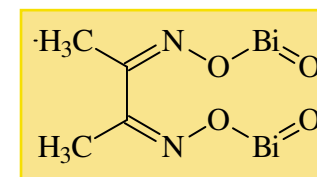
Die Lösung darf keine anderen Schwermetalle enthalten, insbesondere kein Cu.

o Wismut, Bi

■ Nachweis als Bismutdiacetyldioximkomplex

- salzsaure Probelösung mit 1%iger Diacetyldioxim-Lösung (DMG-Lsg.) und NH₃ versetzen

- gelber Niederschlag

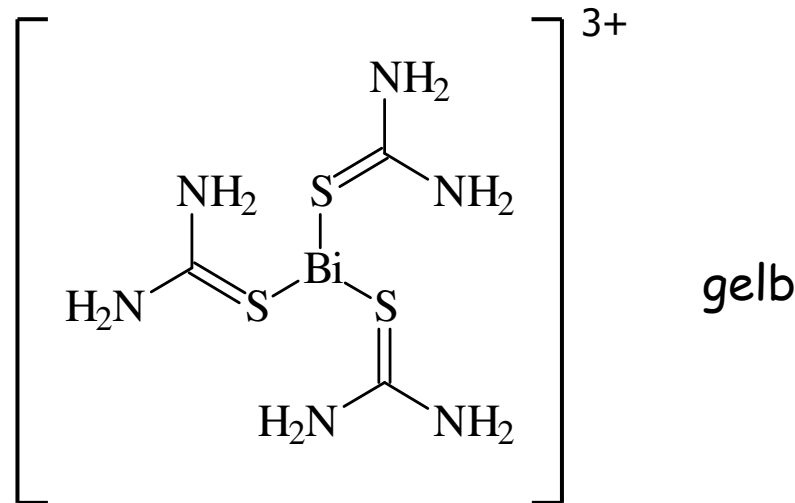


Trennungsgang H₂S-Gruppe

o Wismut, Bi

■ Nachweis als Thioharnstoffkomplex

- 1 Tropfen Probelösung + 1 Tropfen 2 m HNO₃ + 1 Spatelspitze Thioharnstoff
- $\text{Bi}^{3+} + 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{Bi}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3]$



Achtung: Die Probe darf bei allen Bi- Nachweisreaktionen kein Cu enthalten.



Trennungsgang H₂S-Gruppe

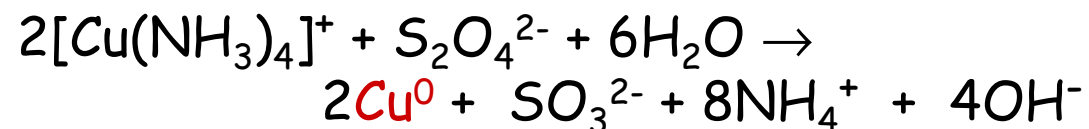
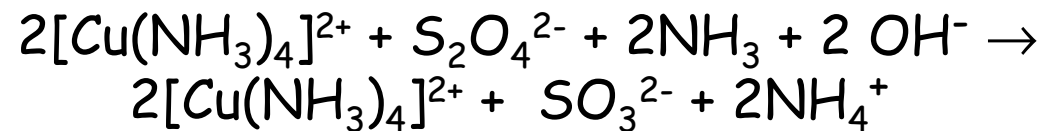
o Kupfer, Cu

- Nachweis als blauer Tetramminkomplex



- Nachweis durch Reduktion

- Stark ammoniakalische Cu²⁺-Lösung mit einer Spatelspitze Natriumdithionit (Natriumsulfat(III)) versetzen:
Entfärbung, beim leichten Erwärmen fällt rotes bis braunes, **elementares Kupfer** aus:





Trennungsgang H₂S-Gruppe

o Antimon, Sb

■ Nachweis als Sb₂S₅

- aus saurer Antimonat(V)-Lösung fällt mit H₂S orangerotes Sb₂S₅ aus
- $2[\text{SbCl}_6]^- + 5\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5 + 10\text{H}^+ + 12 \text{Cl}^-$

■ Nachweis mit der Marsh'schen Probe

- siehe Arsen.

o Arsen, As

■ Nachweis als Mg(NH₄)AsO₄ · 6H₂O

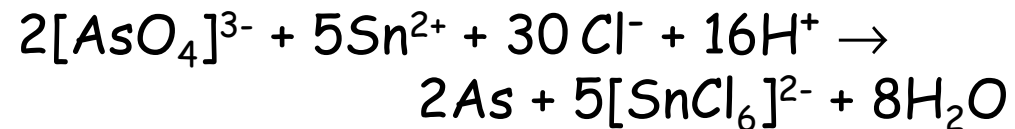
- ammoniakalische AsO₄³⁻-Lösung + MgCl₂
- weißer, kristalliner Niederschlag
- unter dem Mikroskop sargdeckelförmige Kristalle



Trennungsgang H₂S-Gruppe

o Arsen, As

- Nachweis mit der Bettendorf'schen Arsenprobe
 - Probelösung mit MgCl₂ versetzen
 - zur Trockene eindampfen
 - + SnCl₂ in H₂SO₄, konz.
 - erwärmen
 - schwarzer Niederschlag:





Trennungsgang H₂S-Gruppe

o Arsen, As

▪ Nachweis mit der Marsh'schen Probe

- Im Reagenzglas: Ursubstanz, 2-3 Zinkgranalien, 2 Tropfen CuSO₄-Lsg., 2 ml konz. HCl; durchbohrten Stopfen mit Pasteurpipette versehen, Reagenzglas damit verschließen, leicht erwärmen, keinesfalls bis zum Sieden erhitzen (Wasserdampf brennt nicht!).
- nach der Knallgasprobe (2-3 min warten) Entzündung des H₂ an der Düse (fahlblaue *fast unsichtbare* Flamme).
- bringt man eine Porzellanschale in die Flamme, scheidet sich braunschwarzes, elementares Arsen ab.
- Der Arsenfleck löst sich im Gegensatz zu Antimon schnell in NH₃/H₂O₂-Lösung.
- $$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{H}^+ \rightarrow 2\text{AsH}_3 + 6\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$$
- $$4\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{As} + 6\text{H}_2\text{O}$$
- $$2\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{AsO}_4^{3-} + 6\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$$



Trennungsgang H₂S-Gruppe

- Zinn, Sn

- Nachweis durch Reduktion mit Zink

- in einer von Antimon befreite, schwach salzsauren Lösung wird Sn(II) durch Zn reduziert.

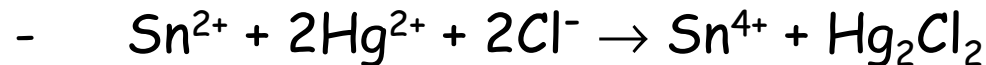
- schwammige Abscheidung von Zinn



- Nachweis durch Oxidation mit Hg(II)

- schwach salzsaure Sn(II)-Lösung + HgCl₂

- weißer oder grauer Niederschlag von Hg₂Cl₂ bzw. Hg





Trennungsgang H_2S -Gruppe

- o Zinn, Sn

- Nachweis über die Leuchtprobe
(**besten Nachweis!**)

- in eine kleine Porzellanschale gibt man $\text{Zn} + 5 \text{ ml HCl}_{(\text{halbkonz.})} + \text{Analysensubstanz (Sn(IV) und/oder Sn(II))}$
- man taucht ein mit KMnO_4 -Lösung (kalt!) gefülltes Reagenzglas in die Probelösung
- man hält das Reagenzglas in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners
- an der benetzten Stelle erkennt man eine **blaue Fluoreszenz** von SnCl_2



Ammoniumsulfid-Gruppe

- Die Ammoniumsulfid-Gruppe
 - Trennung und Nachweis der Kationen:
 - Fe, Cr, Al, Zn, Co, Ni, Mn, Ti.
 - Ammoniumsulfid - Urotropin -Gruppe:
 - Elemente, die in ammoniakalischer Lösung schwerlösliche *Sulfide* oder *Hydroxide* bilden.
 - Fällung mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ammoniakalische Thioacetamid-Lsg.) und anschließende Trennung durch HCl sowie mit H_2O_2 in alkalischer Lösung
 - Die (aufwändigere) Fällung über Urotropin ist im Praktikum (i. A.) nicht erforderlich.



Vorproben Ammoniumsulfid-Gruppe

➤ Vorproben:

○ **Borax-Perle bzw. Phosphorsalz-Perle**

Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Phosphorsalz ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$) wird am Magnesiastäbchen in der Bunsenbrennerflamme zu einer „Perle“ geschmolzen, mit wenig der zu prüfenden Substanz (hier: Sulfidniederschlag) versetzt und wiederum aufgeschmolzen. Einige der gebildeten Schwermetallborate bzw. -phosphate färben die Perle in charakteristischer Weise.

- **Cr:** - smaragdgrün
- **Mn:** - violett (Mn(III) in der Oxidationsflamme)
- farblos (Mn(II) in der Reduktionsflamme)
- **Co:** - blau



(Sehr Charakteristischer und empfindlicher Nachweis; „Cobaltblau“.)

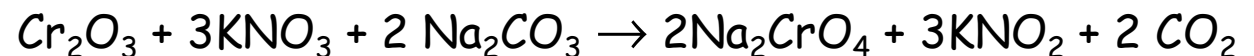


Vorproben Ammoniumsulfid-Gruppe

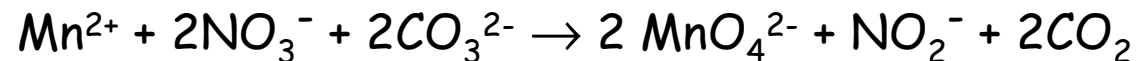
o Oxidationsschmelze

Die zu prüfenden Substanz (hier: Sulfidniederschlag) und die 3-fache Menge einer 1:1 Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat miteinander mörsern und auf der Magnesiumrinne vorsichtig schmelzen.

- **Cr:** - Cr(III)-Verbindungen werden zu Chromat oxidiert, **gelbe** Farbe der Schmelze



- **Mn:** - Mn(II)- und Mn(IV)-Verbindungen werden zu Manganat oxidiert **blau-grüne** Schmelze



Anmerkung: Farben von Mangan in den unterschiedlichen Oxidationsstufen:

MnO_4^-	violett	MnO_2	schwarz (Braunstein)
MnO_4^{2-}	grün	Mn^{3+}	hellbraun
MnO_4^{3-}	blau	Mn^{2+}	blassrosa



Aufschlüsse Ammoniumsulfid-Gruppe

➤ Aufschlussverfahren:

Schwerlösliche Verbindungen:

Al_2O_3 weiß

Cr_2O_3 grün

Fe_2O_3 braun

TiO_2 weiß

○ Saurer Aufschluss

- Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 werden mit KHSO_4 sauer aufgeschlossen
- Rückstand + 6-fache Menge KHSO_4 im Nickel-Tiegel zunächst bei niedriger Temperatur schmelzen (Entweichen von Wasser unter Bildung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) und dann zur mäßigen Rotglut weiter erhitzen, klare Schmelze, abkühlen lassen, in 1m H_2SO_4 lösen, filtrieren
- Filtrat dem üblichen Trennungsgang unterziehen bzw. Einzelanalysen oder Vorproben durchführen
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$



Aufschlüsse Ammoniumsulfid-Gruppe

o Oxidationsschmelze

- Cr_2O_3 wird mit der Oxidationsschmelze (1:1 Mischung von Na_2CO_3 und KNO_3 , siehe Vorproben) aufgeschlossen
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{CO}_2$
- Cr muss als Cr^{3+} in der Analysenlösung vorliegen. Beim Vorhandensein von CrO_4^{2-} (im Säuren: orangerot) muss die Lösung mit einigen ml Ethanol in der Siedehitze reduziert werden. Der Überschuss des Ethanol wird verkocht.



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

➤ **Trennungsgang :**

- Das stark salzsaure Filtrat aus der H₂S-Gruppe muss hier ammoniakalisch gemacht werden. Mit Ammoniak alleine entstehen oft sehr große Lösungsvolumina. Um dies zu vermeiden gibt es verschiedene Möglichkeiten, z.B.:
 - Einengen (verkochen) der Lösung (fast) bis zur Trockene und aufnehmen mit Ammoniaklösung (evtl. mehrfach wiederholen).
 - Vorsichtige Zugabe von konz. NaOH-Lsg. Bis der pH-Wert etwa 5 ist. (Im weiteren Verlauf des Trennungsgangs kann Natrium dann nicht mehr nachgewiesen werden.) Anschließend mit NH₄Cl versetzen und ammoniakalisch machen (s.U.)



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

➤ **Trennungsgang :**

- Fällung mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ammoniakalische Thioacetamid-Lsg.) und anschließende Trennung durch HCl sowie mit H_2O_2 in alkalischer Lösung
 - Vorteil: schnell durchführbar
 - Nachteil: schlecht für den Nachweis geringer Mengen (z.B. wenig Zn) neben größeren Mengen anderer (z.B. viel Mn); PO_4^{3-} vorher abtrennen (sonst fallen im alkalischen die Erdalkaliphosphate aus)
 - Falls diese Probleme essentiell werden, muss man gegebenenfalls auf die (aufwendigere) Hydrolyse-trennung mit Urotropin ausweichen (siehe Literatur, z.B. Jander-Blasius).

Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

➤ Trennungsgang mit $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ohne Urotropin)

- Salzsaurer Lösung mit NH_4Cl versetzen, ammoniakalisch machen und in der Wärme ($\approx 40^\circ\text{C}$) farbloses $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ammoniakalische Thioacetamid-Lsg.) zusetzen.

- Folgende Sulfide und Hydroxide fallen aus:

$\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$
schwarz

$\text{Co}_2\text{O}_3 / \text{CoS}$
schwarz

FeS
schwarz

MnS
rosa

ZnS
weiß

$\text{Cr}(\text{OH})_3$
grün

$\text{Al}(\text{OH})_3$
weiß

$\text{TiO}_2 \text{ aq.}$
weiß

- Sulfidniederschläge abfiltrieren und mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem Wasser waschen
- Ist das Filtrat nicht farblos oder schwach gelb, sondern gelbbraun, so ist NiS kolloid in Lösung gegangen.

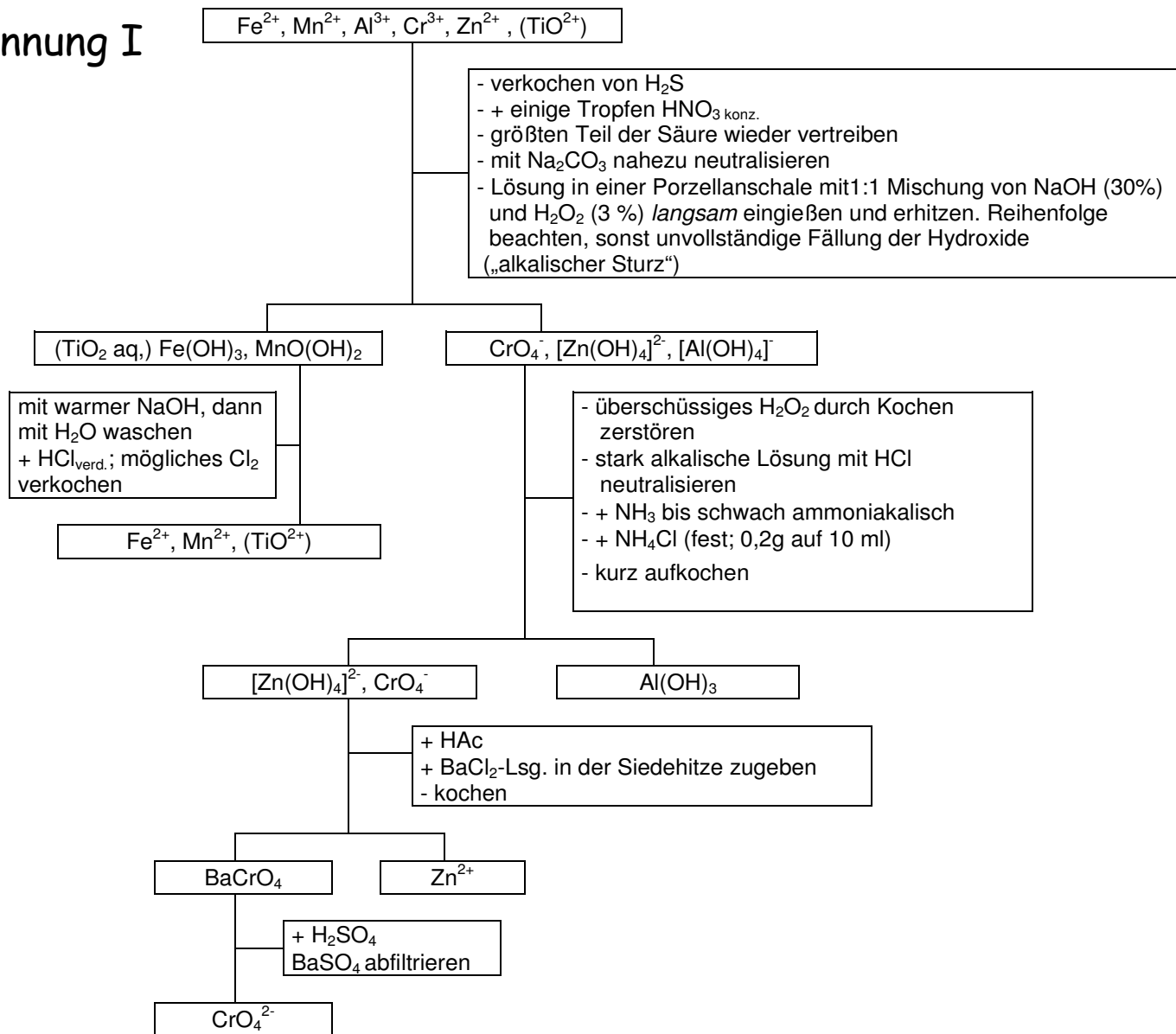


Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

- In diesem Fall: Kochen mit $(\text{NH}_4)\text{Ac}$ unter Zugabe von Papierschnitzeln (Filterpapier) Ausflocken von NiS
- Die Sulfidniederschläge werden in eine Porzellanschale überführt und mit 2m HCl oder halbkonz. HCl 1h bei 40°C unter Umrühren behandelt bis die H_2S -Entwicklung aufgehört hat
- Nach dem Filtrieren verbleiben die unlöslichen Sulfide von Co und Ni im Rückstand.

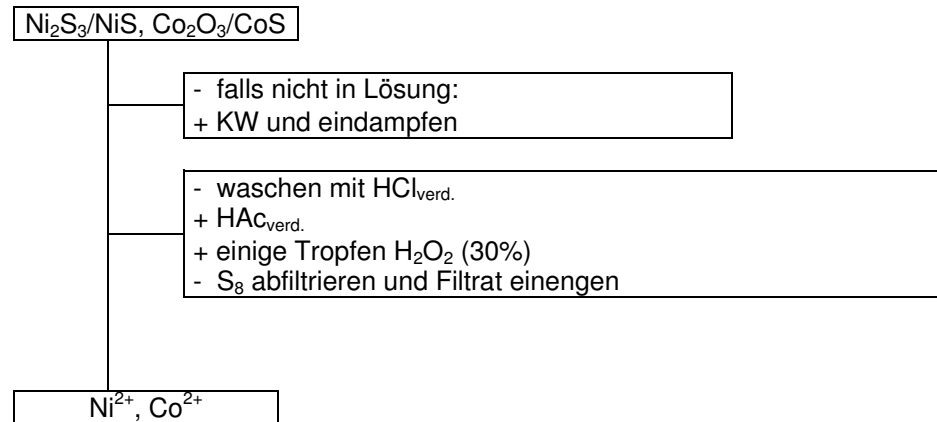
Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

(NH₄)₂S-Trennung I



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Trennung II



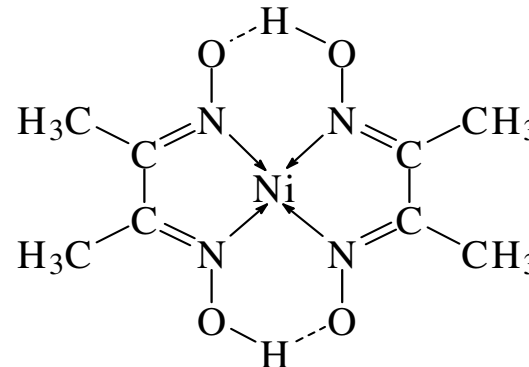
Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

➤ Einzelnachweise

○ Nickel, Ni

■ Nachweis als Nickeldiacetyldioxim

- Ni²⁺-Lösung, schwach essigsauer, mit NH₃ alkalisch machen + Diacetyldioxim (DMG)
⇒ **roter**, flockiger Niederschlag:



- Anmerkung: Unbedingt Vergleichsprobe und Blindprobe durchführen! pH-Wert einhalten. H₂O₂ verhindert die Fällung. Co²⁺ gibt einen braunroten Niederschlag.



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Cobalt, Co

- Nachweis mit der Boraxperle
 - blau (siehe auch Vorprobe)
- Nachweis als $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
 - essigsaurer Probelösung + Spatelspitze KSCN (Kaliumthiocyanat)
 - überschichten mit Pentanol oder Methylisobutylketon: Die organische Phase wird durch $\text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ bzw. $\text{Co}(\text{SCN})_2$ blau gefärbt.
 - $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$
 - Fe^{3+} stört (Bildung von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, tiefrot), lässt sich mit einem Überschuss an festem NaF maskieren (komplexieren) $\Rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$.



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

- Eisen, Fe
 - Nachweis als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$
 - salzsaure Lösung mit H_2O verdünnen (einen Teil der Lösung)
 - Zugabe von $\text{NH}_4\text{SCN} \Rightarrow$ leicht lösliches, **tiefrot** gefärbtes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (sehr empfindlich)
 - $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$
 - Nachweis als Berliner Blau
 - Probelösung + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung (gelbes Blutlaugensalz)
 - \Rightarrow **tiefblauer** Niederschlag von Berliner Blau
 - $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
 - in Säuren schwerlöslich
 - wird von NaOH in der Hitze zersetzt



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Mangan, Mn

■ Nachweis durch Oxidationsschmelze

- Mn^{2+} -Probelösung zur Trockene eindampfen
- mit dem Rückstand Oxidationsschmelze durchführen (**Grünfärbung** durch MnO_4^{2-})
- $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2$

■ Nachweis als Permanganat

- salzsaure Lösung mit H_2O verdünnen (einen Teil der Lösung)
- Mn-Probelösung muss chloridfrei sein
- mehrmals einen Teil der Lösung mit HNO_3 abdampfen, um HCl zu vertreiben
- 1 Tropfen Cl^- -freie Lösung + 5 ml HNO_3 , konz. + 1 Spatelspitze Mn-freies PbO_2
- einige Minuten kochen und absitzen lassen \Rightarrow **violette** Färbung der überstehenden Lösung durch MnO_4^-
- $2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Titan, Ti

■ Nachweis als Peroxotitan-Kation

- HCl saure Probelösung
- Maskierung des Fe^{3+} durch Zusatz weniger Tropfen sirupöser H_3PO_4 , konz. bis zur Entfärbung
- + 3 Tropfen 2,5m H_2O_2 -Lösung \Rightarrow **gelb bis gelborange** Färbung durch TiO_2^{2+}
- $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$
- \Rightarrow KF \Rightarrow Entfärbung: $[\text{TiF}_6]^{2-}$

■ Nachweis als Titan(III)

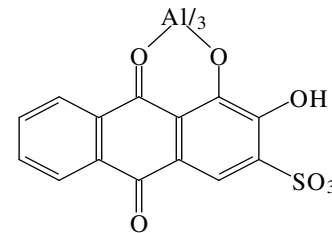
- Reduktion des TiO_2 mit $\text{Zn} + \text{HCl}_{\text{konz.}}$
 \Rightarrow **rotviolett** $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $\text{Ti}(\text{IV}) + \text{H}_{\text{nasc.}} \rightarrow \text{Ti}(\text{III}) + \text{H}^+$

Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Aluminium, Al

▪ Nachweis als Alizarin-S-Farblack

- Al(OH)_3 in wenig NaOH lösen, nicht Gelöstes abfiltrieren
- alkalische $[\text{Al(OH)}_4]^-$ -Lösung im Filtrat mit Alizarin-S- Lösung versetzen
- + 1m HAc-Lösung bis die rotviolette Farbe verschwindet \Rightarrow **roter** Niederschlag oder **Rotfärbung** durch Bildung des Al-Farblacks (Zeit!)
- pH-Wert muss schwach essigsauer sein, Alizarin-S-Lösung ist im ammoniakalischen rot-violett (!), im essigsauren Medium gelb - Blindprobe!!
- Komplexsalz, in sehr verdünnter Essigsäure schwerlöslich:





Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Aluminium, Al

▪ Nachweis als Thénards Blau

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ auf der Magnesiarinne erhitzen \Rightarrow blaues CoAl_2O_4

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$
(blauer Spinell)

- sehr verdünnte Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ verwenden, sonst Bildung von schwarzem Co_3O_4

o Chrom, Cr

▪ Nachweis durch schwerlösliche Chromate

- man versetzt die gelbe CrO_4^{2-} -Lösung mit Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ (in HAc/Ac^- -gepuffertter Lösung)

• $\Rightarrow \text{BaCrO}_4$ (gelb)

• $\Rightarrow \text{PbCrO}_4$ (gelb)

• $\Rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (dunkel braunrot)



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Chrom, Cr

■ Nachweis als $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$

- H_2SO_4 -saure Lösung ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, orange) wird in der Kälte mit H_2O_2 -Lösung versetzt
⇒ blaues $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CrO}(\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
- lässt sich mit Ether oder Amylalkohol aus der wässrigen Phase ausschütteln
- nach einiger Zeit Bildung von Cr(III), Wechsel der Farbe von blau nach grün oder violett
- $4\text{CrO}(\text{O}_2)_2 + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2$



Trennungsgang Ammoniumsulfid-Gruppe

o Zink, Zn

■ Nachweis als ZnS

- $[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ -Lösung mit HAc ansäuern + NaAc + H_2S -Wasser oder $(\text{NH}_4)_2\text{S} \Rightarrow$ Niederschlag von weißem ZnS (waschen!!, einziges weißes Sulfid)

■ Nachweis als „Rinnmanns Grün“

- eine Probe des ZnS-Niederschlags auf der Magnesiumrinne mit 1 Tropfen sehr verdünnter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in der Oxidationsflamme glühen \Rightarrow Bildung von ZnCo_2O_4 (grün)



■ Nachweis als $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

- ein Teil des ZnS-Niederschlags in $\text{HCl}_{\text{verd.}}$ lösen
- + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (rotes Blutlaugensalz)
 \Rightarrow braungelber Niederschlag
- $3 \text{Zn}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$



Alkali- und Erdalkaligruppe

- Die Alkali- und Erdalkaligruppe
 - Trennung und Nachweis der Kationen:
 - Ca, Sr, Ba, NH_4^+ , Mg, Li, Na, K
 - Ammoniumcarbonat-Gruppe:
 - Elemente, die mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in ammoniakalischer Lösung **schwerlösliche Carbonate** bilden:
 - Ca, Sr, Ba
 - Lösliche Gruppe
 - Elemente, die kaum schwerlöslichen Verbindungen bilden:
 - Mg, Li, Na, K, (NH_4^+)



Alkali- und Erdalkaligruppe

➤ NH_4^+ -Nachweis aus der Ursubstanz

- Ammoniumsalze werden mit Basen zu NH_3 umgesetzt, z.B. durch Verreiben mit festem NaOH
- Nachweis des NH_3 durch:
 - Geruch
 - Nebelbildung (feinverteilt NH_4Cl) mit $\text{HCl}_{\text{konz.}}$
 - Blaufärbung von rotem Lackmuspapier bzw. Blaufärbung von Universalindikatorpapier
 - $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Gleichgewicht!)

➤ Flammenfärbung

- Alkali- und Erdalkalimetalle (außer Mg) senden im atomaren oder ionisierten Zustand, durch die Temperatur der Bunsenbrennerflamme angeregt, sichtbares Licht von bestimmter Wellenlänge aus:
 - $[\text{NaCl}]_{\text{fest}} \rightleftharpoons [\text{NaCl}]_{\text{gasf.}} \rightleftharpoons \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
 - $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^* \rightleftharpoons \text{Na} + h\nu$



Alkali- und Erdalkaligruppe

➤ Flammenfärbung

- Das Prisma im Spektrometer zerlegt die ausgesandte elektromagnetische Strahlung entsprechend ihrer Wellenlänge in für das Element charakteristische Spektrallinien:
 - sauberen Bunsenbrenner verwenden (vorher 10 min in $\text{HCl}_{\text{verd.}}$ auskochen)
 - Ursubstanz in verd. HCl lösen oder mit der Ursubstanz arbeiten
 - Magnesiastäbchen mit $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ ausglühen
 - Vergleichsproben machen
 - Der innere Kegel der Bunsenbrennerflamme darf nicht im Spalt des Spektrometers betrachtet werden, sondern nur das obere Drittel, sonst: Bandenspektrum von CO
- Flammenfärbungen der einzelnen Elemente können sich gegenseitig überlagern, deswegen Beobachtung der Spektrallinien durch das Spektrometer
- Cobaltglas vermag die gelbe Flammenfärbung des Na zu absorbieren: Nachweis der Alkali- und Erdalkalielemente neben Natrium



Alkali- und Erdalkaligruppe

➤ **Flammenfärbung**

○ **Flammenfarben**

Element	Farbe	Charakteristische Linien (nm)
Li	karminrot	671 (rot)
Na	gelb	589 (gelb)
K	violett	768 (rot), 404 (violett)
Ca	ziegelrot	622 (rot), 553 (grün)
Sr	rot	690 - 650 (mehrere rote Linien)
Ba	fahlgrün	524 (grün)



Alkali- und Erdalkaligruppe

- **Vorproben auf die Erdalkalimetalle Ba, Sr, und Ca**
 - Einen Teil der salzsauren Analysenlösung versetzt man mit H_2SO_4 , verd., einen anderen Teil mit NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
 - Bei Trübung oder Niederschlag muss der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Trennungsgang gekocht werden.
 - Sind beide Reaktionen negativ - sofort auf Mg und Alkalimetalle prüfen.



Alkali- und Erdalkaligruppe

➤ Soda-Pottasche Aufschluss

- Erdalkalisulfate sind in $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ schwerlöslich und werden mit einer Schmelze von Soda (Na_2CO_3) und Pottasche (K_2CO_3) in Lösung gebracht:
 - Rückstand von der Lösung abtrennen, im Trockenschrank trocknen, in einen Porzellantiegel geben und mit der 4-6fachen Menge eines 1:1-Gemisches von K_2CO_3 und Na_2CO_3 zunächst langsam erhitzen und dann glühen bis ein klarer Schmelzfluß entsteht.
 - Erkalten Schmelzkuchen pulverisieren und mit H_2O auslaugen.
 - Carbonatrückstand mit warmer Sodalösung waschen - dann die Erdalkalicarbonate in $\text{HCl}_{\text{verd.}}$ oder HAc lösen.
 - $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Alkali- und Erdalkaligruppe

- Löslichkeiten L (mol/L) und pK_L-Werte einiger Erdalkalimetallverbindungen

	Mg ²⁺		Ca ²⁺		Sr ²⁺		Ba ²⁺	
	L	pK _L	L	pK _L	L	pK _L	L	pK _L
OH ⁻	1,4 · 10 ⁻⁴	11,8	1,6 · 10 ⁻²	5,41	7,5 · 10 ⁻²	3,38	1,6 · 10 ⁻¹	2,37
CO ₃ ²⁻	5,1 · 10 ⁻³	4,59	6,9 · 10 ⁻⁵	8,33	4,0 · 10 ⁻⁵	8,80	4,4 · 10 ⁻⁵	8,72
SO ₄ ²⁻	2,8	-0,89	4,9 · 10 ⁻³	4,62	8,7 · 10 ⁻⁴	6,12	3,9 · 10 ⁻⁵	8,82
CrO ₄ ²⁻	4,2	-1,25	2,7 · 10 ⁻²	3,14 ⁴	6,0 · 10 ⁻³	4,44	8,9 · 10 ⁻⁶	10,1
C ₂ O ₄ ²⁻	9,3 · 10 ⁻³	4,07	3,6 · 10 ⁻⁵	8,89	2,4 · 10 ⁻⁴	7,25	1,2 · 10 ⁻⁴	7,82

- Zur Abtrennung der Erdalkalielemente bzw. der (NH₄)₂CO₃-Gruppe nutzt man hier die unterschiedliche Löslichkeit der vorstehenden Salze. Die farblich unterlegten Werte in der Tabelle bezeichnen ausreichend kleine Löslichkeiten, um die zugehörigen Verbindungen unter normalen Laborbedingungen auszufällen.

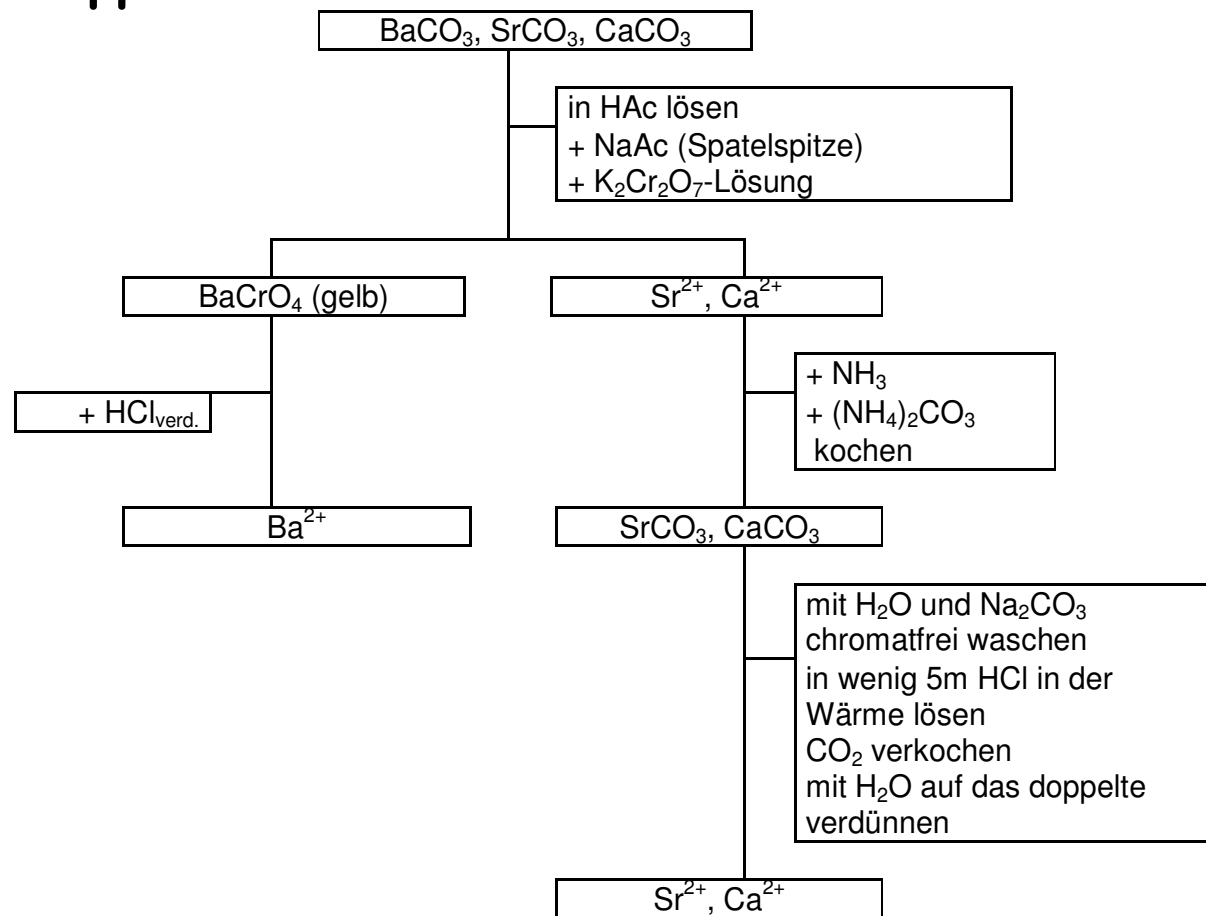


Alkali- und Erdalkaligruppe

- Achtung: Die Lösungsgleichgewichte können (starke) pH-Abhängigkeiten zeigen oder durch Folgereaktionen beeinflusst sein.
- Salzsäure Analysenlösung einengen, mit H_2O verdünnen und ammoniakalisch.
- Versetzen mit $(NH_4)_2CO_3$ und kochen.
- Die schwerlöslichen Carbonate fallen als weisser Niederschlag aus.

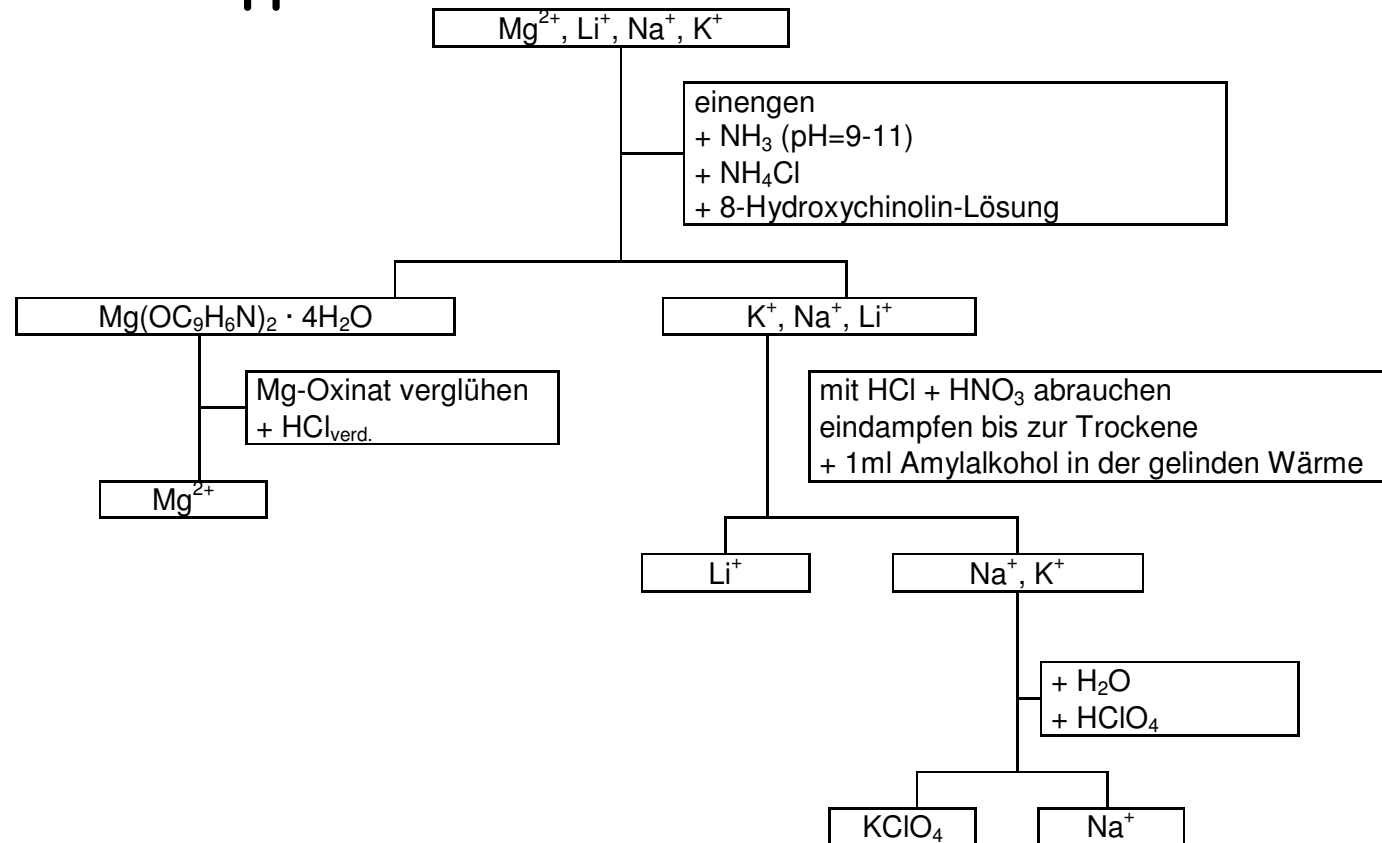
Alkali- und Erdalkaligruppe

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe:



Alkali- und Erdalkaligruppe

Die lösliche Gruppe:



Anmerkung: Die (vollständige) Auftrennung der Elemente der löslichen Gruppe nach dem obigen Schema ist schwierig und in diesem Praktikum (i. A.) **nicht erforderlich**. Die Einzelnachweise (s. U.) aus dem Elementgemisch bzw. der Ursubstanz sind ausreichen und sollten eindeutig sein.



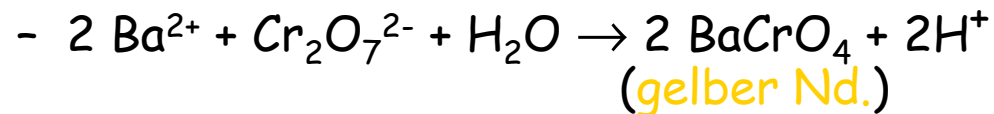
Alkali- und Erdalkaligruppe

➤ Einzelnachweise

○ Barium, Ba

■ Nachweis als BaCrO_4

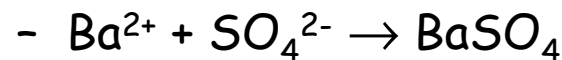
- Schwach essigsaurer Lösung (HAc/Ac⁻-Puffer) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \Rightarrow$ **gelber** Niederschlag von BaCrO_4



- SrCrO_4 fällt nur aus alkalischen Lösungen aus!
(Größeres Löslichkeitsprodukt)

■ Nachweis als BaSO_4

- salzsaure Analysenlösung + H_2SO_4 , verd.
 \Rightarrow weißer, feinkristalliner Niederschlag von BaSO_4



■ Nachweis über Flammenfärbung

- **grüne** Flammenfärbung



Alkali- und Erdalkaligruppe

o Strontium, Sr

■ Nachweis als SrCrO_4

- salzsaure Probelösung ammoniakalisch machen
- plus $\text{K}_2\text{CrO}_4 \Rightarrow$ **gelber**, kristalliner Niederschlag von SrCrO_4
- $\text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{SrCrO}_4$
- mikrochemischer Nachweis: unter dem Mikroskop kann man Büschel **gelber** Nadeln erkennen

■ Nachweis als SrSO_4

- salzsaure Strontium-Lösung + Gipslösung (gesättigte Lösung von CaSO_4) \Rightarrow weiße Trübung durch SrSO_4 (erst nach einiger Zeit)
- bei Übersättigung: Lösung zum Sieden erhitzen
- Gipslösung: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{verd.} \rightarrow \text{CaSO}_4$, abfiltrieren, mit H_2O waschen, in H_2O aufschlämmen, absitzen lassen und die klare Lösung dekantieren.

■ Nachweis über Flammenfärbung

- **rote** Flammenfärbung



Alkali- und Erdalkaligruppe

o Calcium, Ca

■ Nachweis als Calciumoxalat, CaC_2O_4

- salzsaure Probelösung ammoniakalisch machen
- plus $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \Rightarrow$ weißer, kristalliner Niederschlag von CaC_2O_4
- $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$
- Sr stört, muss also vorher durch die Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Überschuss als SrSO_4 gefällt werden.

■ Nachweis als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Gips-Nadeln)

- mikrochemischer Nachweis: 1 Tropfen salzsaure Ca^{2+} -Lösung auf den Objektträger geben + 1 Tropfen H_2SO_4 , verd.; man lässt bei Raumtemperatur eindampfen und beobachtet nach ca. 10 min unter dem Mikroskop farblose, dünne Gipsnadeln ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

■ Nachweis über Flammenfärbung

- rote Flammenfärbung



Alkali- und Erdalkaligruppe

o Magnesium, Mg

■ Nachweis als Magnesiumoxinat

- NH_4^+ -haltige ammoniakalische Probelösung plus tropfenweise 2-3%ige Oxin-Lösung
⇒ Gelborangefärbung durch NH_4^+ -Oxinat.
- kurzes Erwärmen ⇒ grünlich-gelber Komplex von Mg-Oxinat.

■ Nachweis als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

- salzsaure Probelösung + NH_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
⇒ weißer, kristalliner Niederschlag von $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- mikrochemisch „Sargdeckelförmige“ Kristalle unter dem Mikroskop zu beobachten

■ Nachweis mit Titangelb



Alkali- und Erdalkaligruppe

o Kalium, K

■ Nachweis als KClO_4

- nicht sehr empfindlich
- mikrochemisch: 1 Tropfen HCl-saure Probelösung + 1 Tropfen 9 m HClO_4 auf den Objektträger
⇒ farblose, quaderförmige Kristalle von KClO_4

■ Nachweis als $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$

- schwach essigsäure, NH_4^+ -freie Probelösung auf dem Objektträger zur Trockene eindampfen
- plus 1 Tropfen der Reagenzlösung ⇒ schwarze bis **dunkelbraune** Würfel von $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$
- $2\text{K}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+} + 6\text{NO}_2^- \rightarrow \text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$
- Reagenzlösung: $\text{Cu}(\text{Ac})_2 + \text{Pb}(\text{Ac})_2 + \text{Eisessig}$ in 15 ml $\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_2$ unmittelbar vor dem Nachweis

■ Nachweis über Flammenfärbung

- **violette** Flammenfärbung



Alkali- und Erdalkaligruppe

o Lithium, Li

▪ Nachweis als Li_3PO_4

- Probelösung + NaOH + Na_2HPO_4 -Lösung
- kochen \Rightarrow weißer Niederschlag von Li_3PO_4
- $3\text{Li}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

▪ Nachweis über Flammenfärbung

- **karminrote** Flammenfärbung (eindeutiger Nachweis!)

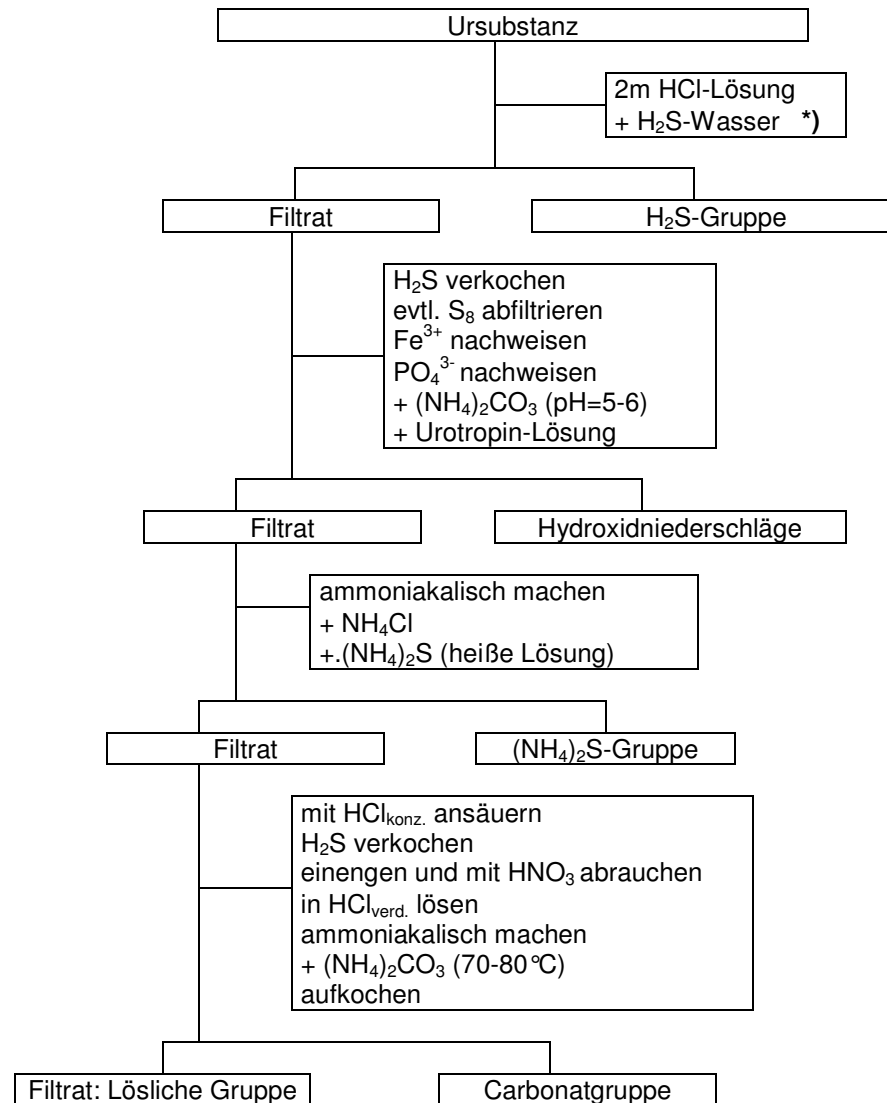
o Natrium, Na

▪ Nachweis über Flammenfärbung

- intensive, **gelbe** Flammenfärbung
- die Flamme muss mindestens 1 Minute lang stark **gelb** aufleuchten
- Magnesiastäbchen mit $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ vorher gut ausglühen!

Vollanalyse

Übersicht zur Vollanalyse



- *) Die unlöslichen Reste der Ursubstanz werden aufgeschlossen und separat nachgewiesen. Dabei kann es sich um die folgenden Stoffe handeln:
 $PbSO_4$, SnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ,
 $BaSO_4$, $CaSO_4$...



Einstoffanalyse

■ Anmerkungen zur Einstoffanalyse

➤ Phosphat

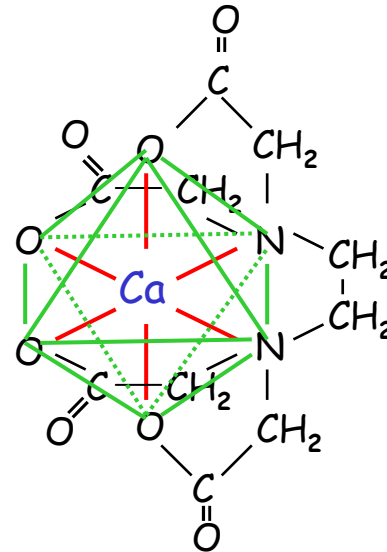
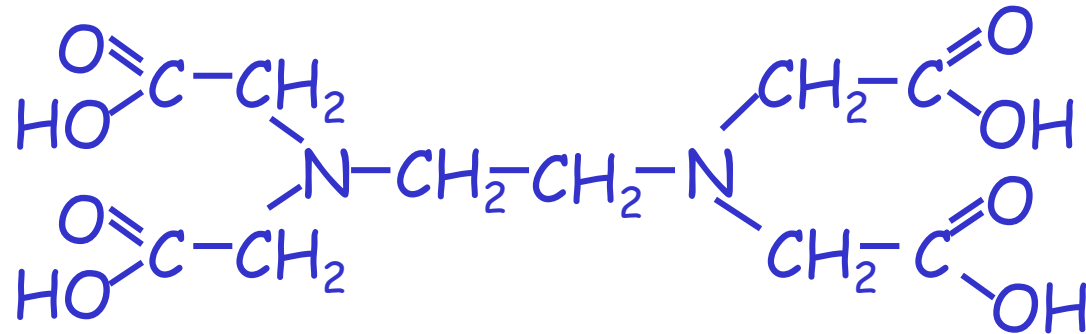
- Zusätzlich zu den bisher behandelten Anionen sind hier weitere Anionen möglich, insbesondere die Anwesenheit von Phosphat.
- Nachweis von Phosphat, PO_4^{3-}
 - Ansäuern der Ursubstanz mit HNO_3
 - Versetzen der Lösung mit Ammoniummolybdat-Lösung (frisch bereitete Lösung)
 - **Gelber** Niederschlag:
$$2[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-} + 11 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 3 \text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{aq.}$$
 - Der Nachweis ist nur eindeutig, wenn kein Arsen in der Lösung enthalten ist. (Dann: Entfernen als As_2S_3)
 - Weitere Phosphatnachweise, z.B. als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, siehe Lit. (Jander-Blasius)

H. Quantitative Analysen

- **Bestimmung von Calcium, Ca^{2+}**
 - Literatur: Jander Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 13. Auflage, 1990, S.400
 - Allgemeines:
 - Ca^{2+} -Ionen können in stark alkalischer Lösung direkt komplexometrisch mit EDTA und Calconcarbonsäure als Indikator titriert werden. Calconcarbonsäure ist ein Azofarbstoff, der oberhalb von $\text{pH} = 12$ mit Ca^{2+} , nicht aber mit Mg^{2+} , violettrote Farbstoffkomplexe bildet. Bei $\text{pH} > 13$ reagiert Mg^{2+} nicht mit EDTA, sondern fällt als Hydroxid aus. Durch die Oberflächenabsorption des Ca-Farbstoffkomplexes an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ resultiert ein mehr roter Farbton. Der Umschlag wird schärfer.

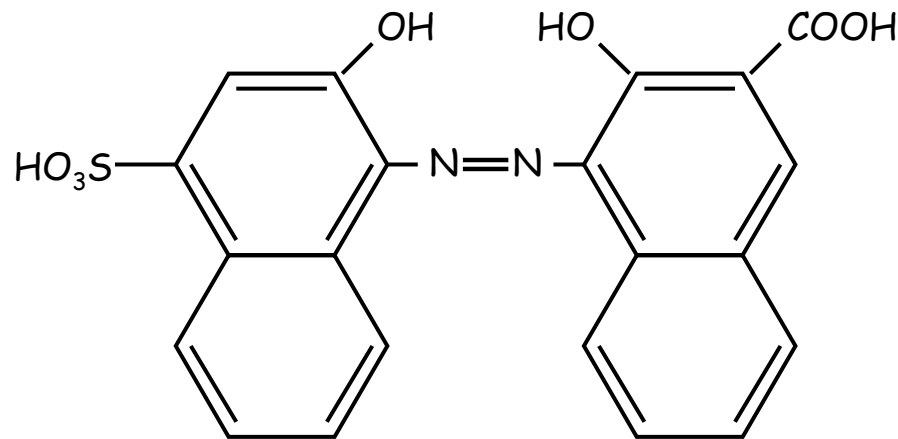
Quantitative Analysen, Ca^{2+}

- o Komplexbildner: EDTA
Ethylendiamintetraessigsäure



Quantitative Analysen, Ca^{2+}

Indikator: Calconcarbonsäure, CC
(Azofarbstoff)



Freie Calconcarbonsäure: blau

Komplex mit Ca^{2+} : rotviolett (pH > 12)

Mit Mg^{2+} bildet CC unter diesen Bedingungen keinen Komplex. Man setzt Mg^{2+} zu, um einen schärferen Farbumschlag zu bekommen. Das ist der Fall, weil der Ca-CC-Komplex an das ausgefallene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ adsorbiert wird.



Quantitative Analysen, Ca^{2+}

- Praktische Durchführung
 - 20 ml (0,4 -4 mg Ca^{2+}) der Analysenlösung (gegebenenfalls) neutralisieren, mit Wasser auf ca. 100 ml auffüllen. 2,0 ml 2 m HCl, 10 ml 0,01 m MgCl_2 -Lösung, danach 12 ml 2 m NaOH-Lösung hinzufügen und mit Wasser auf ca. 200 ml auffüllen (pH = 13 -14). Nach Zusatz von 100 mg Indikator (Für den ganzen Saal frisch herstellen: Indikatoransatz: 1,0 g Calconcarbonsäure und 100 g NaCl, fein verreiben) mit 0,1 M EDTA-Maßlösung von rot nach rein blau titrieren.
(1 ml 0,1 mol/L $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2$ (Na-salz von EDTA) entsprechen 0,1 mmol Ca^{2+} bzw. 4,008 mg Ca^{2+})



Quantitative Analysen, Cu^{2+}

- **Bestimmung von Kupfer, Cu^{2+}**
 - Literatur: Jander · Blasius, 13. Auflage, 1990, S.381
Müller, S. 171
 - Allgemeines:
 - Die iodometrische Bestimmung von Kupfer(II)-salzen nach de Haen-Low (1854-1905) beruht auf den Reaktionen:
$$2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$$
$$\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$
 - Das Kupfer(I)-iodid ist schwer löslich und fällt als gelblichweißer Niederschlag aus. Dadurch und durch den Umstand, dass das ausgeschiedene Iod im Verlauf der Titration mit Natriumthiosulfat immer wieder aus dem System herausgenommen wird, gelingt es, die Reaktion überwiegend in die entsprechende Richtung zu leiten.



Quantitative Analysen, Cu^{2+}

- Praktisch vollständig verläuft sie aber nur dann, wenn durch Zugabe eines großen Überschusses von Kaliumiodid zugleich die Konzentration der Iodidionen stark erhöht wird.
- Das überschüssige Kaliumiodid löst zwar das ausgeschiedene Kupfer(I)-iodid wieder auf, aber es bilden sich hierbei Komplexionen des einwertigen Kupfers, welche die Lage des Gleichgewichtes nicht im ungünstigen Sinne beeinflussen. Ferner ist es notwendig, die Konzentration der zu titrierenden Kupfer(II)-salzlösung nicht zu gering zu wählen und in schwach schwefelsaurer Lösung zu arbeiten. In höheren Konzentrationen lösen nämlich Mineralsäuren, vor allem Salzsäure, das ausgefällte Kupfer(I)-iodid, deren Anwesenheit die Oxidation des Iodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft induzieren, also zu einer Vermehrung des freiwerdenden Iods und damit zu einem Mehrverbrauch an Natriumthio-sulfatlösung Anlass geben kann.



Quantitative Analysen, Cu^{2+}

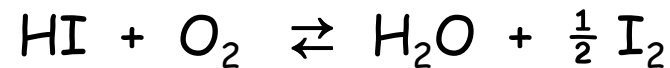
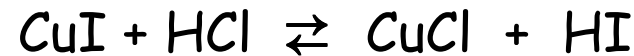
- Praktische Durchführung
 - Die zu bestimmende Cu-Lösung (350 - 500 mg) wird mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, mit 1 g iodatfreiem Kaliumiodid (p.a.) versetzt und kurze Zeit in einem verschließbaren Gefäß geschüttelt. Um eine störende Reaktion mit Luftsauerstoff zu vermeiden gibt man wenig Trockeneis in die Vorlage (CO_2 -Atmosphäre!). Dann wird das ausgeschiedene Iod so lange mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert (**schnell titrieren!**), bis die Lösung nur noch schwach gelb ist. Nach Zusatz von 2 ml Stärkelösung wird schließlich langsam und unter dauerndem Umschwenken zu Ende titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn der bläuliche Farbton eben verschwunden ist, und die trübe Flüssigkeit nur noch gelblich- bis bräunlich-weiß erscheint. Eisen und Arsen dürfen *nicht* zugegen sein.



Quantitative Analysen, Cu^{2+}

➤ Probleme:

- In (stark) salzsaurer Lösung wird I^- durch Luftsauerstoff zu I_2 oxidiert:



Mit der Folge, dass man zu viel Iod (bzw. Cu) findet.

- Abhilfe:

- keine Salzsäure verwenden
- schnell arbeiten (mit relativ konz. Lösungen)
- Schutzgas CO_2 verwenden (Trockeneis)

➤ Achtung:

- Mengenangaben der Vorschrift einhalten.
- Stärkelösung erst gegen Ende zugeben.
- Eisen und Arsen stören die Bestimmung.