

**Institut für Pharmazie und Molekulare Biotechnologie  
Universität Heidelberg**

# **Qualitative Anorganische Analyse**

## **1. Fachsemester Pharmazie**



**Internes Praktikumsskript**

**WS 2014/2015**

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>X. ORGANISATION</b> .....	<b>5</b>
X.1 Praktikumsstruktur .....	6
X.2 Themeninhalte der Klausur .....	11
X.3 Laborordnung und Saaldienst .....	12
X.4 Toxizität .....	16
X.5 Literatur .....	17
X.6 Grundbegriffe .....	18
<b>I. Einführung in Labormethoden</b> .....	<b>19</b>
I.I Übersicht .....	19
I.II Flammenfärbung und Spektroskopie .....	20
I.III Phosphorsalz- und Boraxperle .....	23
I.IV Aufschlüsse .....	25
<b>1. ANALYSE: HCl-GRUPPE/H<sub>2</sub>S-GRUPPE</b> .....	<b>27</b>
I. Nachweis der Anionen .....	27
Chlorid, Cl <sup>-</sup> .....	28
Sulfat, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	29
Nitrat, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	29
Carbonat, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	31
II. Nachweis der Kationen .....	32
Kationentrennungsgang: HCl-Gruppe .....	32
Kationentrennungsgang: H <sub>2</sub> S-Gruppe .....	34
Silber, Ag <sup>+</sup> .....	37
Blei, Pb <sup>2+</sup> .....	38
Bismut, Bi <sup>3+</sup> .....	39
Kupfer, Cu <sup>+ / 2+</sup> .....	39
Antimon, Sb <sup>3+ / 5+</sup> .....	40
Zinn, Sn <sup>2+ / 4+</sup> .....	41
<b>2. Analyse: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe</b> .....	<b>43</b>
II. Nachweis der Kationen .....	43
Lösen und Aufschließen .....	43
Phosphorsalz- und Boraxperle .....	44
Übersicht Kationentrennungsgang: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S-Gruppe (Teil I) .....	45
Übersicht Kationentrennungsgang: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S-Gruppe (Teil II) .....	47
Nickel, Ni <sup>2+</sup> .....	49
Kobalt, Co <sup>2+</sup> .....	50
Eisen, Fe <sup>2+ / 3+</sup> .....	51
Mangan, Mn <sup>2+ / 4+ / 7+</sup> .....	52
Aluminium, Al <sup>3+</sup> .....	53
Chrom, Cr <sup>3+</sup> .....	54
Zink, Zn <sup>2+</sup> .....	55
<b>3. ANALYSE: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-GRUPPE/LÖSLICHE GRUPPE</b> .....	<b>56</b>
Nachweis der Anionen .....	56
Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> und/oder I <sup>-</sup> nebeneinander .....	56

Phosphat, $\text{PO}_4^{3-}$ .....	57
Borat, $\text{BO}_3^{3-}$ .....	58
<b>II. Nachweis der Kationen</b> .....	<b>59</b>
Lösen und Aufschließen .....	59
Flammenfärbung und Spektroskopie .....	59
Kationentrennungsgang: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe/Lösliche Gruppe .....	59
Barium, $\text{Ba}^{2+}$ .....	62
Strontium, $\text{Sr}^{2+}$ .....	62
Calcium, $\text{Ca}^{2+}$ .....	62
Ammonium, $\text{NH}_4^+$ .....	63
Magnesium, $\text{Mg}^{2+}$ .....	63
Lithium, $\text{Li}^+$ .....	64
Natrium, $\text{Na}^+$ .....	65
Kalium, $\text{K}^+$ .....	65
<b>4. Analyse: Anionenanalyse</b> .....	<b>66</b>
<b>I. Nachweis der Anionen</b> .....	<b>66</b>
Vorproben .....	66
Anionentrennungsgang .....	67
Sulfid, $\text{S}^{2-}$ .....	68
Thiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .....	68
Thiocyanat (Rhodanid), $\text{SCN}^-$ .....	69
Nitrit, $\text{NO}_2^-$ .....	70
Hexacyanoferrat, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .....	71
<b>5. Analyse: Vollanalyse</b> .....	<b>72</b>
Planung der Analyse .....	72
Vorproben/Nachweise aus der Ursubstanz .....	72
Lösen und Aufschließen .....	72
Alkalischer Auszug: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ aus Ursubstanz .....	73
<b>Übersicht Kationentrennungsgang</b> .....	<b>74</b>
Allgemeine Anmerkungen zu den Analysen .....	75
Anmerkungen zur HCl-Gruppe .....	75
Anmerkungen zur $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe .....	75
Anmerkungen zur $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe .....	76
Anmerkungen zur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe .....	76
Anmerkungen zum Prinzip des Trennungsgangs .....	77
<b>Übersicht Reagenzlösungen</b> .....	<b>81</b>

# VORWORT

Dieses Praktikumsskript ist eine Sammlung der Folien zum Praktikumsseminar. Das Skript soll das Zuhören (und Mitdenken!) im Seminar fördern, da lästiges Mitschreiben entfällt. Es beinhaltet (absichtlich) keine detaillierten Kochvorschriften, um auch das Mitdenken bei der Laborarbeit voranzubringen. Spätestens bei der Analysephase ist weiterführende Literatur dringend notwendig.

Somit kann für dieses Skript kein Anspruch auf Vollständigkeit und Fehlerfreiheit erhoben werden. Wir freuen uns über jede Art von Rückmeldung, insbesondere betreffend Fehler oder missverständlicher Formulierungen.

S. Kirin, T. Happ, **2002**

Überarbeitung SK, BSW, ANI, **2006**

Überarbeitung ANI, CK, **2007**

ANI, **2009**

UL, **2010**

SK, **2012**

Überarbeitung Praktikum SK, PG, **2013**

DK, **2015**

## X. ORGANISATION

Die Sicherheitsbelehrung und die Seminare zum Praktikum werden im Internet unter der folgenden Adresse bekannt gegeben:

<http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/biowissenschaften/ipmb/chemie/studium/pharmazie/semester1/praktikum.html>

Das eigentliche Praktikum findet im Praktikumssaal, Raum 020, EG, INF 364 **statt.**

Bitte beachten Sie außerdem:

- Die Aushänge am „Grünen Brett“ (EG, INF 364).
- Im Seminar Anwesenheitslisten, Analysen- und Laufzettel ausfüllen.
- Weitere Informationen auf der Homepage der Abteilung Chemie für die Unterlagen des Seminars "Anorganische Chemie für Pharmazeuten" von C. Klein.
- **Am ersten Labortag sowie rechtzeitig vor der nächsten Analyse Mörser und Pistill mit DEUTLICH beschriftetem Zettel (NAME, Analysen-Nr., Abgabe-Nr.) versehen und bei den Praktikumsassistenten abgeben!**

## X.1 Praktikumsstruktur

Das Praktikum "Qualitative Anorganische Analyse" besteht aus folgenden vier Teilen:

1. **Einführung** in Labormethoden
2. **Übungsphase:** Fünf Analysen, welche im dazugehörigen Seminar theoretisch besprochen und anschließend im Labor praktisch durchgeführt werden. Während dieser Zeit werden von den Assistenten Platzkolloquien durchgeführt, in denen Fragen zur Theorie, Praxis und Sicherheit gestellt werden.
3. **Analysephase:** Fünf Analysen (6. bis 10. Analyse) nach dem Vorbild der Übungsphase. In der 10. Analyse kann eine der vier vorherigen Analysen wiederholt werden.
4. **Praktikumsklausur:** Prüfungsrelevanter Stoff ist dieses Skript (siehe auch S.12), die aufgeführte Literatur (siehe S.18), sowie der Inhalt der Seminare.

**Das Bestehen der Klausur ist die Prüfungsleistung zur Lehrveranstaltung "Allgemeine und analytische Chemie der anorganischen Arznei-, Hilfs- und Schadstoffe (unter Einbeziehung von Arzneibuch-Methoden)". Für die Zulassung zur Klausur ist die regelmäßige und erfolgreiche Teilnahme am gesamten Praktikum nachzuweisen.**

**Regelmäßig bedeutet: keine unentschuldigten Fehlzeiten, vollständige Bearbeitung aller Praktikumsaufgaben und Teilnahme am Seminar.**

**Erfolgreich bedeutet: alle Ionen der Analysen der Analysephase müssen korrekt identifiziert sein.**

## X.1.1 Einführung in Labormethoden

- Kennenlernen wichtiger Arbeitsschritte und Techniken im Labor
- Einführung in einzelne Nachweismethoden

## X.1.2 Übungsphase

### 1. Analyse: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe/Lösliche Gruppe

Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$

Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

### 2. Analyse: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

Kationen:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/4+/7+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

### 3. Analyse: HCl-Gruppe/ $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe

Kationen:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+/5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$

Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$

### 4. Analyse: Anionenanalyse

Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$

Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$

### 5. Analyse: Vollanalyse

Kationen:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+/5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/4+/7+}$ ,  
 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^{+n}$

Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  
 $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$

### X.1.3 Analysenphase

**6. Analyse: 4 Einzelsubstanzen**

Alle Anionen und Kationen aus der Vollanalyse möglich.

**7. Analyse: HCl/H<sub>2</sub>S-Gruppe**

Beinhaltet die jeweiligen Anionen der Gruppe

**8. Analyse: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe**

Beinhaltet die jeweiligen Anionen der Gruppe

**9. Analyse: Vollanalyse**

Alle bisherigen Kationen und Anionen möglich.

**10. Analyse:** Wdh. einer der vier vorherigen Analysen, falls eine der vorherigen Analysen nicht korrekt identifiziert wurde.



## X.1.4 Abgabe der Analysen

- Jede Analyse darf insgesamt dreimal abgegeben werden.
- Falsche Ansagen werden wie folgt von den Assistenten kommentiert:  
Ein Ion zu viel: "-1"; Ein Ion zu wenig: "+1"; Ein Ion falsch: "+1/-1"; etc..
- Spätestens bei der dritten Abgabe müssen alle Ionen korrekt angegeben sein.
- Werden bei einer Analyse während der Analysenphase nach der dritten Abgabe die Ionen nicht korrekt angegeben, muss die Analyse wiederholt werden.
- Maximal eine Wiederholungsanalyse ist möglich, ansonsten gilt das Praktikum als nicht bestanden.

## X.1.5 Protokollführung

- Laborjournal (Format selber wählbar).
- Analysenheft (DIN A5, gebunden, Hardcover, beschriftet mit Namen und Matrikelnummer).
- Abgabeformat: **eine** Analyse pro Seite

### 3. Analyse, 1. Abgabe

Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$

Anionen:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$

Datum

Unterschrift

### 3. Analyse, 2. Abgabe

Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$

Anionen:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$

Datum

Unterschrift

### 3. Analyse, 3. Abgabe

Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$

Anionen:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$

Datum

Unterschrift

Jede Abgabe wird mit Datum und Unterschrift vom Assistenten versehen und erlangt dadurch ihre Gültigkeit.

Ionen mit falscher Ladungszahl, falscher Schreibweise und sonstigen Abweichungen vom Abgabeformat werden nicht korrigiert!

## **X.2 Themeninhalte der Klausur**

Das Mitbringen von Mobiltelefonen zur Klausur ist verboten und zieht eine Bewertung mit 0 Punkten nach sich.

### **Praktikum**

- Trennungsgang (denkbar ist z.B. die "theoretische" Durchführung eines Trennungsgangs, d.h. die Schilderung von Reaktionen und Beobachtungen, die von Ihnen zu interpretieren wären)
- Nachweise mit Reaktionsgleichungen
- Schwerlösliche Verbindungen und Aufschlussverfahren
- Flammenfärbung und Spektroskopie
- Phosphorsalzperle und Boraxperle
- Summen- und Strukturformeln der Anionen bzw. der verwendeten Komplexe

### **Theorie**

- Inhalt des Seminars "Anorganische Chemie für Pharmazeuten" bis zum Zeitpunkt der Klausur
- Basiswissen über das Periodensystem der Elemente
- Arten der chemischen Bindung, Valenzstrichformeln und VSEPR-Modell
- Redoxreaktionen und Oxidationszahlen
- Massenwirkungsgesetz
- Säuren und Basen: entsprechende Konstanten, pH und Puffer, inkl. Berechnungen, Fällungsreaktionen und Löslichkeitsprodukt, inkl. Berechnungen.

Zur Klausur soll ein Taschenrechner mitgebracht werden. Bei Berechnungen werden ein nachvollziehbarer Lösungsweg sowie ein korrektes Ergebnis erwartet. Partiiell richtige Lösungen von Berechnungsaufgaben werden mit 0 Punkten gewertet. Andere Hilfsmittel außer Stift und Taschenrechner sind nicht zulässig. Atommassen werden, falls nötig, zur Verfügung gestellt.

### **X.3 Laborordnung und Saaldienst**

- Straßen-/Laborkleidung
- Schutzbrille
- geschlossener Laborkittel
- Handschuhe benutzen (welche/wann)
- Abzüge benutzen
- Kennzeichnung von Chemikalien
- Rückstellen von Vorratsflaschen
- Saaldienst (Einteilung nach Laborbänken)
- Laborschlusszeiten beachten
  
- Risikobewusstsein aufbauen
- Bei jeglicher (!) Verletzung unbedingt Assistenten informieren

#### **Besondere Gefahren:**

- Gasentwicklung
- konzentrierte Säuren und Basen
- Siedeverzug
- leichtentzündliche Stoffe
- gesundheitsschädliche Stoffe
- Handtücher (Papiertücher) sind brennbar, Analysenhefte auch

## Saalkasse:

Unbeschriftete Substanzen oder Apparaturen	1 €
Anfassen von Türen, Schränken und Assistenten mit Handschuhen	1 €
Missachten der Laboröffnungszeiten	1 €/5 min.
Eingeschaltete Mobiltelefone	1 €
Belagerung und Verstopfen von Fluchtwegen	2 €
Betreten des Labors ohne Kittel oder Schutzbrille	2 €
Freisetzen von übelriechenden/gefährlichen Substanzen	2 €
Saaldienst nicht ordnungsgemäß ausgeführt	2 €
Unsachgemäße Entsorgung von Abfällen (dazu zählt auch die Entsorgung von harmlosen Materialien als Sondermüll; hohe Entsorgungskosten!)	5 €
Bunsenbrenner in der Nähe brennbarer Lösungsmittel	5 €
Offene Gashähne	5 €
Nahrungsmittel (auch Kaugummi) im Labor	5 €

Einnahmen werden am Ende des Semesters der Semesterkasse übergeben. Zusätzlich zum Strafbetrag müssen entsprechend viele Gefäße umetikettiert werden.

### **X.3.1 Saaldienstaufgaben**

- Nachkaufen verbrauchter Saalchemikalien (im Chemikalienlager)
- Entsorgung von Laborabfällen (Öffnungszeiten beachten; leere Kanister mitbringen!)
- Kontrolle am Ende des Labortages: Saaldienst anwesend bis Laborschluss
- Herstellen verbrauchter Lösungen (z. B.:  $\text{AgNO}_3$ )

#### **Am Ende eines Labortages:**

- Abzüge prüfen und abschalten, ggf. aufräumen und reinigen
- Spülbecken kontrollieren, ggf. reinigen
- Saalchemikalien zurückstellen
- Kontrollieren, ob sämtliche Apparaturen abgestellt und alle Elektro-, Gas und Wasserverbindungen gelöst sind
- Trockenschränke abstellen
- Waagen reinigen
- Gas-, Wasserhähne und Fenster schließen

#### **Öffnungszeiten:**

Abfallentsorgung: Di. 13:30 - 14:30 Uhr  
Do. 10:00 - 11:00 Uhr

Chemikalienlager: Mo. - Fr.: 9:30 - 11:30 Uhr und 13:00 - 14:30 Uhr

## X.3.2 Abfallentsorgung

Es dürfen sich keine unlöslichen Feststoffe in den Kanistern befinden.

### 1. Wässrige Lösungen

- Sammeln; ein „Schlunzglas“ pro Laborbank
  - Kanister für wässrige Lösungen
- Bei gefülltem Kanister pH messen, in Entsorgungsformular eintragen und Saaldienst mit Entsorgung beauftragen.

### 2. Organische Lösungsmittel

- Kanister für organische Lösungsmittel (Ether, Hexan, Cyclohexan etc.)  
wässrige Phase abtrennen und im Kanister für wässrige Lösungen entsorgen.

### 3. Feststoffe

- Reste der Ursubstanz, unbrauchbare Feststoffe vorsichtig im Schlunzglas auflösen, unlösliche Feststoffe abfiltrieren und in blauer Feststoff-abfalltonne entsorgen
- Filterpapiere bzw. verschmutzte Papiertücher in Feststofftonne entsorgen

**!!! Ausgüsse sind nicht zur Entsorgung da !!!**

## X.4 Toxizität

### 1. Analysensubstanzen

Schwermetalle (Allergen, toxisch, krebserregend)

### 2. Organische Lösemittel

Methanol

Diethylether (besser: *tert*-Butylmethylether)

*n*-Hexan (besser: Cyclohexan)

### 3. Reagenzien

Schwefelwasserstoff

Thioacetamid

Ammoniak

1-Naphthylamin

### 4. Nachweise

Boratnachweis

Marshsche Probe

Leuchtprobe

Halogene

### 5. Arbeitstechniken

Abrauchen

Aufschlüsse

Konzentrierte Säuren

Neutralisieren

Sodauszug



## X.5 Literatur

### Praktischer Teil

- W. Werner - **Qualitative Anorganische Analyse für Pharmazeuten und Naturwissenschaftler**, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 2006
- E. Gerdes - **Qualitative Anorganische Analyse**, 2. Auflage, Springer, Berlin, 2001
- D. Häfner - **Arbeitsbuch Anorganische Analyse**, 2. Auflage, Govi-Verlag, Eschborn, 2003

### Theoretischer Teil

- E. Riedel, **Allgemeine und Anorganische Chemie**, 8. Auflage, de Gruyter Verlag Berlin, 2004

### Nachschlagewerke

- G. Jander, E. Blasius - **Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie**, 16. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 2006
- A. Hollemann, E. Wiberg - **Lehrbuch der anorganischen Chemie**, 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, 1995

**Broschüre:** „Sicheres Arbeiten in Laboratorien“ (im Praktikumssaal)

## X.6 Grundbegriffe

**Ursubstanz (US), Nachweis (NW), Niederschlag (NS), Überstand (ÜS), Zentrifugat (ZG), Rückstand (RS)**

<b>Mörsern:</b>	bis zur homogenen Probe
<b>Lösen:</b>	bis die Lösung <b>klar</b> ist
<b>Filtrieren:</b>	Trennung von Lösung und NS/Rückstand
<b>Zentrifugieren:</b>	durch die Schwerkraft beschleunigtes Absetzen des NS
<b>Dekantieren:</b>	Lösung und NS durch vorsichtiges Abgießen oder Pipettieren trennen
<b>Digieren:</b>	eine feste Substanz in einer Flüssigkeit bei einer mäßigen Wärme von ca. 40° behandeln und rühren (Glasstab)
<b>Fällen:</b>	Zusatz des Fällungsmittels bis sich kein NS mehr bildet auf vollständige Fällung prüfen
<b>Überstand:</b>	Klare Lösung über zentrifugiertem NS
<b>NS waschen:</b>	NS immer auswaschen, mit „ <b>gleichionigem Zusatz</b> “; z.B. Chloride mit verd. HCl, Sulfide mit H <sub>2</sub> S-Wasser
<b>Blindprobe:</b>	alle verwendeten Reagenzien, aber ohne Analyt: pos.
<b>(Negativkontrolle)</b>	NW durch unsaubere Reagenzien ausschließen
<b>Gegenprobe:</b>	bei negativem NW eine Spur gesuchter Substanz hinzugeben: prüfen der Richtigkeit alle Parameter (pH, Konz.)
<b>(Positivkontrolle)</b>	
<b>Vergleichsprobe:</b>	alle Reagenzien + gesuchte Substanz: prüfen der Farbe, Konsistenz des NS, usw.
<b>Vorprobe:</b>	Reaktion mit der US, nur Vorinformation, kein NW, viele Störungen möglich

# **I. Einführung in Labormethoden**

## **I.I Übersicht**

- Mörsern
- Lösen
- Filtrieren
- Zentrifugieren
- Dekantieren
- Pipettieren
- pH-Wert mit pH-Papier einstellen
- Digerieren
- Fällern
- NS waschen
- Tüpfelplatte
- Blindprobe (Negativkontrolle)
- Gegenprobe (Positivkontrolle)
- Vergleichsprobe
- Vorprobe
- Bunsenbrenner: richtiges Erhitzen
- Abdampfen

### **Für folgende Themen, siehe Theorieteil auf den nächsten Seiten**

- Flammenfärbung und Spektroskopie
- Phosphorsalz- und Boraxperle
- Aufschlüsse

## I.II Flammenfärbung und Spektroskopie

**Sicherheit:** Flammenfärbung → Schwermetалldämpfe → **Abzug!**

### Durchführung der Flammenfärbung

- Drahtöse/Magnesiastäbchen → in konz. HCl tauchen, glühen bis keine Färbung mehr zu beobachten ist
- Wdh. bis beim ersten Eintauchen in die Brennerflamme keinerlei Färbung mehr auftritt
- Stäbchen/Drahtöse mit einem Tropfen (Tr). konz. HCl befeuchten und damit eine kleine Menge US aufnehmen
- Zuerst in den Außenkegel halten, dann in die heißeste Stelle des Brenners
- Im (reduzierenden) Innenkegel glühen → aus EA-Sulfaten entstehen flüchtige Sulfide
- Farbe der Flamme beobachten

### Flammenfärbung bei Verwendung eines Co-Glases

- Na-Verbindungen geben eine helle und lang anhaltende Flamme die die Farben anderer Metalle vollständig überdeckt → Verwendung von Kobalt-Glas (Co-Glas), v.a. für K sehr charakteristisch

### Flammenfärbung

Metall	Farbe	Metall	Farbe
Li	rot	B	grün
Na	gelb	Cu	grün
K	violett	Sb	fahlblau
Ca	ziegelrot	Sn	fahlblau
Sr	rot-gelb	Pb	fahlblau
Ba	gelbgrün		

## Flammenfärbung bei Verwendung eines Co-Glases

Metall	Flammenfärbung	Co-Glas
Na	gelb	-
K	violett	karminrot
Ca	ziegelrot	hellgrün
Sr	rot-gelb	violett
Ba	gelbgrün	blaugrün

## Spektroskopie mit dem Handspektroskop

- Zur genaueren Analyse der Alkali- und Erdalkalimetalle benutzt man ein Handspektroskop
- Vorgang wie bei der Flammenfärbung, Flamme durch Handspektroskop beobachten (Linienspektrum)

## Durchführung

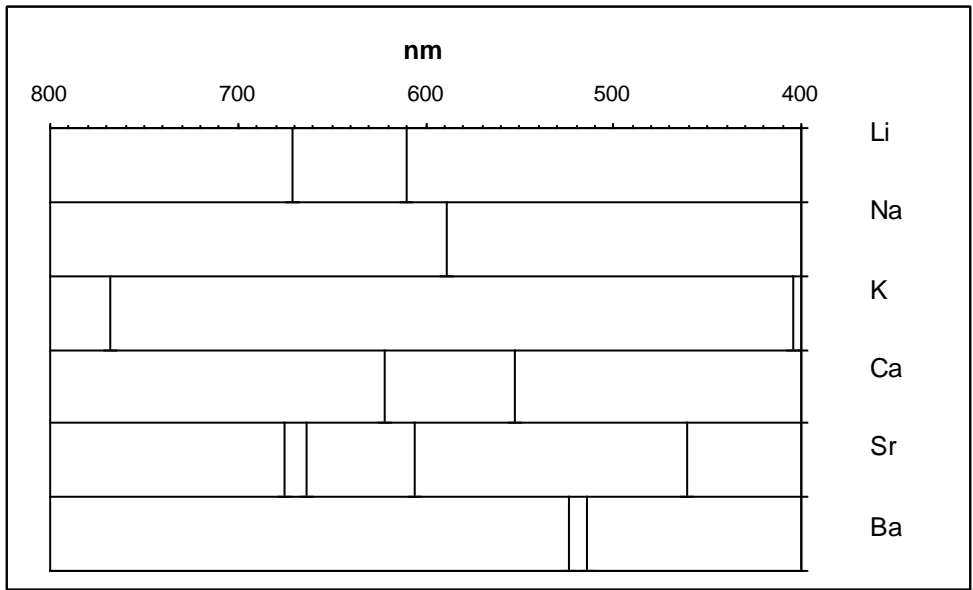
- Bunsenflamme entleuchten! (gebrauchte Brenner auf Verunreinigungen prüfen)
- Innerer Kegel der Bunsenflamme soll nicht im Spalt beobachtet werden → Verwendung von oberem Drittel (CO-Bandenspektrum!)
- Magnesia Stäbchen → konz. HCl → glühen → evtl. Wdh.

## Spektrallinien Alkali- und Erdalkalimetalle

Metall	$\lambda$ [nm]	Metall	$\lambda$ [nm]
Li	671, 610	Ca	622, 553
Na	589 (Doppellinie)	Sr	675, 663, 606, 461
K	768, 404	Ba	524, 514

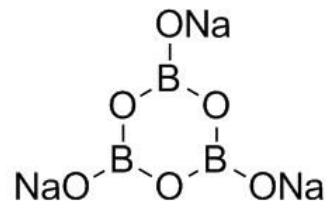
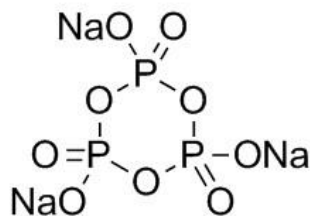
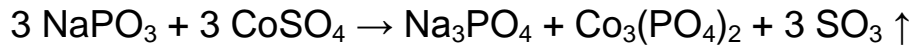
Kalium: Linie 768 nm (rot), Linie bei 404 nm schwer zu sehen

Natrium: Herkunft der Doppellinie (589 und 590 nm)



### I.III Phosphorsalz- und Boraxperle

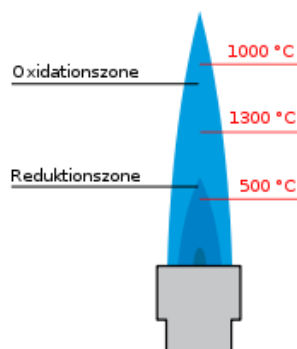
Beim Schmelzen von Phosphorsalz,  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , entstehen Meta- und Polyphosphate  $(\text{NaPO}_3)_x$ ,  $x = 3, 4$  und  $\infty$ . Diese können mit Schwermetallsalzen sehr charakteristische Farben geben. Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , verhält sich ähnlich.



#### Natriumtrimetaphosphat

#### Natriumtrimetaborat

- Spitze eines Magnesiastäbchens oder einer Magnesiumrinne bis zur Rotglut erhitzen und heiß in fein gepulvertes Phosphorsalz (oder Borax) drücken
- noch einmal in der heißesten Zone der Brennerflamme glühen
- nach kurzem Aufschäumen entsteht eine klare farblose Perle
- erkaltete mit Wasser befeuchtete Perle in die Probesubstanz tauchen
- in der kälteren Reduktionsflamme (Innenkegel) schmelzen
- Vorgang mit neuer Probesubstanz in der Oxidationsflamme (Flammenspitze) wiederholen



**Tipps:**

- Phosphorsalzperlen aussagekräftiger wegen charakteristischer Farben
- Boraxperlen haften besser an Magnesiastäbchen/Magnesiumröhren
- heiße Perlen lassen sich besser interpretieren
- bei Anwesenheit von Co, Fe oder Cr in der US werden die Phosphate oder Borate anderer Metalle überdeckt

**Phosphorsalzperle**

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Cr	grün	grün	grün	grün
Mn	violett	violett	farblos	farblos
Fe	gelbrot	gelbrot	orange	grün
Co	blau	blau	blau	blau
Ni	gelb	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	grünlich	lackrot

**Boraxperle**

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Cr	dunkelgelb	grün	grün	grün
Mn	violett	violett	farblos	farblos
Fe	gelbrot	gelb	grünlich	grünlich
Co	blau	blau	blau	blau
Ni	-	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	farblos	lackrot

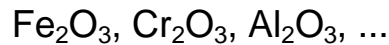


## I.IV Aufschlüsse

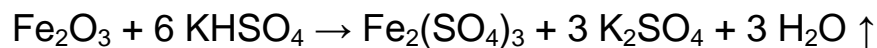
**Sicherheit:** hohe Temperatur und mögliche giftige Gase → **Abzug!**

### Saurer Aufschluss

- geeignet für: Basische oder amphotere schwerlösliche Oxide:



- mit 6-facher Menge  $\text{KHSO}_4$  verreiben und bei niedriger Temp. in Ni-Tiegel (! nicht mit HCl reinigen) schmelzen (kein Porzellan-Tiegel!).

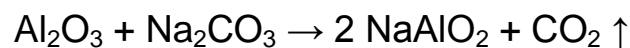


- Klare erkalteter Schmelze mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M, 25 %, 20 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 78 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) lösen, filtrieren und gemäß Trennungsgang fortfahren. Bei gefärbtem Rückstand Aufschluss wiederholen.

### Soda-Pottasche-Aufschluss

- geeignet für: Schwerlösliche EA-Sulfate, saure oder amphotere Oxide, Silicate, Ag-Hal

- mit 4- bis 6-facher Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei)/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 : 1) erhitzen



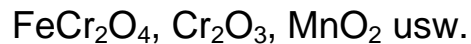
- zermörsern, mit verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) lösen, bei Ag-Hal Rückstand mit konz.  $\text{HNO}_3$  lösen

- Ni- oder Fe-Tiegel (nicht für Ni- oder Fe-haltige Substanzen)

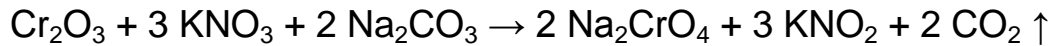
- Porzellan-Tiegel (nicht für Al- oder Si-haltige Substanzen)

## Oxidationsschmelze

- geeignet für: oxidierbare schwerlösliche Verbindungen:



- mit  $\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 : 2) vorsichtig verschmelzen



- abgekühlten RS mit Wasser lösen, Nachweise mit dem Zentrifugat

- Porzellan- oder Fe-Tiegel, Magnesiarinne

## Freiberger Aufschluss

- geeignet für: schwerlösliches Sn(IV)oxid (auch Sb-Salze) in lösliche Form (Thiosalze) zu überführen

- schwerlösliche Substanz mit 6-facher Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$  (1 : 1) erhitzen



- nach Gasentwicklung abkühlen lassen

- mit verd. NaOH-Lsg (6 M, 24 % 24 g in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  lösen und filtrieren

- Porzellan-Tiegel (kein Metalltiegel)

# 1. ANALYSE: HCl-GRUPPE/H<sub>2</sub>S-GRUPPE

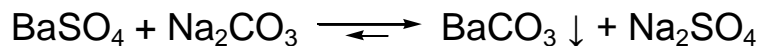
**Kationen:** Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>+2+</sup>, Sb<sup>3+/5+</sup>, Sn<sup>2+/4+</sup>

**Anionen:** SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>

## I. Nachweis der Anionen

### Sodauszug

- für Anionen, deren Nachweise (NW) durch Metallkationen gestört werden
- Anionen gehen in Lösung, Kationen geben schwerlösliche Hydroxide oder Carbonate
- schwerlösliche Verbindungen werden hinreichend gelöst (Überschuss an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Le Chatelier)



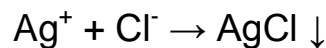
- 1 Teil US (3-4 Spatelspitzen) + 5 Teile Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 20 ml H<sub>2</sub>O (ca. 20 %-ige Lsg.)
- ca. 15 min im Wasserbad erhitzen (Siedestab)
- erkalten lassen, Rückstand abfiltrieren
- grundsätzlich frisch ansetzen
- gefärbter Sodauszug: Hinweis auf Manganat (VII) tiefviolett, Chromat (gelb), Hexcyanoferrate (gelb), Komplexe zwischen Kupfer (II) und Oxalat oder Ttrat (blau), Komplexe aus Chrom (III) und Oxalat, Tartrat oder Thiocynat (hellviolett)
- schwarz-grauer NS im Sodauszug: Sn<sup>2+</sup> reduziert Silberionen zu schwarzgrauem Silber

## Chlorid, Cl<sup>-</sup>

**Sicherheit:** Chlorid, Cl<sup>-</sup>, wird im Säuren von starken Oxidationsmitteln (PbO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>) zu Cl<sub>2</sub> (grüngelbes Gas) oxidiert, → **Abzug!**

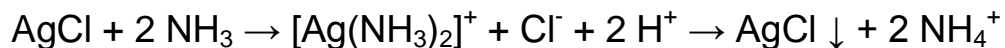
### **NW als AgCl**

- salpetersaurer Sodauszug (SA) + AgNO<sub>3</sub>-Lsg (5 %, 2,5 g + 50 mL H<sub>2</sub>O)



- weißer NS

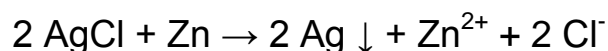
a) AgCl mit verd. NH<sub>3</sub>-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL konz. NH<sub>3</sub> + 60 mL H<sub>2</sub>O) lösen und mit verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 % 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 80 mL H<sub>2</sub>O) wieder ausfällen



b) AgCl mit verd. NH<sub>3</sub>-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL konz. NH<sub>3</sub> + 60 mL H<sub>2</sub>O) lösen und mit H<sub>2</sub>S als Ag<sub>2</sub>S (grau bis schwarz) ausfällen



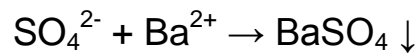
c) AgCl mit Zn/verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M, 25 %, 20 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 78 mL H<sub>2</sub>O) lösen



## Sulfat, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

### NW als Bariumsulfat

- salzsaurer SA (Carbonat verkochen!) + BaCl<sub>2</sub>-Lsg (5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O)



- weißer NS

- Störung: Bei hoher Cl<sup>-</sup>-Konz. kann NS von BaCl<sub>2</sub> auftreten → verdünnen

## Nitrat, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

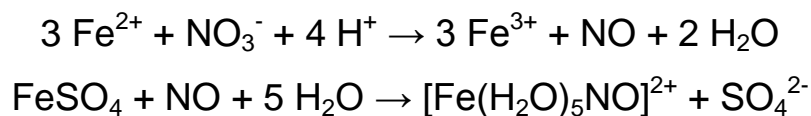
**Sicherheit:** Braune Dämpfe: Zersetzung vom NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion zu Stickoxiden  
→ **Abzug!**

Gelbe Finger: Nitrierung aromatischer Aminosäuren der Haut mit HNO<sub>3</sub>

### 1. Ringprobe

-schwefelsaurer SA + FeSO<sub>4</sub>-Lsg (6 %, 3 g in 50 mL H<sub>2</sub>O)

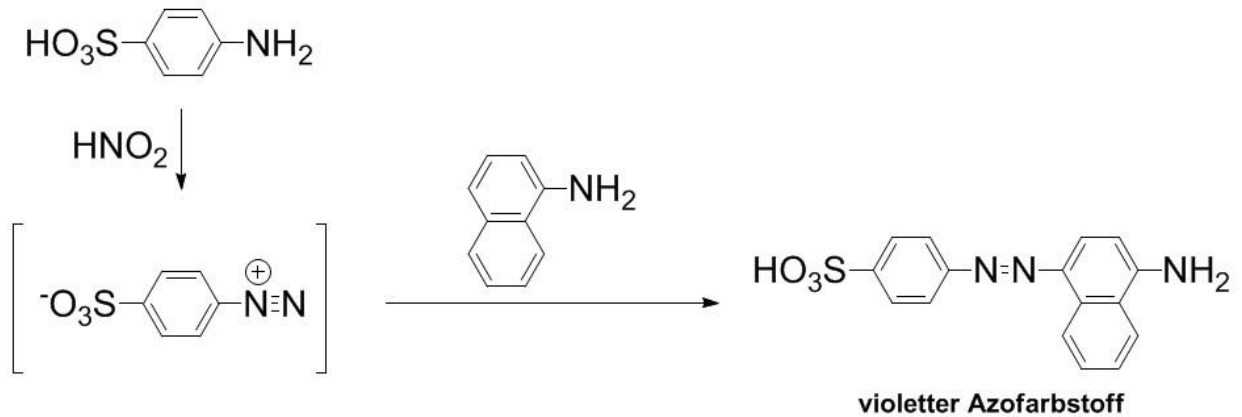
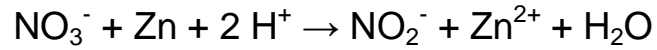
-vorsichtig mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterschichten; zwei Phasen



-brauner Ring an der Phasengrenze

## 2. „Lungeprobe“

- SA (oder US) + AcOH (Eisessig) + Zn-Pulver auf die Tüpfelplatte
- Sulfanilsäure („Lunge 1“) und  $\alpha$ -Naphthylamin („Lunge 2“) dazutropfen



Herstellung:

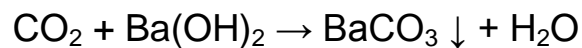
Lunge 1-Lösung: 1 %ige Sulfanilsäure-Lösung in 30%iger Essigsäure

Lunge 2-Lösung: 0,3 %ige  $\alpha$ -Naphthylamin-Lösung in 30%iger Essigsäure

## Carbonat, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

### 1. Gärröhrchenprobe

- eine Spatelspitze US in einem Reagenzglas + einige Tropfen verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O)
- sofort ein Gärröhrchen mit frisch (!) bereiteter Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg (gesättigte Lösung: 1,7 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) aufsetzen
- einige Minuten im Wasserbad erhitzen



- BaCO<sub>3</sub> ist ein weißer NS, löslich in AcOH
- Störung: SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, aber BaSO<sub>3</sub> löst sich nicht in AcOH

### 2. Uhrglasprobe

- US auf Uhrglas + 1-2 Tropfen verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O)
- zweites Uhrglas aufsetzen



- positiv wenn Gasblasen entstehen, aber Achtung: es gibt mehrere Gase, z. B. SO<sub>2</sub> (! Hinweis, aber kein echter Nachweis)

## II. Nachweis der Kationen

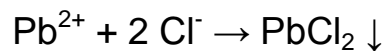
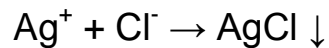
### Kationen: Lösen und Aufschließen

- mögliche schwerlösliche Verbindungen der 3. Analyse:

PbSO <sub>4</sub>	weiß	Bleisulfat	} je mit NH <sub>4</sub> OAc-Lsg. oder Tartrat lösen (5 %. 2,5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O)
PbCl <sub>2</sub>	weiß	Bleichlorid	
AgCl	weiß	Silberchlorid	vergleiche Cl <sup>-</sup> Nachweis
SnO <sub>2</sub>	weiß	Zinnstein	Freiberger Aufschluss

### Kationentrennungsgang: HCl-Gruppe

- US in verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 %, 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 80 mL H<sub>2</sub>O) lösen
- eventuelle schwerlösliche Verbindungen abzentrifugieren
- verd. HCl (3 M, 10,5 % 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) dazugeben (zum Zentrifugat)



(häufig in Form von weißen „Bleinadeln“ beim Abkühlen oder Verdünnen)

- weißer **NS 1**: AgCl und/oder PbCl<sub>2</sub>

- zentrifugieren, **ZG 1**: H<sub>2</sub>S-Gruppe

**NS 1**: HCl-Gruppe

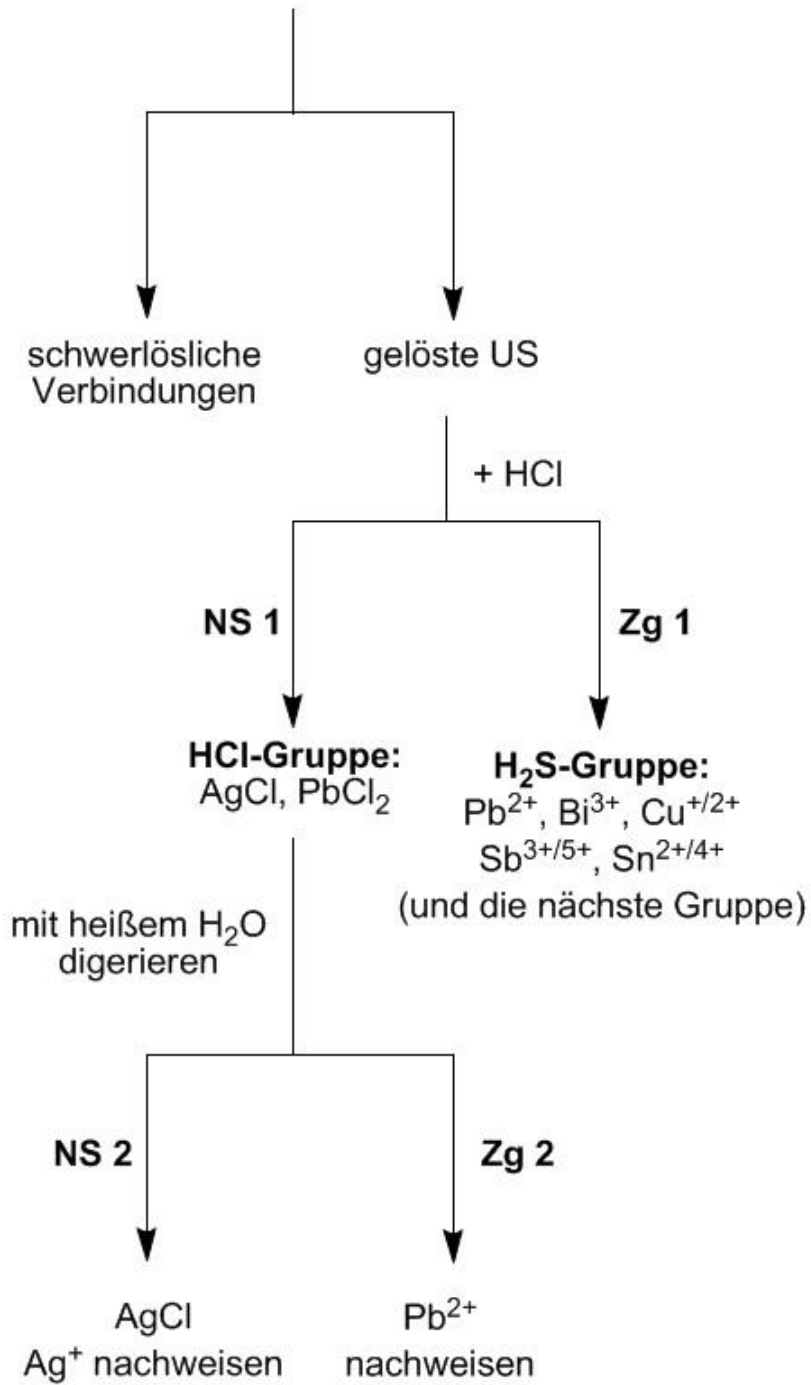
- **NS 1** mit heißem H<sub>2</sub>O digerieren = versetzen + rühren (ca. 50°C)

- heiß zentrifugieren, im **ZG 2** Pb nachweisen

- im **NS 2** Ag nachweisen



# US in Lösung bringen



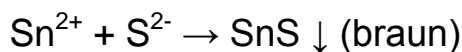
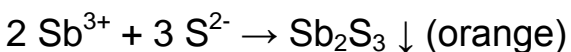
## Kationentrennungsgang: H<sub>2</sub>S-Gruppe

### Kationen: Lösen und Aufschließen

- US in Lösung bringen, Lösungsversuche nacheinander mit:  
H<sub>2</sub>O, verd. HCl (3 M, 10,5 % 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) konz. HCl (5-10 min. erhitzen), verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 %, 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 80 mL H<sub>2</sub>O), konz. HNO<sub>3</sub>, Königswasser (1 Teil konz. HNO<sub>3</sub> + 3 Teile konz. HCl)  
war HNO<sub>3</sub> notwendig, abdampfen bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln und RS in verd. HCl lösen (Trennungsgang nicht mit HNO<sub>3</sub>-haltiger Lösung durchführen, da mit H<sub>2</sub>S Schwefelabscheidung möglich)

**Sicherheit:** H<sub>2</sub>S ist giftig und riecht unangenehm (faule Eier!). Keine H<sub>2</sub>S-Pipetten oder offene Reagenzgläser außerhalb des Abzugs!

- gelöste Ursubstanz oder **ZG 1** fast bis zur Trockene eindampfen (nicht zu stark, da ansonsten Oxide entstehen) und mit wenig verd. HCl (3 M, 10,5 % 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) aufnehmen
- mit wenig Wasser verdünnen (auf pH 3); u.U. verd. NH<sub>3</sub>-Lösung zur pH-Einstellung verwenden
- langsam H<sub>2</sub>S einleiten (auf Farben achten!)



- zentrifugieren; **ZG 3:** die nächste Gruppe

**NS 3:** H<sub>2</sub>S Gruppe

- **NS 3** waschen (mit H<sub>2</sub>S-Wasser + einige Körner NH<sub>4</sub>OAc)

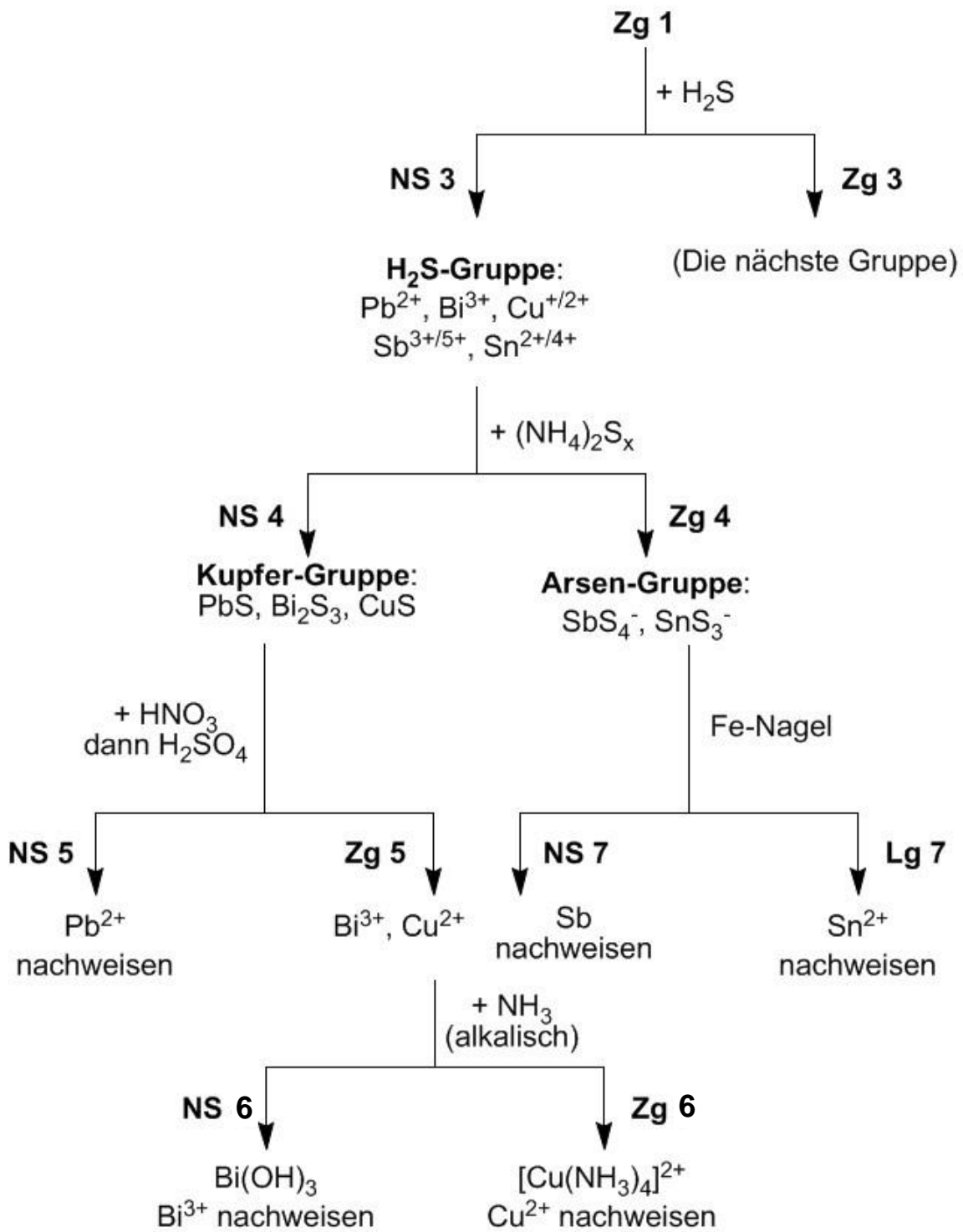
- mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> bei 40 - 50 °C digerieren; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S + (x-1) S → (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>

- zentrifugieren; **ZG 4:** Arsengruppe (SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

**NS 4:** Kupfergruppe (PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS)

## Herstellung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung

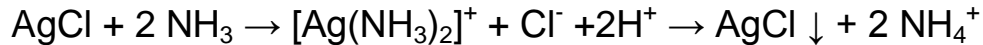
- 100 mL  $\text{NH}_3$ -Lsg (3,5 %) + 3,2 g Schwefel lösen (falls nötig leicht erwärmen)
- 10 min einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$
- filtrieren falls Reste von ungelöstem Schwefel
  
- **NS 4** (Kupfergruppe): mit 4 M  $\text{HNO}_3$  bei mäßiger Wärme lösen  
mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abrauchen, abkühlen lassen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnen  
zentrifugieren, **NS 5**:  $\text{Pb}^{2+}$  nachweisen
- **ZG 5** ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) mit konz.  $\text{NH}_3$  alkalisch machen
- zentrifugieren; **ZG 6**:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  blau, Cu nachweisen  
**NS 6**:  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  weiß, Bi nachweisen
- **ZG 4** (Arsengruppe): mit  $\text{HCl}$  ansäuern,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$
- $\text{H}_2\text{S}$  verkochen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen
- Fe-Nagel in die Lsg. geben; **NS 7**: Sb, abkratzen, nachweisen  
**Lsg 7**:  $\text{Sn}^{2+}$ , nachweisen



## Silber, Ag<sup>+</sup>

### 1. NW als AgCl

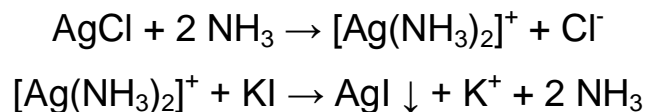
- **NS 2** mit verd. NH<sub>3</sub>-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL NH<sub>3</sub> + 60 mL H<sub>2</sub>O) lösen und mit verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 %, 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 80 mL H<sub>2</sub>O) wieder fällen



- AgCl ist ein lichtempfindlicher weißer NS
- AgCl ist in konz. HCl als [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> löslich

### 2. NW als AgI

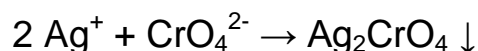
- **NS 2** mit verd. NH<sub>3</sub>-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL NH<sub>3</sub> + 60 mL H<sub>2</sub>O) lösen , KI-Lsg. (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) dazugeben



- AgI ist ein lichtempfindlicher gelber NS
- AgI löst sich in gesättigter S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Lsg. (NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, > 70 %, 72 g in 100 mL H<sub>2</sub>O)

### 3. NW als Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

- aus neutraler Lsg mit CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (z.B. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lsg. 5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) fällen

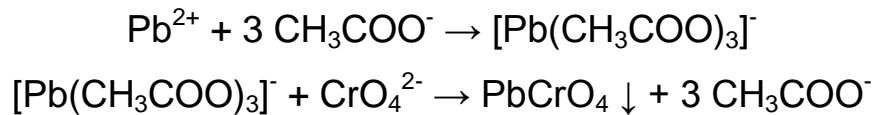


- rotbrauner NS, löslich in verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 %, 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 80 mL H<sub>2</sub>O) und in Ammoniak

## Blei, Pb<sup>2+</sup>

### 1. NW als PbCrO<sub>4</sub>

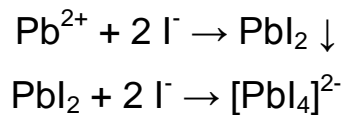
- **ZG 2**, oder **NS 5**, mit AcOH ansäuern und mit Chromat (z.B. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lsg. 5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) fällen



- gelber NS

### 2. NW als PbI<sub>2</sub>

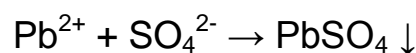
- **ZG 2** mit KI (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) fällen, oder **NS 5** mit halbkonz. HNO<sub>3</sub> (6 M, 32 %, 210 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 290 mL H<sub>2</sub>O) lösen und mit KI (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) fällen



- gelber NS, löslich im Überschuss des Fällungsmittels

### 3. NW als PbSO<sub>4</sub>

- **ZG 2** + verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M, 25 %, 20 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 78 mL H<sub>2</sub>O)

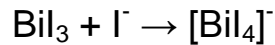
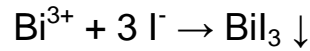


- weißer NS

## Bismut, Bi<sup>3+</sup>

### 1. NW als BiI<sub>3</sub> (auch aus US möglich, wenn sie sich gut löst)

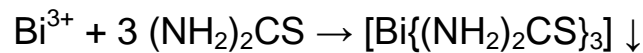
- **NS 6** mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M, 25 %, 20 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 78 mL H<sub>2</sub>O) lösen, KI (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) dazugeben



- schwarzer NS, der sich mit KI-Überschuss orangefarben löst

### 2. NW als Thioharnstoff-Komplex

- auf der Tüpfelplatte: salpetersaurer **NS 6** + eine Spatelspitze Thioharnstoff

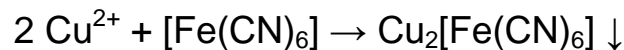


- gelber NS

## Kupfer, Cu<sup>+2+</sup>

### 1. NW als Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

- **ZG 6** + verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL Eisessig + 65 mL H<sub>2</sub>O) + K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-Lsg (8 %, 4 g in 50 mL H<sub>2</sub>O).



- brauner NS, löslich in NH<sub>3</sub>, schwerlöslich in verd. Säuren

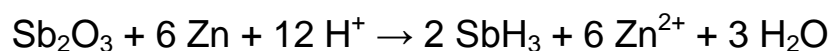
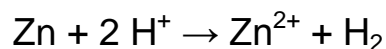
## Antimon, Sb<sup>3+/5+</sup>

### 1. NW als Marshsche Probe (Vorprobe)

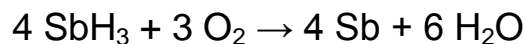
**Sicherheit:** SbH<sub>3</sub> ist giftig → **Abzug!**

Knallgasreaktion (2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) → **Abzug!**

- im Reagenzglas: US + 2-3 Zn-Granalien + konz. HCl
- Reagenzglas mit durchbohrtem Stopfen verschließen + Glaskapillare
- ausströmende Gase entzünden (Vorsicht: Knallgas!)



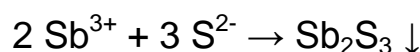
- Stiban verbrennt mit fahlblauer Flamme + weißer Rauch (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- einen kalten Gegenstand, z.B. eine Porzellanschale, über die Flamme halten



- schwarzer Sb-Spiegel
- betupfen mit Polysulfid-Lsg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Lsg. (Herstellung siehe Kationentrennungsgang der H<sub>2</sub>S-Gruppe) färbt Spiegel gelb/orange
- Spiegel in ammoniakalischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Lsg. schlecht löslich
- Spitzen aus positiven Nachweisen nicht wieder verwenden

### 2. NW als Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

- **NS 7** abkratzen, in konz. HNO<sub>3</sub> lösen, eindampfen, in HCl aufnehmen
- H<sub>2</sub>S einleiten



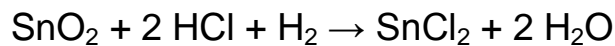
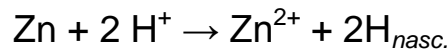
- Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist orange



## Zinn, Sn<sup>2+/4+</sup>

### 1. NM als Leuchtprobe (Vorprobe)

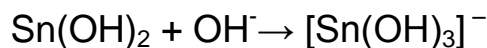
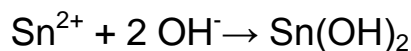
- Porzellanschale: US (oder Sn-Lsg) + Zn-Granalien + konz. HCl
- ca. 20 Minuten stehen lassen



- *nasc.*: Wasserstoff im *statu nascendi*
- in diese Lsg ein mit kaltem Wasser halbgefülltes Reagenzglas tauchen
- Reagenzglas in Bunsenflamme halten (im dunklen Abzug)
- blaue Lumineszenz an der Oberfläche des Reagenzglases
- Tipp: Die Lumineszenz ist schwer zu sehen – Vergleichsprobe machen!

### 2. NW als Reaktion mit Natronlauge

- Lg 7 mit verd. NaOH-Lsg (6 M, 24 % 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O) versetzen



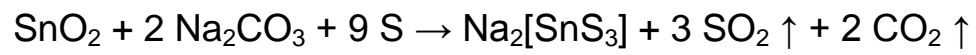
- weißer Niederschlag von Zinn(II)hydroxid, der sich im Überschuss des Fällungsmittels löst

### 3. NW als Freiburger Aufschluss

- um schwerlösliches Sn(IV)oxid in lösliche Form zu überführen

**Sicherheit:** hohe Temp. und mögl. Entwicklung giftiger Gase → **Abzug!**

- schwerlösliche Sn- (und Sb-) Verbindungen werden in Thiosalze überführt
- schwerlösliche Substanz mit 6-facher Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/S (1 : 1) erhitzen



- nach Gasentwicklung abkühlen lassen
- mit verd. NaOH-Lsg (6 M, 24 % 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O lösen und filtrieren
- Porzellan-Tiegel (kein Metalltiegel)

## 2. Analyse: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

**Kationen:**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/4+/7+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

(bilden in  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  gepufferter Lsg. schwerlösliche Sulfide)

**Anionen:**  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

### II. Nachweis der Kationen

#### Lösen und Aufschließen

- salzsaures Zentrifugat nach Abtrennung der  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe oder
- Ursubstanz in Lösung bringen, Lösungsversuche nacheinander mit (Konzentrationen siehe 1. Analyse):

$\text{H}_2\text{O}$ , verd.  $\text{HCl}$ , konz.  $\text{HCl}$  (5-10 min. erhitzen)

verd.  $\text{HNO}_3$ , konz.  $\text{HNO}_3$ , Königswasser

war  $\text{HNO}_3$  notwendig, abdampfen und RS in verd.  $\text{HCl}$  lösen

- mögliche schwerlösliche Verbindungen der 2. Analyse abzentrifugieren

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	braun	Eisen-(III)-oxid	Saurer Aufschluss
$\text{Al}_2\text{O}_3$	weiß	Aluminiumoxid	Soda-Pottasche-Aufschluss
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	grün	Chrom-(III)-oxid	Soda-Pottasche-Aufschluss
$\text{MnO}_2$	braun	Braunstein	Ox.-Schmelze
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	schwarz	Chromeisenstein	Ox.-Schmelze

Zur Durchführung der einzelnen Aufschlüsse siehe Einführung.

## Phosphorsalz- und Boraxperle

Zur Durchführung siehe Einführung.

### Phosphorsalzperle

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Cr	grün	grün	grün	grün
Mn	violett	violett	farblos	farblos
Fe	gelbrot	gelbrot	orange	grün
Co	blau	blau	blau	blau
Ni	gelb	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	grünlich	lackrot

### Boraxperle

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Cr	dunkelgelb	grün	grün	grün
Mn	violett	violett	farblos	farblos
Fe	gelbrot	gelb	grünlich	grünlich
Co	blau	blau	blau	blau
Ni	-	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	farblos	lackrot

## Übersicht Kationentrennungsgang: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe (Teil I)

- salzsaure US-Lösung oder im Trennungsgang: salzsaures **ZG 3** nach Abtrennung der HCl- und  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe
- mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 %, 2,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzen und erwärmen
- $\text{NH}_3$ -Lsg bis zur deutlich alkalischen Reaktion (pH 7-9) zufügen
- mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (5 %, 2,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzen, gelinde erhitzen ( $\sim 40^\circ\text{C}$ )
- 2-3 Tropfen Ethanol zufügen

- Es fallen aus (**NS 11**):  $\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$  (schwarz);  $\text{Co}_2\text{S}_3/\text{CoS}$  (schwarz);  $\text{Fe}_2\text{S}_3/\text{FeS}$  (schwarz);  $\text{MnS}$  (rosa, an Luft langsame Braunfärbung);  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (weiß);  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (grün);  $\text{ZnS}$  (weiß)
- Im Trennungsgang: In Lösung verbleibt (**ZG 11**): Die nächste Gruppe ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^-$ /Lösliche Gruppe)

- zentrifugieren, **NS 11** mit kalter 2M HCl behandeln

- Als Niederschlag verbleiben (**NS 12**):  $\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$  und  $\text{Co}_2\text{S}_3/\text{CoS}$

- Die Lösung enthält (**ZG 12**):  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

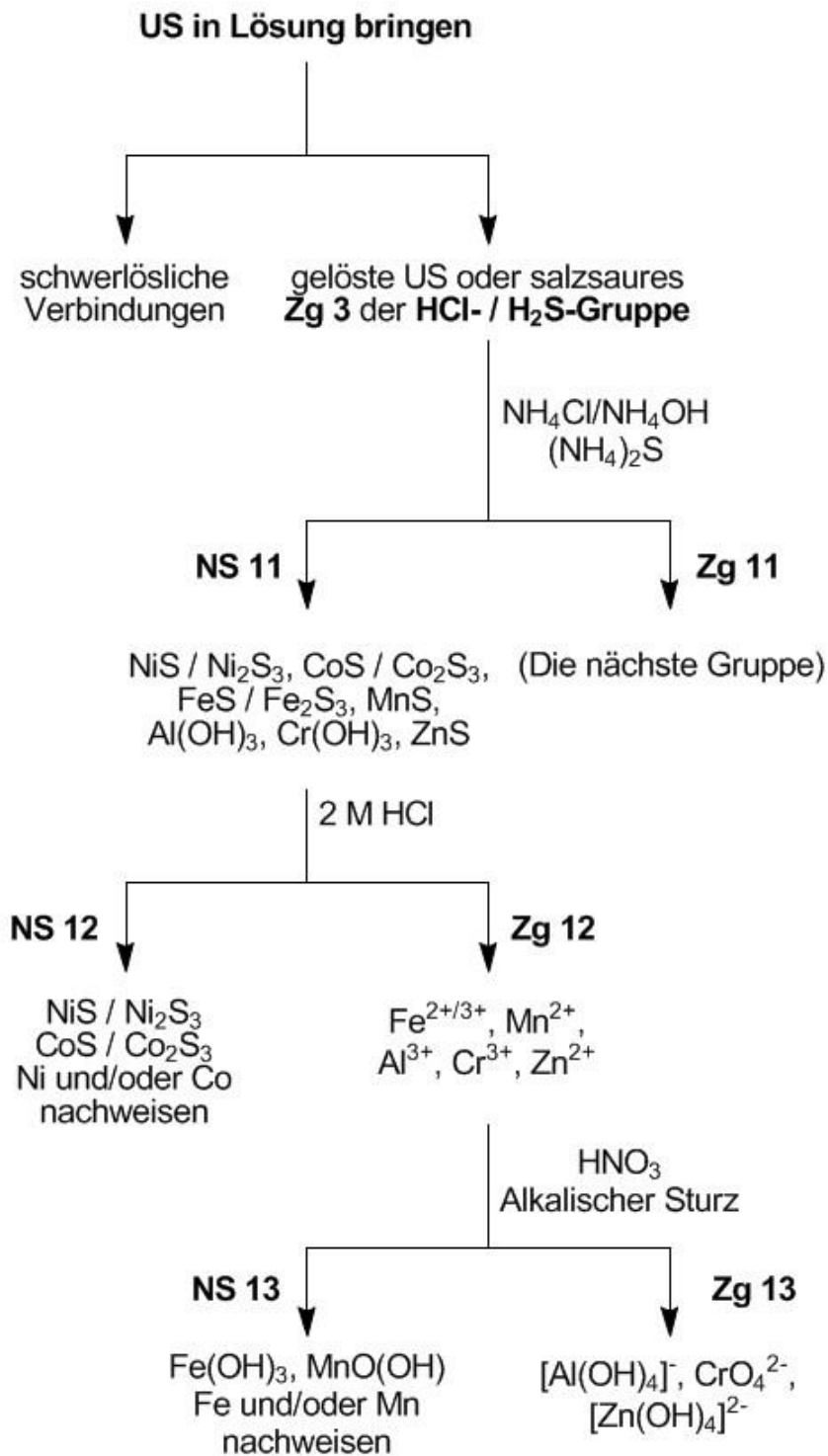
- zentrifugieren; **NS 12**: Ni und/oder Co nebeneinander nachweisen

- **ZG 12**: mit  $\text{HNO}_3$  oxidieren; auf kleines Volumen eindampfen; neutralisieren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; in  $\text{NaOH}$  (30%)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) Mischung (1 : 1) gießen (Alkalischer Sturz)

- Es fallen aus (**NS 13**):  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (braun) und/oder  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  (schwarz)

- In Lösung bleiben (**ZG 13**):  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (farblos);  $\text{CrO}_4^{2-}$  (gelb);  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  (farblos)

- zentrifugieren; **NS 13**: Fe und/oder Mn nebeneinander nachweisen



## Übersicht Kationentrennungsgang: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe (Teil II)

- **ZG 13** mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kochen

- Als Niederschlag verbleibt (**NS 14**):  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (farblos)

- Die Lösung enthält (**ZG 14**):  $\text{CrO}_4^{2-}$  (gelb);  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  (farblos);  $[\text{Zn}(\text{NH})_6]^{2+}$

- zentrifugieren; **NS 14**: Al nachweisen

- **ZG 14**: mit AcOH ansäuern, +  $\text{BaCl}_2$  (10 %, 5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), aufkochen

- Es fällt aus (**NS 15**):  $\text{BaCrO}_4$  (gelb)

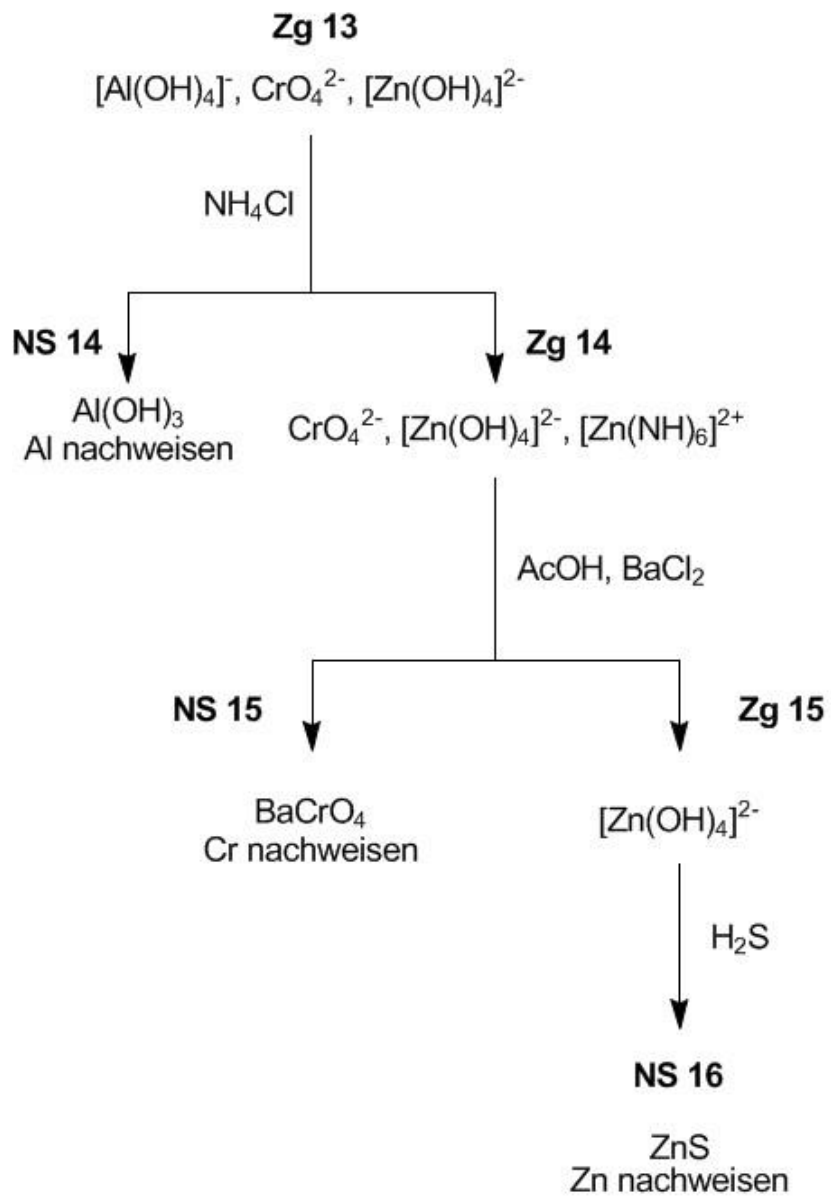
- In Lösung verbleibt (**ZG 15**):  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  (farblos)

- zentrifugieren; **NS 15**: Cr nachweisen

- **ZG 15**:  $\text{H}_2\text{S}$  einleiten

- Es fällt aus (**NS 16**):  $\text{ZnS}$  (weiß)

- zentrifugieren; **NS 16**: Zn nachweisen



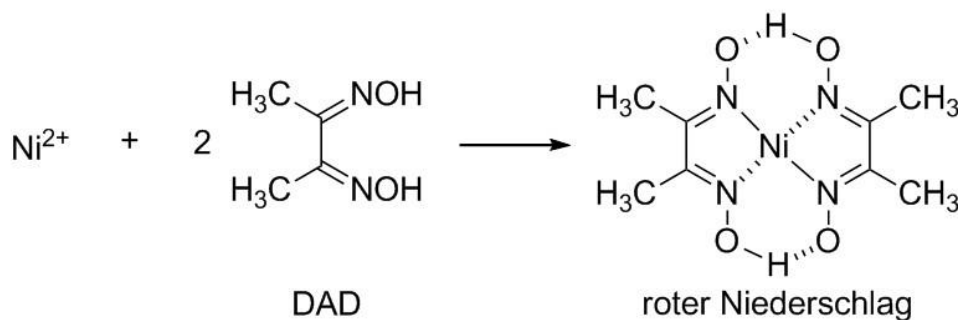


## Nickel, Ni<sup>2+</sup>

### 1. Phosphorsalzperle/Boraxperle (gelb/rotbraun)

### 2. NW als Nickel-Diacetyldioxim

- Teil des **NS 12** in verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) (+ einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3% aus 30 % verdünnen) lösen, kurz kochen und dann mit Diacetyldioxim-Lsg (andere Bezeichnung: Dimethylglyoxim, Abkürzung: DAD) (Diacetyldioxim-Lsg: 50 mg in 50 mL Ethanol 99 %) versetzen.

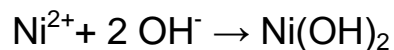


- Ni bildet mit DAD einen roten Komplex

- Störung: Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> geben mit DAD einen ähnlichen Komplex;  
Entstörung: Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 % aus 30 % verdünnen), Oxidation von Fe(II) zu Fe(III), Nickelfällung wird nicht mehr beeinflusst

### 3. Reaktion mit Natronlauge

- Teil des NS 12 in verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) lösen + verd. Natronlauge (6 M, 24 %, 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O)



- Bildung von hellgrünem Ni(II)-hydroxid

## Kobalt, Co<sup>2+</sup>

### 1. Phosphorsalzperle/Boraxperle (blau)

### 2. NW als Kobaltrhodanid

- Teil des **NS 12** in verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) + einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lösen, kurz kochen, mit KSCN (oder NH<sub>4</sub>SCN) (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) versetzen und mit Isoamylalkohol oder Ethylacetat extrahieren

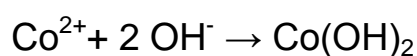


- Co bildet mit SCN<sup>-</sup> einen blauen Komplex
- [Co(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> reichert sich in organischer Phase an
- Störung 1: Fe<sup>3+</sup> bildet mit SCN<sup>-</sup> eine tiefrote Verbindung
- Entstörung 1: Überschuß an festem NaF (Spatelspitze) gibt [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>
- Störung 2: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 % aus 30 % verdünnen), zerstört Thiocyanat (Rhodanid) zum Teil (Rotfärbung)
- Entstörung 2: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vor dem Nachweis gut verkochen

**Abfallentsorgung:** Isoamylalkohol und Ethylacetat sind organische Lösungsmittel

### 3. Reaktion mit Natronlauge

- Teil des NS 12 in verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) lösen + verd. Natronlauge (6 M, 24 %, 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O)



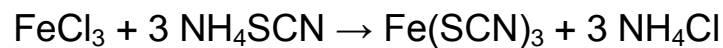
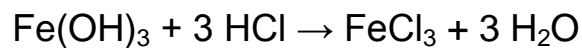
- Bildung von blauem Co(II)-hydroxid, verfärbt sich nach olivgrau

## Eisen, Fe<sup>2+/3+</sup>

### 1. Phosphorsalzperle/Boraxperle (gelbrot)

### 2. NW als Eisenrhodanid

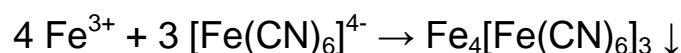
- Teil des **NS 13** mit verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) lösen, kurz aufkochen, KSCN (oder NH<sub>4</sub>SCN) (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) dazugeben
- Extraktion mit Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) erhöht die Empfindlichkeit



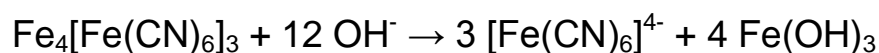
- Fe<sup>3+</sup> bildet mit SCN<sup>-</sup> einen blutroten Komplex
- Störung: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>
- Entstörung: Eisen(III)-hydroxid ausfällen oder störende Anionen in neutraler Lösung mit Barium abtrennen

### 3. NW als Berliner Blau

- Teil des **NS 13** mit verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) lösen, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (8 %, 4 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) dazugeben



- durch Zusatz von K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] fällt blaues Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> aus
- dieser Komplex wird durch Laugen zerstört

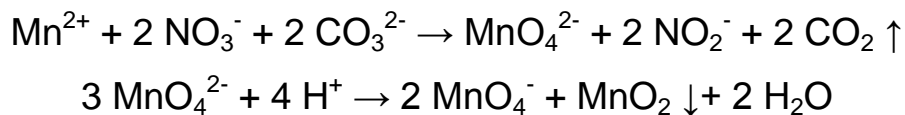


## Mangan, Mn<sup>2+/4+/+7</sup>

### 1. Phosphorsalzperle/Boraxperle (violett)

### 2. Rinnenprobe (Nachweis durch Oxidationsschmelze)

- Teil des **NS 13** auf der Mg-Rinne mit KNO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Mischung (1 : 1) glühen, Rückstand mit verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) spülen

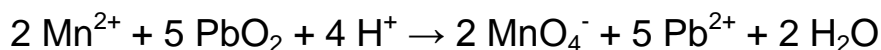


- MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ist grün, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ist violett und MnO<sub>2</sub> ist braun

- bringt man die grüne Lösung mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) oder verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) auf pH 8-9 → Verfärbung nach violett

### 3. Oxidation zu Permanganat in saurer Lösung

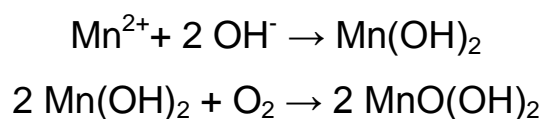
- Teil des **NS 13** in einigen Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> lösen, eine Spatelspitze PbO<sub>2</sub> dazugeben und kochen



- violette Färbung des Manganat(VII)-Ions

### 4. Reaktion mit Natronlauge

- Teil des **NS 13** in konz. HNO<sub>3</sub> lösen, mit verd. NaOH (6 M, 24 %, 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O) versetzen

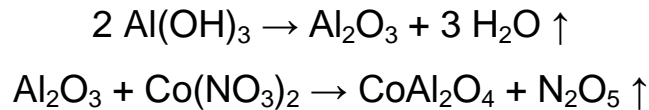


- Bildung von weißem Mn(II)-hydroxid, verfärbt sich nach dunkelbraun

## Aluminium, Al<sup>3+</sup>

### 1. NW als Thenards Blau

- Teil des **NS 14** auf Magnesiumrinne + 1 Tropfen Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) und in oxidierender Flamme glühen



- CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist blau
- Störungen: Überschuss an Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibt schwarzes CoO, das die blaue Farbe überdeckt; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> oder BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> geben mit Co-Ionen auch Blaufärbung (s. Phosphorsalzperle und Boraxperle)

### 2. NW mit Alizarin-S

- Teil des **NS 14** mit verd. KOH-Lsg. (6 M, 34 %, 34 g in 100 mL H<sub>2</sub>O) versetzen bis zum Erreichen alkalischen pH-Wert und zentrifugieren. ZG + einige Tropfen Alizarin S-Lösung (0,1 %, 50 mg in 50 mL H<sub>2</sub>O) auf der Tüpfelplatte (TP), verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) bis zum Verschwinden der rotviolettten Farbe zugeben → roter NS
- der NS wird oft erst nach einigen Minuten sichtbar; Vergleichsprobe!
- Störungen: Fe<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup> geben mit Alizarin S einen ähnlichen Farblack

### 3. Fluoreszenzprobe (funktioniert auch aus der US)

- Teil des **NS 14** in Essigsäure lösen (pH 5 - pH 7), Morin-Lsg. (0,1 %, 0,1 g in 100 mL Ethanol) dazugeben und evtl. EtOH zur Verstärkung
- grüne Fluoreszenz im UV-Licht; Unbedingt: Vergleichsprobe machen!!!!
- Störungen: bei viel Salzsäure oder NaF verschwindet die Fluoreszenz, durch Silikate kann eine stark pH-abhängige Fluoreszenz auftreten, NaOH fluoresziert auch mit Morin

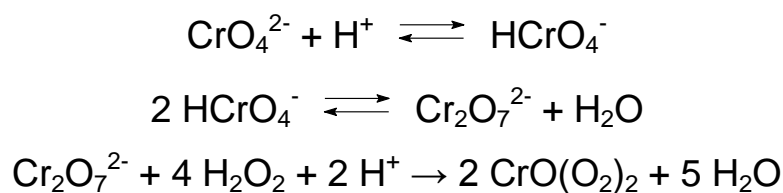
## Chrom, Cr<sup>3+</sup>

### 1. Phosphorsalzperle/Boraxperle (grün)

### 2. Chromperoxid

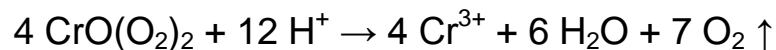
#### IM ABZUG ARBEITEN!!!!

- **NS 15** in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M, 25 %, 20 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 78 mL H<sub>2</sub>O) lösen und einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 % aus 30 % verdünnt) dazugeben, und mit Isoamylalkohol extrahieren



- CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist blau

- Chromperoxid zerfällt nach einiger Zeit, die blaue Farbe schlägt in grün oder violett um

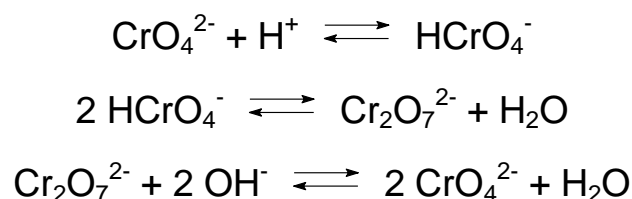


### 3. Gleichgewicht zwischen Chromat und Dichromat

- versetzen der Kaliumdichromatlg. (orange) mit verd. NaOH (6 M, 24 %, 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O)

- gelbes Chromat-Anion entsteht

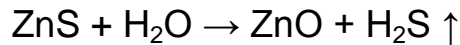
- erneute Ansäuerung: orange



## Zink, Zn<sup>2+</sup>

### 1. NW als Rinmanns Grün

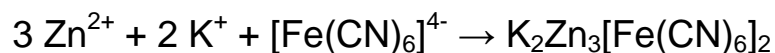
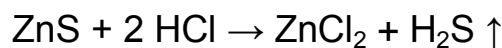
- **NS 16** auf Mg-Rinne mit wenig verd. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) in oxidierender Flamme glühen



- ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist grün
- Störungen: Überschuss an Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibt schwarzes Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das die grüne Farbe überdeckt; Sn gibt blaugrünes SnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Sb gibt schmutziggrünen Salzurückstand (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 2. NW als K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

- **NS 16** mit verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) aufkochen, mit K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (8 %, 4 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) versetzen



- K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> ist weißlich, löslich in konz. HCl und 5 M NaOH
- Störungen: besonders Mn<sup>2+</sup>, muss vorher abgetrennt werden

### 3. ANALYSE: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-GRUPPE/LÖSLICHE GRUPPE

**Kationen:** Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

**Anionen:** Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>

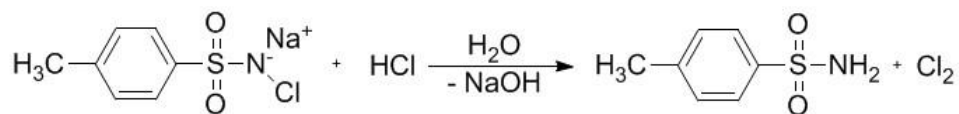
#### Nachweis der Anionen

##### Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und/oder I<sup>-</sup> nebeneinander

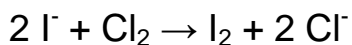
##### 1. NW von Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> neben Cl<sup>-</sup>

- salzsaurer SA wird mit Ethylacetat (oder Ether) unterschichtet

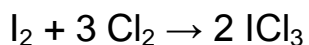
- 1%ige Chloramin-T-Lösung in Ethanol wird tropfenweise zugegeben, nach jedem Tropfen wird gut geschüttelt



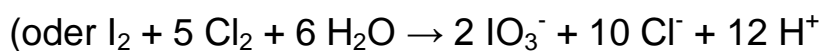
Farben der organischen Phase:



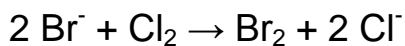
violett



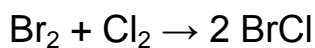
farblos



farblos



braun



gelb



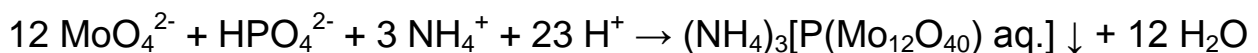
## 2. NW von $\text{Cl}^-$ neben $\text{Br}^-$ und $\text{I}^-$

- salpetersaurer SA +  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (5 %, 2,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )  
Es fallen aus:  $\text{AgCl}$  (weiß),  $\text{AgBr}$  (schwach gelb, grünlich),  $\text{AgI}$  (gelb)
- zentrifugieren, zum NS v. erd. Ammoniak-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg + 60 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) geben. Als NS verbleiben:  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$   
Es löst sich:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Cl}^- \rightarrow$  nachweisen
- Löslichkeit der Ag-Halogenide!

## Phosphat, $\text{PO}_4^{3-}$

### 1. NW mit Ammoniummolybdophosphat

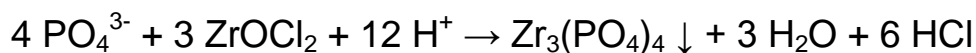
- US + verd.  $\text{HNO}_3$  (3 M, 17 %, 20 mL konz.  $\text{HNO}_3$  + 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) erwärmen (bis keine Nitrosegase entweichen), dann filtrieren
- Filtrat mit Ammoniummolybdat-Lsg. erwärmen (7,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}$  in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  lösen und in 50 mL 6 M  $\text{HNO}_3$ -Lsg gießen. Nach mehreren Tagen zentrifugieren).
- mit Glasstab reiben oder konz.  $\text{NH}_3$  dazuschütten



- gelber NS (evtl. nach 5 Min.), der sich in verd.  $\text{NaOH}$  (6 M, 24 %, 24 g in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) leicht löst
- Störungen: Kieselsäure und große Mengen Oxalsäure

### 2. NW als Zirkonium-(IV)-phosphat

- US + verd.  $\text{HCl}$  (3 M, 10,5 %, 25 mL konz.  $\text{HCl}$  + 71 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) + frisch bereitete  $\text{ZrOCl}_2$ -Lsg. (1 %, 0,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (1 %, 0,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ).



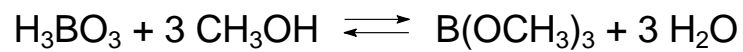
- $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  ist ein weißer flockiger NS

## Borat, $\text{BO}_3^{3-}$

**Sicherheit:** Wärmeentwicklung bei US + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , → **Abzug!**

### 1. NW als Borsäuretrimethylester

- US + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Porzellanschale erhitzen + Ethanol (auch Methanol möglich)
- kein borhaltiges Glas benutzen



- Ethanol (oder Methanol falls verwendet) entzünden
- $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  verbrennt mit grüner Flamme

## II. Nachweis der Kationen

### Lösen und Aufschließen

- US in Lösung bringen, Lösungsversuche nacheinander mit:  
H<sub>2</sub>O, verd. HCl (3 M, 10,5 % 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O),  
konz. HCl (5-10 min. erhitzen), verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 %, 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> +  
80 mL H<sub>2</sub>O), konz. HNO<sub>3</sub>, Königswasser (1 Teil konz. HNO<sub>3</sub> + 3 Teile konz.  
HCl)
- war HNO<sub>3</sub> notwendig, abdampfen bis sich keine braunen Dämpfe mehr  
entwickeln und Rückstand (RS) in verd. HCl lösen.
- mögliche schwerlösliche Verbindungen der 1. Analyse abzentrifugieren  
Erdalkalisulfate: CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> → **Soda-Pottasche-Aufschluss**

! im Trennungsgang: Zentrifugat nach Abtrennung der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe

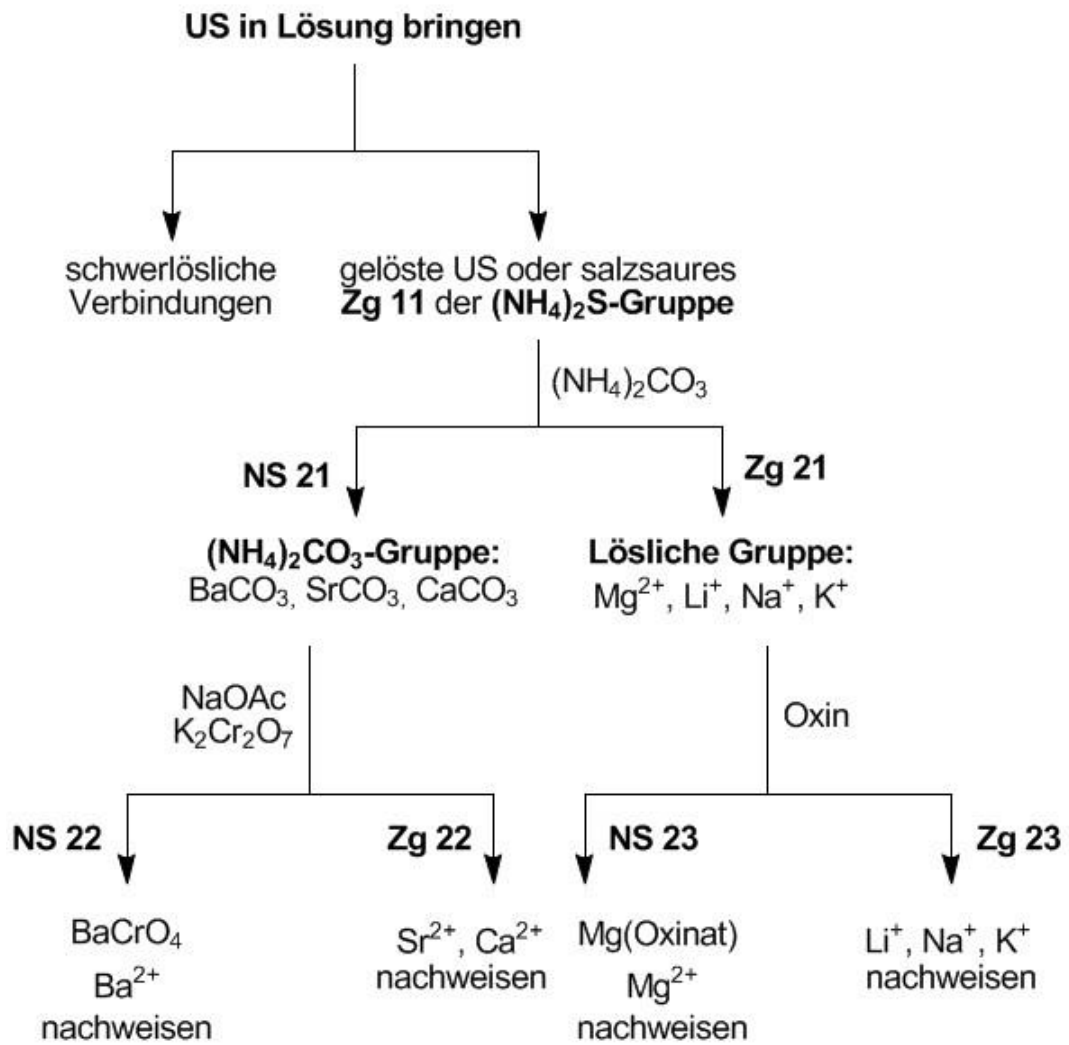
### Flammenfärbung und Spektroskopie

Siehe Informationen in der Einführung.

### Kationentrennungsgang: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gruppe/Lösliche Gruppe

- gelöste US oder **ZG 11** der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe mit verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) ansäuern
- **bei Verwendung des ZG 11:** H<sub>2</sub>S verkochen → auf kleines Volumen einengen; zweimal mit konz. HNO<sub>3</sub> abdampfen, bis fast zur Trockene einengen; in schwach salzsaurem Wasser aufnehmen
- mit verd. Ammoniak-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL konz. NH<sub>3</sub>-Lsg + 60 mL H<sub>2</sub>O) ammoniakalisch machen (max. pH 9), 1-2 Spatel festes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zusetzen und kochen (Reihenfolge auf jeden Fall beachten!!!)

- Es fallen aus (**NS 21**):  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  (weiß)  
 In Lösung verbleiben (**ZG 21**):  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  (farblos)
  
- zentrifugieren; **NS 21** in verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) lösen, + ein Spatel NaOAc +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (10 %, 5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )
  
- Es fällt aus (**NS 22**):  $\text{BaCrO}_4$ , Ba nachweisen  
 In Lösung bleiben (**ZG 22**):  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (nachweisen)
  
- **ZG 21**:  $\text{NH}_4^+$  Salze abrauchen, mit Oxin (0,5 %, 0,5 g in 100 mL EtOH 60 %) fällen
  
- Es fällt aus (**NS 23**):  $\text{Mg}(\text{Oxinat})_2$ , Mg nachweisen
- Es bleiben in Lösung (**ZG 23**):  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und/oder  $\text{K}^+$  nachweisen



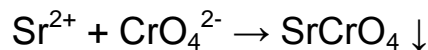
## Barium, Ba<sup>2+</sup>

1. NW durch Flammenfärbung/Spektroskopie (fahlgrün)

## Strontium, Sr<sup>2+</sup>

1. NW durch Flammenfärbung/Spektroskopie (rot)
2. NW als Strontiumchromat

- Zentrifugat alkalisch machen + Kaliumchromat-Lösung

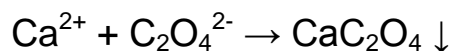


- gelbes Strontiumchromat fällt aus, in verd. Essigsäure (6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H<sub>2</sub>O) lösen

## Calcium, Ca<sup>2+</sup>

1. NW durch Flammenfärbung/Spektroskopie (ziegelrot)
2. NW als Calciumoxalat

- Zentrifugat **ZG 22** + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ammoniumoxalat)

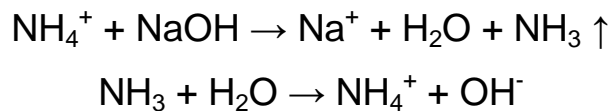


- CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist ein weißer kristalliner NS; löslich in verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) (in Essigsäure schwer löslich), mit HCl + Zn versetzen und Ca durch Flammenfärbung nachweisen

- Störungen beachten: Fällung wird gestört durch Chromat

## Ammonium, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

- Immer aus der US nachweisen
- US + 1 NaOH-Plätzchen + einige Tropfen H<sub>2</sub>O in der Abdampfschale („Austreiben“)
- Uhrglas mit feuchtem Indikatorpapier bekleben und auf Abdampfschale legen → alkalisch + evtl. Geruch von NH<sub>3</sub>



## Magnesium, Mg<sup>2+</sup>

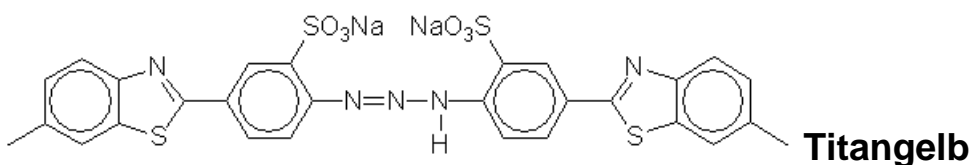
Mindestens zwei Nachweise durchführen, sonst nicht eindeutig!!!!

! Nachweise reagieren mit vielen anderen X<sup>2+</sup>-Kationen – Störungen beachten!!!

- Mg-Oxinat verglühen, in verd. HCl lösen

### 1. Farblack mit Titangelb

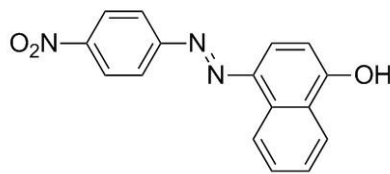
- salzsaure Lösung + Titangelb-Lsg. (1%, 0,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) + NaOH-Lsg. (0.2 M) bis zur alkalischen Reaktion (Tüpfelplatte)



- es bildet sich ein hellroter Farblack
- es stören Ni, Co, Mn, Zn... und müssen abgetrennt werden. EA stören nicht
- nicht als Vorprobe geeignet!
- immer Vergleichs- und Negativkontrolle mitlaufen lassen

## 2. Farblack mit Magneson II

- auf der Tüpfelplatte (TP) einige Tr. Probelsg. + 1-2 Tr. Magneson II-Lsg. (1 %, 0,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) + verd. NaOH
- Blaufärbung oder blauer Niederschlag
- Negativkontrolle: violett gefärbt, immer mitlaufen lassen
- Störungen: Viele Schwermetallkationen, auf saubere Trennung achten



Magneson II

- nicht als Vorprobe geeignet (viele Störungen: Al, Be, Ca etc.)
- immer Vergleichs- und Negativkontrolle mitlaufen lassen

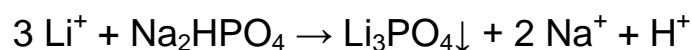
## Lithium, Li<sup>+</sup>

### 1. NW durch Flammenfärbung/Spektroskopie (karminrot)

- ! Farbe wird durch Na überdeckt → Untersuchung mit Co-Glas durchführen

### 2. NW als Lithiumphosphat

- Teil des **ZG 23** mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (5%, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) erwärmen + evtl. verd. NaOH (6 M, 24 %, 24 g in 100 mL H<sub>2</sub>O) Zusatz bis zur alkalischen Reaktion



- Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ist ein weißer NS, der in Säuren leicht löslich ist



## Natrium, Na<sup>+</sup>

- NW durch Flammenfärbung/Spektroskopie
- direkt aus der US
- am besten mit ausgeglühtem Platindraht (3-4 cm in ein Glasstäbchen eingeschmolzen)
- kein sicheres Reagenz für Na bekannt

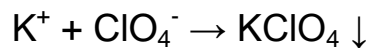
## Kalium, K<sup>+</sup>

### 1. NW durch Flammenfärbung/Spektroskopie (violett)

- wird durch Na überdeckt
- rote Linie bei 404 nm schwer zu sehen

### 2. NW als KClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

- Teil des **ZG 23** mit 60-70 %-iger Perchlorsäure (explosiv!) versetzen



- KClO<sub>4</sub> ist ein weißer NS der sich bei höherer Temperatur in Wasser löst
- beim Abkühlen fällt KClO<sub>4</sub> wieder aus
- Störung: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, aber NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> löst sich bei höherer Temp. nicht in Wasser

## 4. Analyse: Anionenanalyse

**Kationen:**  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$

**Anionen:**  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$

$\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$

### I. Nachweis der Anionen

#### Vorproben

##### 1. Verhalten gegen konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$

- US + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (kalt  $\rightarrow$  warm):
- Farblose Dämpfe:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- Geruch nach faulen Eiern:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ;
- Braune Dämpfe:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^- \rightarrow \text{NO}_2$ ;  $\text{Br}_2$
- Violette Dämpfe:  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$

##### 2. Glühröhrchen

- $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$  (stechend); trübt  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- $\text{NO}_2^-$  ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ )  $\rightarrow \text{NO}_2$ , ( $\text{Br}_2$ ) (braun, stechend)

##### 3. Prüfung auf reduzierende Anionen

- US (oder SA) + verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 M, 25 %, 20 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 78 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) + 1 Tr.  $\text{MnSO}_4$ -Lsg (5 %, 2,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )
- auf 40-50 °C erwärmen, + 2-3 Tr. sehr verd.  $\text{MnO}_4^-$ -Lsg (einige Körnchen  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bis Lösung leicht rosa gefärbt ist (! Violett ist zu konzentriert))
- Entfärbung bei Anwesenheit von:  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

#### 4. Prüfung auf oxidierende Ionen

- SA mit verd. HCl (3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H<sub>2</sub>O) ansäuern und mit Kaliumiodid und Stärkelösung versetzen
- Blaufärbung der Lösung bei Anwesenheit von CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>

#### Anionentrennungsgang

Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Gruppe:	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Gruppe:	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , (CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Gruppe:	S <sup>2-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup>
AgNO <sub>3</sub> -Gruppe:	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Lösliche Gruppe:	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

- quantitative Fällung der Ionen nicht immer gegeben  
(größere Löslichkeitsprodukte, Fällungsreagenzien nicht immer spezifisch)
- Fällungsbedingungen (pH, Konzentration, Temperatur) sind schwieriger zu kontrollieren als beim Kationentrennungsgang
- Anionenanalyse durch Einzelnachweise
- alle Befunde müssen ins Gesamtbild passen; Störungen beachten

#### AgNO<sub>3</sub>-Gruppe

Salpetersaurer SA + AgNO<sub>3</sub>-Lösung (5 %, 2,5 g + 50 mL H<sub>2</sub>O):

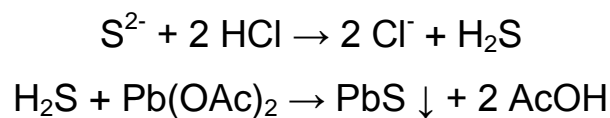
- weiß: SCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>  
(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (zu schwach angesäuert)
- gelblich: Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>
- rot: [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>  
CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (zu schwach angesäuert)
- schwarz: S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Sonnenuntergang), Sn<sup>2+</sup>

- bei weißem NS: NS in verd. Ammoniak-Lsg (6 M, 10 %, 45 mL konz. NH<sub>3</sub> + 60 mL H<sub>2</sub>O) lösen, mit verd. HNO<sub>3</sub> (3 M, 17 % 20 mL konz. HNO<sub>3</sub> + 80 mL H<sub>2</sub>O) wieder ausfällen,
- Nachweis auf Cl<sup>-</sup>
- in konz. NH<sub>3</sub> (aq.) **unlöslich**: AgI, Ag<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Ag<sup>0</sup> und Ag<sub>2</sub>S

## Sulfid, S<sup>2-</sup>

### 1. NW mit Bleiacetat-Papier

- Substanz im Reagenzglas mit halbkonzentrierter HCl übergießen (→ Geruch!)
- Reagenzglas mit einem Filterpapier bedecken, das frisch mit Pb(II)acetat-Lsg. (2,5 %, 1250 mg in 50 mL H<sub>2</sub>O) getränkt worden ist

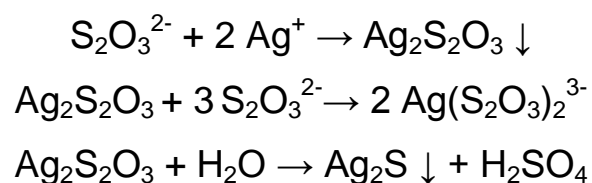


- Filterpapier wird schwarz (Bildung von PbS)

## Thiosulfat, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

### 1. Sonnenuntergang

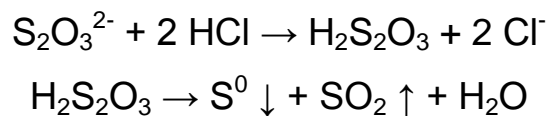
- schwach HNO<sub>3</sub>-saurer SA wird mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (5 %, 2,5 g + 50 mL H<sub>2</sub>O) im Überschuss versetzt und erwärmt



- NS verfärbt sich von weiß ( $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) über gelb, orange und braun zu schwarz ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )
- $\text{Ag}_2\text{S}$  kann im Gegensatz zu evtl. mitgefällten Ag-Hal mit konz.  $\text{HNO}_3$  in der Wärme gelöst werden
- Störung:  $\text{S}^{2-}$  bildet schwarzes  $\text{Ag}_2\text{S}$  und überdeckt so den Sonnenuntergang ( $\rightarrow$  vorheriges Fällen von  $\text{S}^{2-}$  z.B. als  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ )

## 2. Einwirkung von Säuren

- Ansäuern des SA mit verd.  $\text{HCl}$  (3 M, 10,5 %, 25 mL konz.  $\text{HCl}$  + 71 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )
- NW über stechenden Geruch ( $\text{SO}_2$ ) Vorsicht: schleimhautreizend und milchigen kolloidalen Schwefel

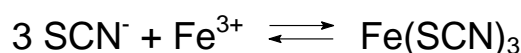


- Störung: andere stechend riechende Dämpfe

## Thiocyanat (Rhodanid), $\text{SCN}^-$

### 1. NW als Eisenrhodanid

- schwefelsauren SA oder US in verd.  $\text{HNO}_3$  (3 M, 17 % 20 mL konz.  $\text{HNO}_3$  + 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) gelöst; mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. (2 %, 1 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Überschuß versetzen

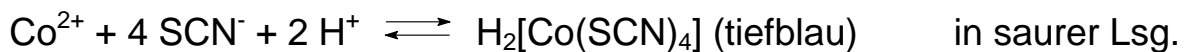
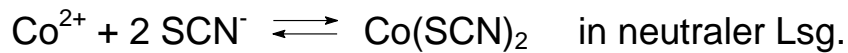


- rote Farbe kann mit Ether ausgeschüttelt werden

- Störungen:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  gibt mit  $\text{Fe}^{3+}$  Berliner Blau
- $\text{I}^-$  reduziert  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$

## 2. NW als $\text{Co}(\text{SCN})_2$ bzw. $\text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$

- essigsaurer ( $\text{pH} < 5$ ) SA mit  $\text{CoCl}_2$  (5 %, 2,5 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzen

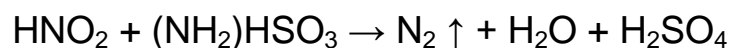


- blaue Farbe kann mit Ether ausgeschüttelt werden
- Störung:  $\text{Fe}^{3+}$ ; Entstörung: Zugabe von 1-2 Spatelspitzen NaF

## Nitrit, $\text{NO}_2^-$

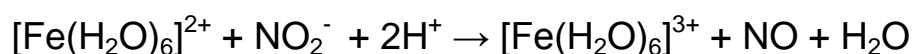
### 1. „Lunges Reagenz“

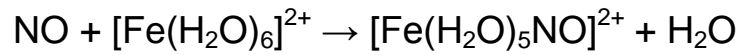
- aber **ohne** Zn!
- $\text{NO}_2^-$  wird für den  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis mit Amidosulfonsäure entfernt; hierzu tropft man frisch bereitete Amidosulfonsäure-Lsg. (5 %, 5 g in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) in schwach basischen oder neutralen SA, Bildung von Stickstoff



### 2. NW als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$

- Schwach schwefelsauren SA + Eisen (II) sulfat-Lsg. (6 %, 3 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )



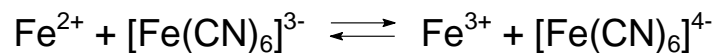


- Braunfärbung
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$  wird schon in schwach saurer Lösung gebildet (Unterschied zur Ringprobe)
- $\text{NO}_2^-$  für die Ringprobe (auf  $\text{NO}_3^-$ ) vorher mit  $(\text{NH}_2)\text{HSO}_3$  entfernen

## Hexacyanoferrat, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

### 1. NW als Berliner Blau/Turnbulls Blau

- schwach salzsauren SA mit  $\text{Fe}^{2+}$  - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  - Lsg. (6 %, 3 g in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )  
(versetzen)
- $\text{Fe}^{3+}$  bildet mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  Berliner Blau
- $\text{Fe}^{2+}$  bildet mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  Turnbulls Blau
- die Reaktionsprodukte sind wegen folgendem Gleichgewicht gleich:



- Blaufärbung oder blauer NS

## 5. Analyse: Vollanalyse

### Planung der Analyse

1. Vorproben; Nachweise aus der Ursubstanz
2. Durchführung der Trennungsgänge
3. Einzelnachweise

### Vorproben/Nachweise aus der Ursubstanz

- Planung des Trennungsgangs
- zusätzliche Sicherheit beim Nachweis
- direkter NW aus der US:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  und  $\text{F}^-$

### Lösen und Aufschließen

- Lösungsversuche mit geringen Mengen
- Reihenfolge:  $\text{H}_2\text{O}$ , verd.  $\text{HCl}$ , konz.  $\text{HCl}$ , verd.  $\text{HNO}_3$ , konz.  $\text{HNO}_3$ , KW
- löslich in  $\text{HCl}$ : pH einstellen, Trennungsgang ( $\rightarrow$   $\text{HCl}$ -Gruppe)
- löslich in  $\text{HNO}_3$ :

(a) Trennungsgang mit  $\text{HCl}$ -Gruppe beginnen

(b)  $\text{HNO}_3$  abrauchen (nicht austrocknen lassen sondern mehrmals mit verd.  $\text{HCl}$  aufnehmen), in verd.  $\text{HCl}$  aufnehmen, pH einstellen, Trennungsgang

- Unlöslicher Rückstand in  $\text{HNO}_3$ :  
zentrifugieren, RS aufschließen  
mit dem **ZG** den Trennungsgang beginnen ( $\text{HNO}_3$  abrauchen)



## Alkalischer Auszug: Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup> aus Ursubstanz

- Behandeln der US mit konz. Lauge löst viele Salze der Elemente Al, Zn, Pb (und Sn) als Hydroxokomplexe
- Zuerst bilden sich die entsprechenden Hydroxide, die sich bei Zugabe von weiterer Lauge (Überschuss) lösen, "amphotere Hydroxide"

sauer	"neutral"	basisch
Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> ↓	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> ↓	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> ↓	[Pb(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
Sn <sup>2+</sup>	Sn(OH) <sub>2</sub> ↓	[Sn(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>

- US + konz. NaOH + einige Tr. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Erwärmen
- NS abzentrifugieren
- Aus dem Zentrifugat können die sonst schwer nachzuweisenden Al-, Zn-, Pb- und/oder Sn-Ionen direkt nachgewiesen werden (! pH-Wert für die einzelnen Nachweise richtig einstellen!)
- Störungen: in geringen Mengen gelangen auch Cu-, Sb-, Mn- und Cr-Ionen in Lösung.

# Übersicht Kationentrennungsgang

Vorproben, Lösen und Aufschließen

$\text{NH}_4^+$  aus US nachweisen

pH = 0

## HCl-Gruppe (pH = 0)

$\text{HNO}_3$  abrauchen

Kationen:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

## $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe (pH = 0-3,5)

Test auf Vollständige Fällung:  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$

Ionen der nächsten Gruppe:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Kationen:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+/2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+/5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$

## $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe (pH = 8)

Ab hier kann bei zu hohem pH (> 9)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ausfallen

Kationen:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/4+/7+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

## $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe (pH = 8)

$\text{H}_2\text{S}$  mit HCl und KW abrauchen

Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

pH = 8

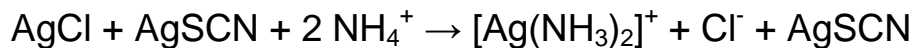
## Lösliche Gruppe

$\text{NH}_4^+$  2 mal mit KW abrauchen

Kationen:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

## Allgemeine Anmerkungen zu den Analysen

- Fällungsnachweise nur aus **klaren Lösungen**
- Prüfung der Fällungsbedingungen
- einige Anionen stören den Kationentrennungsgang → vorher abtrennen
- Unterscheiden von  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  (Gärröhrchenprobe):  
BaCO<sub>3</sub> ist in verd. AcOH löslich und BaSO<sub>3</sub> nicht
- NW von Cl<sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup> nebeneinander: mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (5 %, 2,5 g + 50 mL H<sub>2</sub>O) fällen und dann mit gesättigter (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg (gesättigt, > 22 %, 25 g in 100 mL H<sub>2</sub>O) in der Kälte digerieren (AgCl geht in Lösung, AgSCN nicht!)

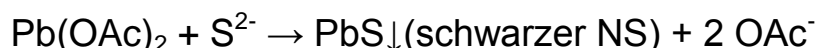


## Anmerkungen zur HCl-Gruppe

- HNO<sub>3</sub> muss abgeraucht werden
- wenn zu weit zur Trockene eingedampft wird, kann Sb verloren gehen
- Sn(II) wird von heißer HNO<sub>3</sub> zu Sn(IV) oxidiert und es bildet sich SnO<sub>2</sub>

## Anmerkungen zur H<sub>2</sub>S-Gruppe

- auf Vollständigkeit der Fällung mit Pb(OAc)<sub>2</sub> (2,5 %, 1250 mg in 50 mL H<sub>2</sub>O) prüfen



- mit Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5 %, 2,5 g in 50 mL H<sub>2</sub>O) prüfen, ob schon die Fällungsbedingungen für die nächste Gruppe gegeben sind
- richtiger pH-Wert ist entscheidend für das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes der einzelnen Sulfide

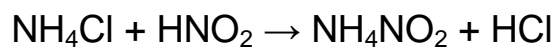
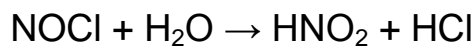


### Anmerkungen zur $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

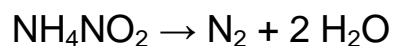
- oberhalb von pH 9 kann schon  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ausfallen

### Anmerkungen zur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

-  $\text{NH}_4^+$  zuerst mit  $\text{HCl}$  und dann mit  $\text{KW}$  abrauchen (oxidiert  $\text{S}^{2-}$  zu Sulfat)



bei 70 °C:



- RS in verd.  $\text{HNO}_3$  (3 M, 17 % 20 mL konz.  $\text{HNO}_3$  + 80 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) lösen und mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg. (6 M, 10 %, 45 mL konz.  $\text{NH}_3$  + 60 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzen (pH 8)

1-2 Spatel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  hinzugeben und leicht erwärmen (handwarm)

# Anmerkungen zum Prinzip des Trennungsgangs

## Literatur

(z. B. Jander Blasius). Fällung von Ionen bei unterschiedlichen pH-Werten durch unterschiedliche Löslichkeitsprodukte.

## Kationen

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Lage im PSE: In wässrigen Lösungen sind kleine Kationen und Kationen mit hoher Ladung von Wassermolekülen umgeben (hydratisiert). Je höher der Ionenradius, desto schwächer die Bindung zu Wassermolekülen, desto schwächer die Abschirmung der Ionen und desto geringer die Löslichkeit. D. h. innerhalb einer Gruppe im PSE nimmt Löslichkeit von oben nach unten ab.

## Anionen

- Einfache Anionen: z. B.:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

Elektronenhülle wird durch Kationen stark deformiert, Dipol entsteht

- Symmetrische, komplexe Anionen: z. B.:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

Kaum polarisierbar

Bei starker Polarisierung: Verminderung der Löslichkeit

## PSE

$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

- Löslichkeit nimmt ab, wegen größerem Anionenradius und höherer Polarisierbarkeit.

- Effekt wird durch steigende Polarisierbarkeit bei Kationen erhöht (in einer Gruppe von oben nach unten).

- Einfluss der Polarisierbarkeit ist höher als Hydratisierung

### Leicht lösliche Salze

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Es gibt Ausnahmen wie z. B. viele Erdalkalifluoride und -sulfate  
(weiteres s. Jander Blasius, Einführungskapitel)

### Schwer lösliche Salze

Oxide, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Es gibt Ausnahmen wie z. B. Carbonate und Oxide der Alkali- und Erdalkalielemente (weitere s. Jander Blasius, Einführungskapitel)

### Massenwirkungsgesetz (MWG)

Chemisches Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht, d. h. es wird erreicht wenn Geschwindigkeit der Hinreaktion der Rückreaktion entspricht.  
Konvention: Konzentrationen der Produkte im Zähler, Edukte im Nenner



$$\frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}} = K_c$$

c: Stoffmengenkonzentration

K<sub>c</sub>: Gleichgewichtskonstante

Bsp. für gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit ungelöstem Bodenkörper:



$$\frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}}} = K_a$$

a: Aktivitäten der Ionen

$K_a$ : Gleichgewichtskonstante

Aktivität  $\equiv$  korrigierte Konzentration/„effektive Konzentration“

Wechselwirkung der Ionen untereinander (Anziehung und Abstoßung) wird durch Einführung eines Korrekturfaktors berücksichtigt.

$$a = f \cdot c$$

a: Aktivität

f: Aktivitätskoeffizient (Korrekturfaktor)

c: Stoffmengenkonzentration

### Löslichkeitsprodukt

Nicht zu verwechseln mit der Löslichkeit! Das Löslichkeitsprodukt ist das Produkt der Konzentrationen (genau: der Aktivitäten) der Ionen (**Ionenprodukt**) in der gesättigten Lösung eines Elektrolyten, wodurch dessen Löslichkeit bestimmt ist. Es ist proportional der **Dissoziationskonstanten** des Elektrolyten und abhängig von Temperatur, Druck und Art des Lösemittels (im allgemeinen Wasser).

Tab.: Beispiele für Löslichkeitsprodukte.

Substanz	Löslichkeitsprodukt [mol/l]
Bariumcarbonat	$2,58 \cdot 10^{-9}$
Bariumsulfat	$1,07 \cdot 10^{-10}$
Bleisulfid	$9,04 \cdot 10^{-29}$
Bleicarbonat	$1,46 \cdot 10^{-13}$
Bleisulfat	$1,82 \cdot 10^{-8}$
Calciumcarbonat	$6,18 \cdot 10^{-12}$
Kupfersulfid	$1,27 \cdot 10^{-36}$
Silbersulfid	$6,89 \cdot 10^{-50}$ (a)
	bzw. $1,09 \cdot 10^{-49}$ (b)

Bezugstemp. ist 25°

Die Bildung eines Niederschlags beginnt theoretisch dann, wenn das Ionenprodukt das Löslichkeitsprodukt übersteigt (**Massenwirkungsgesetz**).

### Prinzip von Le Chatelier: Prinzip des kleinsten Zwangs

Jedes im Gleichgewicht befindliche System weicht einem Zwang aus, indem es eine neue Gleichgewichtslage einstellt, bei der dieser Zwang vermindert ist.

Zwang entspricht dabei einer Änderung der Stoffmengenkonzentration, der Partialdrücke der Reaktionspartner, des Gesamtdrucks oder der Temperatur.



## Übersicht Reagenzlösungen

Herstellung in 50 mL Plastikfläschchen

Reagenzien	Herstellung
AgNO <sub>3</sub> -Lsg.	5 %, 2,5 g + 50 mL H <sub>2</sub> O
Alizarin S-Lsg.	0,1 %, 50 mg in 50 mL H <sub>2</sub> O
Ammoniummolybdat-Lsg.	7,5 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> in 50 mL H <sub>2</sub> O erwärmen und lösen, in 50 mL 6 M HNO <sub>3</sub> -Lsg gießen. Nach mehreren Tagen zentrifugieren
Amidosulfonsäure-Lsg.	5 %, 5 g in 100 mL H <sub>2</sub> O
BaCl <sub>2</sub> -Lsg.	10 %, 5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
Ba(OH) <sub>2</sub> -Lsg.	gesättigte Lösung: 1,7 g in 50 mL H <sub>2</sub> O ! frisch herstellen!
CoCl <sub>2</sub> -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
Dimethylglyoxim-, Diacetyldioxim-Lsg., DAD)	0,1 %, 50 mg in 50 mL Ethanol 99%
FeCl <sub>3</sub> -Lsg.	2 %, 1 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
FeSO <sub>4</sub> -Lsg.	6 %, 3 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lsg.	3 % aus 30% verdünnen
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Lsg.	10 %, 5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O

$K_4[Fe(CN)_6]$ -Lsg.	8 %, 4 g in 50 mL $H_2O$
KI-Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
KSCN-Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
Lunge 1-Reagenz	1 %ige Sulfanilsäure-Lösung in 30 %iger Essigsäure
Lunge 2-Reagenz	0,3 %ige $\alpha$ -Naphthylamin-Lösung in 30 %iger Essigsäure
Magneson II-Lsg.	1 %, 0,5 g in 50 mL $H_2O$
Morin-Lsg.	0,1 %, 0,1 g in 100 mL Ethanol
$NaS_2O_3$ -Lsg.	gesättigt > 70 %, 72 g in 100 mL $H_2O$
$NH_4$ Acetat-Lsg. oder Tartrat-Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
$MnSO_4$ -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
$NH_4Cl$ -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
$(NH_4)_2CO_3$ -Lsg.	gesättigt, > 22 %, 25 g in 100 mL $H_2O$
$(NH_4)_2S$ -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
$NH_4SCN$ -Lsg.	5 %, 2,5 g in 50 mL $H_2O$
$(NH_4)_2S_x$ -Lsg.	3,5 %, 100 mL $NH_3$ -Lsg + 3,2 g Schwefel lösen (falls nötig leicht erwärmen), $H_2S$ für 10 min einleiten, filtrieren falls Reste von ungelöstem Schwefel
Oxin-Lsg.	0,5 %, 0,5 g in 100 mL EtOH 60%
Pb(II)acetat-Lsg.	2,5 %, 1250 mg in 50 mL $H_2O$

Titangelb-Lsg.	1 %, 0,5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O
ZrOCl <sub>2</sub> -Lsg. oder ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lsg.	1 %, 0,5 g in 50 mL H <sub>2</sub> O ! frisch herstellen!

## Säuren und Basen

Herstellung in 250 mL Glasflaschen mit Schliff

Verdünnte Säuren	Herstellung
verd. Essigsäure 6 M,	6 M, 36 %, 35 mL konz. Essigsäure + 65 mL H <sub>2</sub> O
verd. HCl 3 M	3 M, 10,5 %, 25 mL konz. HCl + 71 mL H <sub>2</sub> O
halbkonz. HNO <sub>3</sub> 6 M	6 M, 32 %, 210 mL konz. HNO <sub>3</sub> + 290 mL H <sub>2</sub> O
verd. HNO <sub>3</sub> 3 M	3 M, 17 % 20 mL konz. HNO <sub>3</sub> + 80 mL H <sub>2</sub> O
verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 M	3 M, 25 %, 20 mL konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 78 mL H <sub>2</sub> O

Verdünnte Basen	Herstellung
verd. KOH 6 M	6 M, 34 %, 34 g in 100 mL H <sub>2</sub> O
verd. NaOH 6 M	6 M, 24 %, 24 g in 100 mL H <sub>2</sub> O
verd. NaOH 30%,	30 %, 30 g in 100 mL H <sub>2</sub> O
verd. NaOH 0,2 M	0,2 M, 0,8 g in 100 mL H <sub>2</sub> O
verd. NH <sub>3</sub> 6 M	6 M, 10 %, 45 mL konz. NH <sub>3</sub> + 60 mL H <sub>2</sub> O