

# Trennungsgang

## Einleitung

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

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

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

## Systematischer Gang einer Vollaralyse

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

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

## 1. Vorproben

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

Es existieren folgende Vorproben:

1. [Flammenfärbung](#)
2. [Phosphorsalz- oder Boraxperle](#)
3. [Erhitzen mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>](#)
4. [Erhitzen mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>](#)
5. [Oxidationsschmelze \(, \)](#)
6. [Marsh'sche Probe \(, \)](#)
7. [Leuchtprobe \(\)](#)
8. [Ätzprobe \(\)](#)
9. [Wassertropfenprobe \(, \)](#)

# 1.1 Flammenfärbungen verschiedener Elemente

## Durchführung

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

Die [Flammenfärbung](#) kann folgende Elemente anzeigen:

Tab.1

### Flammenfärbungen

#### Element Flammenfarbe Charakteristische Linie in

gelb	589 (gelb)
violett	768 (rot), 404 (violett)
ziegelrot	622 (rot), 553 (grün)
rot	mehrere rote Linien
rot	670 (rot)
grün	524, 513 (grün)
grün	
grün	535 (grün)
, ,	fahlblau

# 1.2. Phosphorsalz- oder Boraxperle

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

## Durchführung

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

### Phosphorsalzperle

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

## 1.3. Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure

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

Tab.1

Vorprobe mit verdünnter Schwefelsäure

### Freigesetztes GasNachweis durch Quelle des Gases

(Gärröhrchen)  
braun, Geruch  
Geruch, -Papier  
Geruch ,

## 1.4. Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure

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

Tab.1

Vorprobe mit konzentrierter Schwefelsäure

### Freigesetztes GasFarbeQuelle des Gases

braun  
braun  
violett

## 1.5.Nachweis von Chrom (Oxidationsschmelze)

### Nachweis von Chrom

#### Vorkommen im Trennungsgang

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

#### Nachweis durch Oxidationsschmelze

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

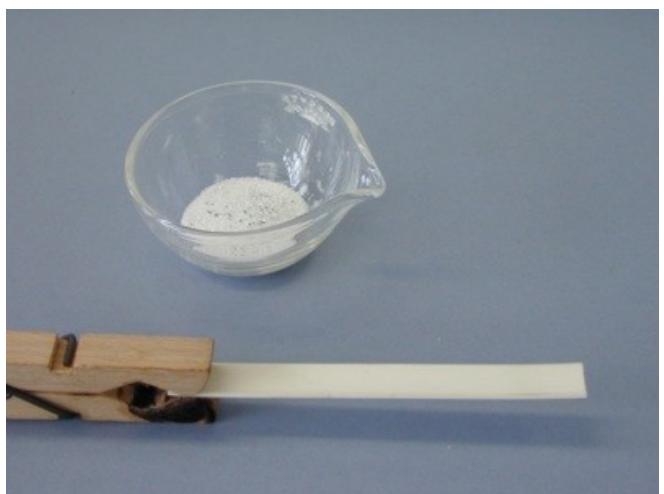
3-5 der Probe werden mit der 5-10fachen Menge eines Gemisches aus Natriumcarbonat und Kaliumnitrat vermengt und am heißesten Punkt einer entleuchteten Bunsenbrennerflamme so lange erwärmt, bis die Schmelze nicht mehr gast. Nach dem Erkalten ist der Schmelzkuchen bei Anwesenheit von Chrom in der Analyse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

## Hinweis

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



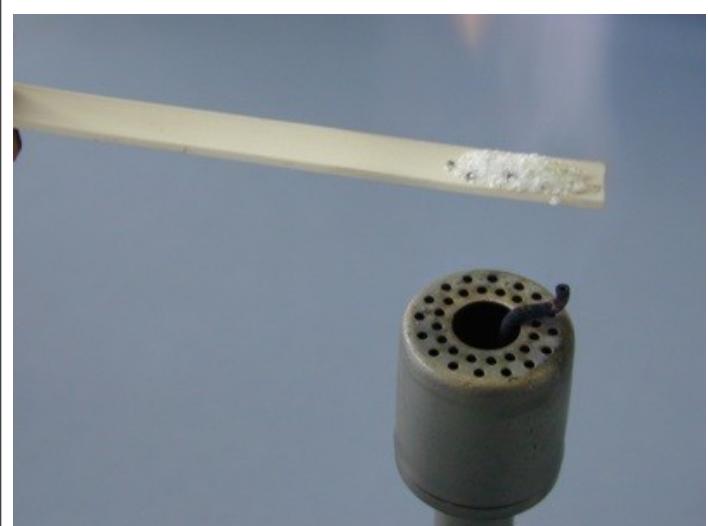
1. Vorbereitung



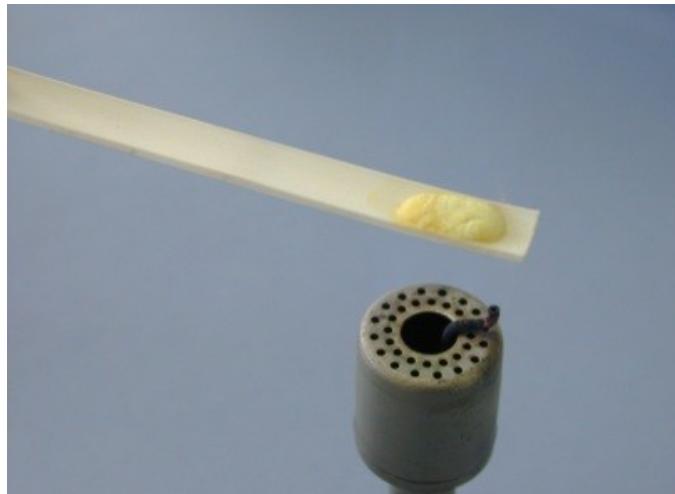
2. 3-5 der Analysenprobe werden mit dem zehnfachen Überschuss einer 1:1 Mischung aus KNO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermischt.



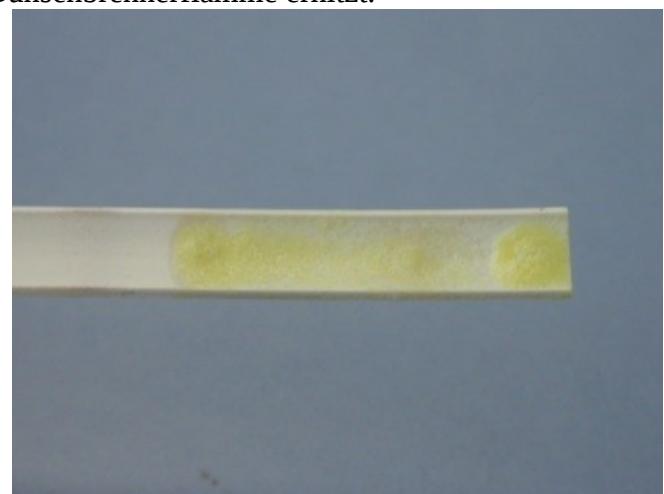
3. Das Gemisch wird auf eine Magnesiarinne gegeben



4. Die Magnesiarinne wird über der entleuchteten Bunsenbrennerflamme erhitzt.

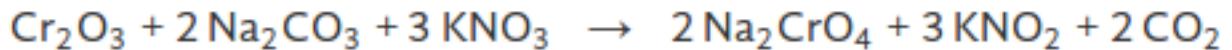


5. Die Schmelze wird so lange gegläut, bis sie nicht mehr gast.



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

Auch schwerlösliche Chromverbindungen wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  können durch die Oxidationsschmelze aufgeschlossen werden.

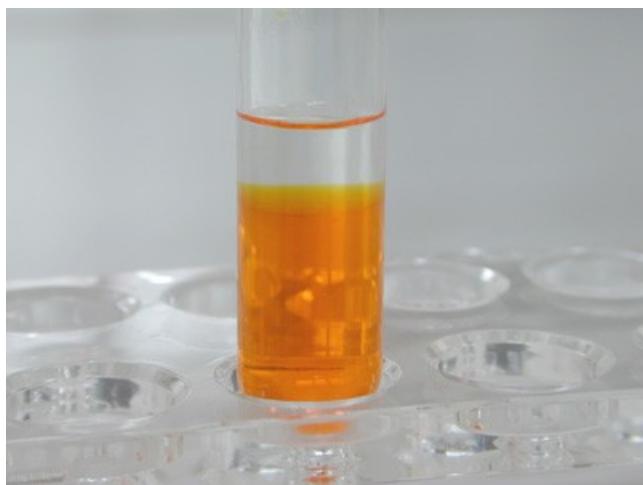


### Nachweis als blaues Oxo-diperoxochromat(VI)

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



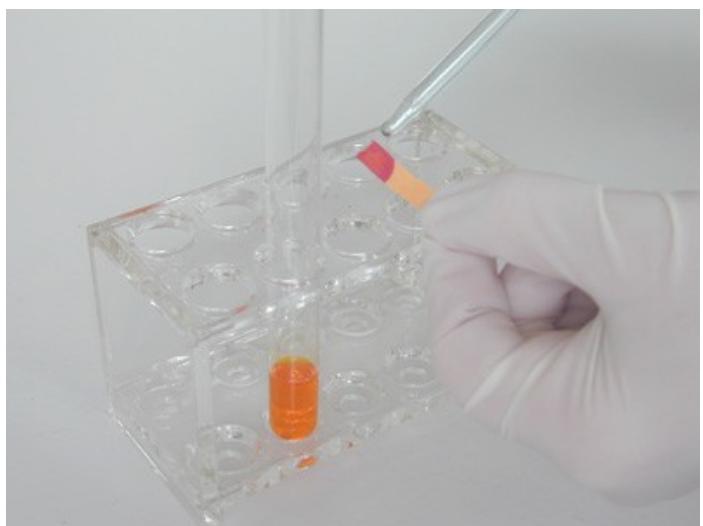
1. Vorbereitung



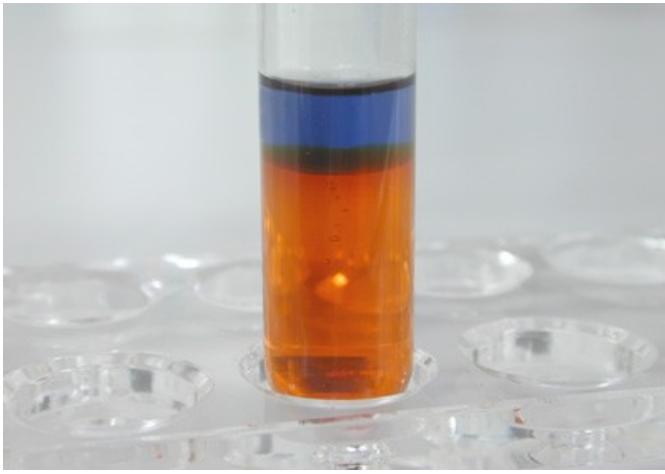
3. Die kalte Lösung überschichtet man mit etwa 1 Diethylether.



2. Die Analysenlösung wird mit Salpetersäure angesäuert.



4. Nach Zugabe von wenigen Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung wird geschüttelt.



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

Der Nachweis ist spezifisch für Chrom(VI).



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



## 1.6. Nachweis von Arsen

### Nachweis von Arsen

#### Vorkommen im Trennungsgang

Im Trennungsgang fällt Arsen mit den Elementen der [Schwefelwasserstoff-Gruppe](#) aus stark saurer Lösung als gelbes  $\text{As}_2\text{S}_3$  bzw.  $\text{As}_2\text{S}_5$  aus. Die Sulfide werden durch gelbes Ammoniumpolysulfid unter Bildung von Thioarsenat gelöst. Alternativ kann anstelle des Ammoniumpolysulfids auch eine Lösung von LiOH und  $\text{KNO}_3$  verwendet werden. Durch Zugabe von konzentrierter HCl zur Ammoniumpolysulfidlösung fällt  $\text{As}_2\text{S}_5$  wieder aus.

#### Nachweis von Arsen mit der Marsch'schen Probe

Der Arsennachweis mit der Marsch'schen Probe ist sehr empfindlich und kann direkt mit der Analysenprobe oder dem gelben  $\text{As}_2\text{S}_3$  /  $\text{As}_2\text{S}_5$  aus dem Trennungsgang durchgeführt werden.

#### Warnung

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

In ein Reagenzglas mit Zinkgranalien und etwas Kupfersulfat wird die Analysensubstanz und etwa 3-4 verdünnte Schwefelsäure gegeben. Nachdem eine lebhafte Gasentwicklung eingesetzt hat, wird das

Reagenzglas mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den eine Pipettenspitze aus schwerschmelzbarem Glas geführt ist. Nach einigen Sekunden, in denen der gebildete Wasserstoff die im Reagenzglas vorhandene Luft vollständig verdrängt hat, wird das an der Pipettenspitze austretende Gasgemisch aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff am Bunsenbrenner entzündet. Wenn Arsenwasserstoff vorhanden ist, brennt an der Pipettenspitze eine fahlblaue Flamme, die von einer gelben Natriumflamme (aus dem Glas) überdeckt sein kann. Führt man die Flamme nah an eine kalte Porzellanoberfläche, schlägt sich bei Anwesenheit von Arsen in der Analyse ein dunkelbrauner bis schwarzer Belag aus Arsen nieder. Nur wenn sich der Belag *sofort* in einer ammoniakalischen  $H_2O_2$ -Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.

#### Warnung

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



1. Vorbereitung



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

2. In ein Reagenzglas gibt man eine Zinkgranalie.



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



5. Es setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein.



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



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



9. Wenn sich der Belag sofort in einer ammoniakalischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.



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



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

Bei der Reaktion von Schwefelsäure mit Zink entsteht Wasserstoff, der zum Zeitpunkt der Reaktion ("in statu nascendi" - naszierender Wasserstoff) in elementarer Form vorliegt. Dieser naszierende Wasserstoff ist ein besonders starkes Reduktionsmittel, das Arsen in jeder beliebigen Oxidationsstufe oder Verbindung zu Arsenwasserstoff,  $\text{AsH}_3$ , reduziert.



Arsenwasserstoff zersetzt sich bei hohen Temperaturen in seine Elemente. Dies kann beim Durchleiten von  $\text{AsH}_3$  durch ein heißes Glasrohr erfolgen, dann scheidet sich ein Arsenspiegel im Glasrohr ab, oder beim Verbrennen des Wasserstoffs an der Pipettenspitze, wie im Film ([Abb. 1](#)) gezeigt, dann erhält man einen Arsenniederschlag an einer kalten Porzellanoberfläche.



Hinweis

Da Antimon ein ganz ähnliches Verhalten zeigt und so den Nachweis stören kann, wird der schwarze Niederschlag mit einer ammoniakalischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung behandelt. Nur wenn sich der Belag *sofort* in einer ammoniakalischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung löst, handelt es sich um Arsen, Antimon löst sich erst nach einiger Zeit.

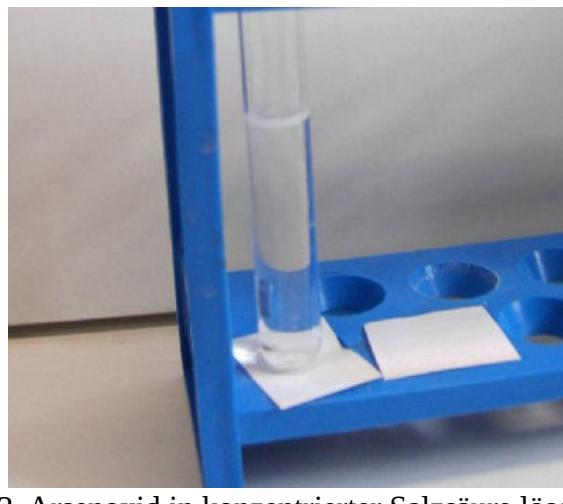


### Bettendorf'sche Probe

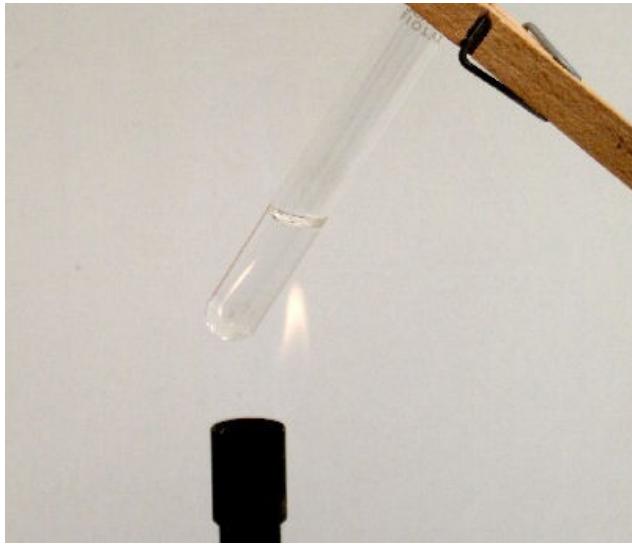
Arsen wird durch Zinn(II)-Lösung unabhängig von seiner Oxidationsstufe in stark salzsaurer Lösung zu elementarem Arsen reduziert. Die Substanz wird dabei mit 38%-iger HCl und SnCl<sub>2</sub> im Reagenzglas für mehrere Minuten erhitzt. (Achtung! Es treten sehr leicht Siedeverzüge auf!) Das Arsen fällt braunschwarz aus der Lösung aus.



1. Vorbereitung



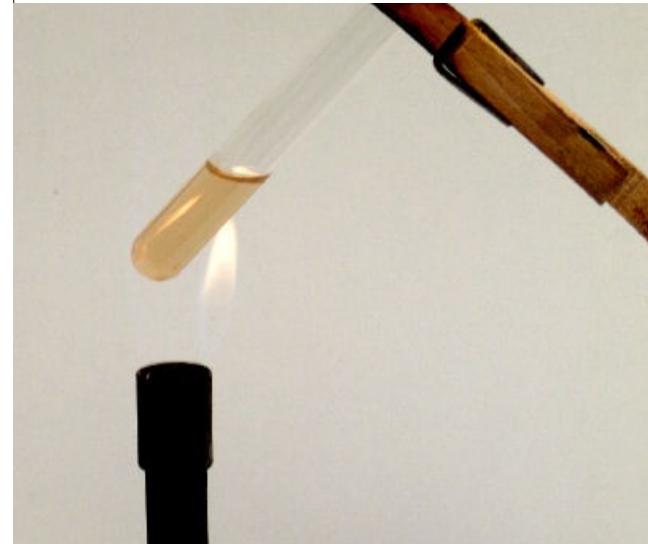
2. Arsenoxid in konzentrierter Salzsäure lösen und mit 2 Tropfen Zinn(II)-chlorid-Lösung versetzen. Die Lösung ist klar.



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



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



4. Die Lösung wird erst bräunlich,...



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



### Hinweis

**Antimon gibt diese Reaktion nicht.**

# Nachweis von Zinn

## Nachweis von Zinn

### Vorkommen im Trennungsgang

Zinn wird mit Schwefelwasserstoff als braunes SnS oder gelbes SnS<sub>2</sub> gefällt. Beim Digerieren der H<sub>2</sub>S-Fällung mit gelbem Ammoniumpolysulfid lösen sich As, Sn und Sb wieder auf. Alternativ kann zum Auflösen auch eine /-Lösung verwendet werden. Der ungelöste Rückstand wird abgetrennt und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon erneut ausfallen. Werden die so erhaltenen Sulfide mit konzentrierter Salzsäure behandelt, gehen Zinn und Antimon als Hexachlorokomplexe in Lösung und können von dem ungelösten Arsensulfid abgetrennt werden.

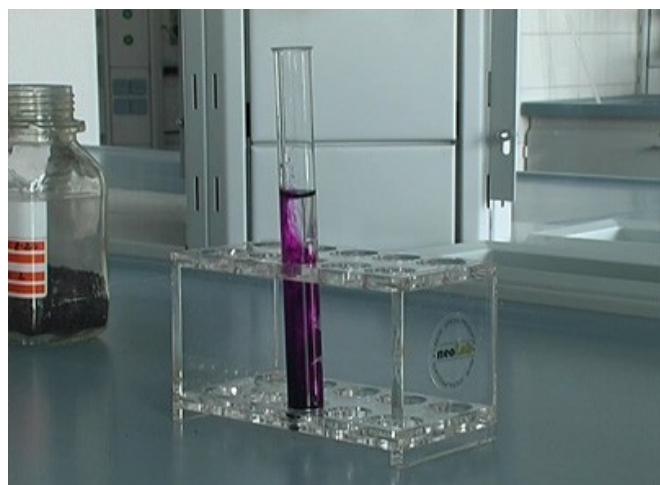
### Nachweis von Zinn mit der Leuchtprobe

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

Die salzaure Lösung einer Zinn-Verbindung zeigt eine blaue Fluoreszenz, wenn ein mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas zuerst in die zinnhaltige Lösung getaucht und dann in eine Bunsenbrennerflamme gehalten wird. Schwerlösliche Zinn(IV)-Verbindungen wie SnO<sub>2</sub> werden zuvor durch Reduktion mit metallischem Zink in salzaurer Lösung in Sn(II) überführt.



1. Vorbereitung



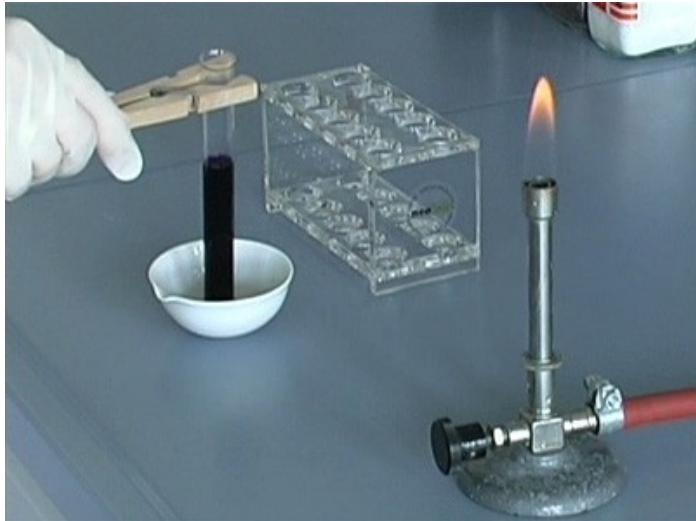
2. Ein Reagenzglas wird mit Wasser gefüllt und KMnO<sub>4</sub> als Kontrastmittel hinzugefügt.



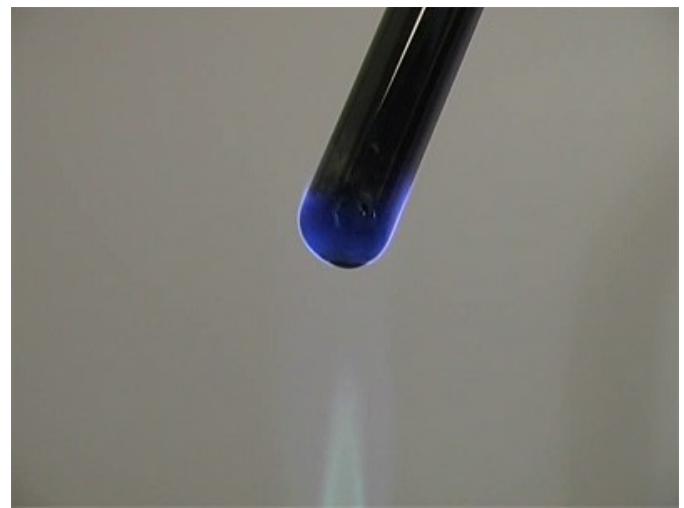
3. Man gebe die auf Zinn zu prüfende Analysensubstanz in eine Porzellanschale.



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



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



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

### Hinweis

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

**Bei Anwesenheit eines Überschusses Arsen kann dieser Nachweis versagen.**

### Reduktion mit Eisen (Eisennägel)

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

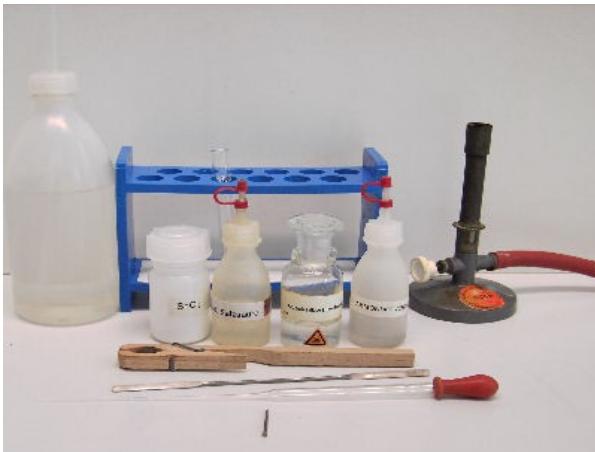


Das entstandene Sn(II) kann dann mit Quecksilber(II)-chloridlösung nachgewiesen werden. Dabei reduzieren die Zinn-Ionen die Quecksilber-Ionen zu Hg(I), welche dann als Trübung von Hg(I)-chlorid weiß ausfallen. Bei höheren Konzentrationen bildet sich ein schillernder weißer Niederschlag.



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

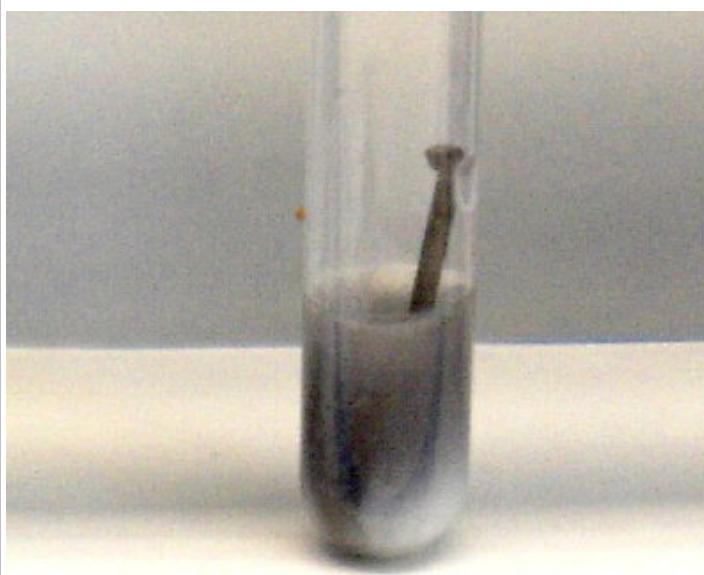




1. Vorbereitung

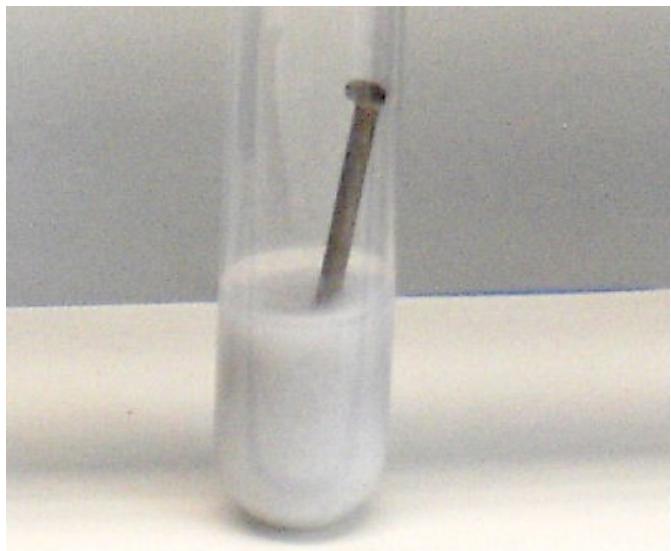


3. Man erhitzt die Lösung mit dem Nagel über dem Bunsenbrenner.



5. Bei Zugabe von Ammoniak wird der Niederschlag schwarz.

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



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

### Hinweis

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

# 1.7. Nachweis von Fluorid

## Kriechprobe

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



1. Vorbereitung



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



3. Zugabe der festen Analysenprobe zur Schwefelsäure.



4. Die Mischung wird gelinde erwärmt.



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

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



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

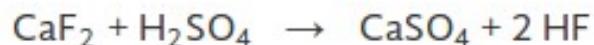
### Hinweis

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

### Ätzprobe ( $\text{F}^-$ )

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

#### (I) Entstehung von Fluorwasserstoff:



#### (II) Ätzvorgang:



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

### Warnung

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

### Hinweis

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

### Bleitiegelprobe (Wassertropfenprobe) ( $\text{F}^-$ ; $\text{SiO}_2$ )

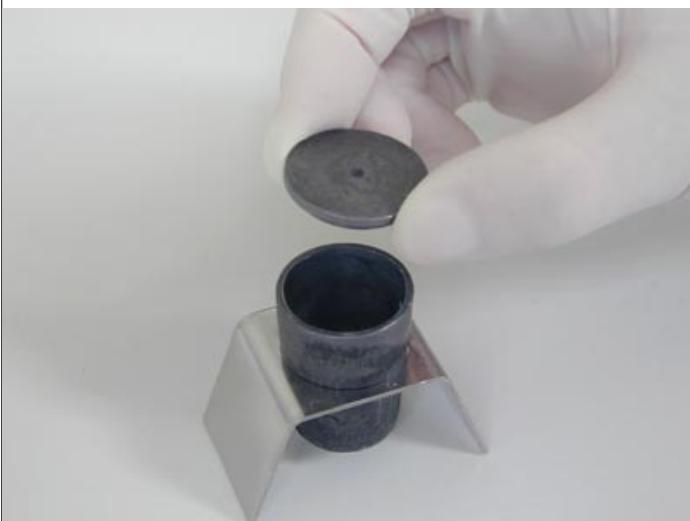
Die feste Analysenprobe (ca. 50-100 ) wird mit der dreifachen Menge geglühter Kieselsäure, , vermischt und in einem Bleitiegel mit 1-2 konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Tiegel wird mit einem Deckel verschlossen, der in der Mitte ein ca. 1 großes Loch besitzt. Dieses Loch wird mit schwarzem,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



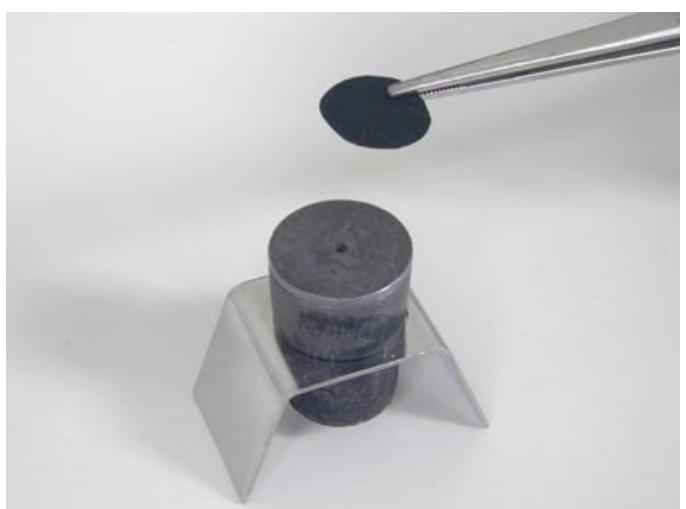
1. Vorbereitung



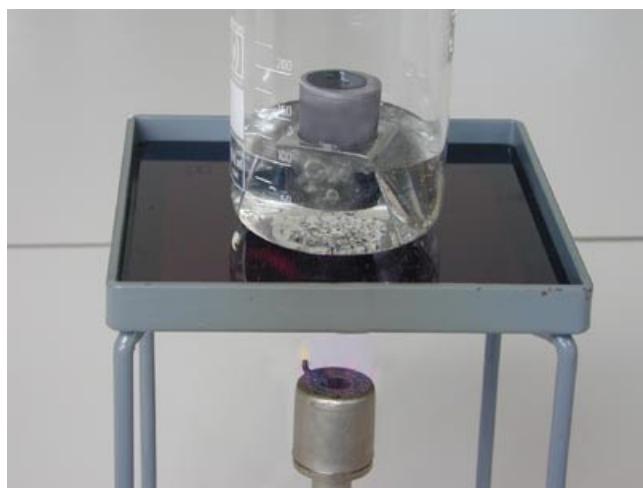
2. Die Analysenprobe und 1 - 2 ml konz. Schwefelsäure werden in den Bleitiegel gegeben.



3. Der Bleitiegel wird mit einem durchbohrten Bleideckel verschlossen.



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



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

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



#### Hinweis

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

#### Entfärbung von Eisenrhodanid

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

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

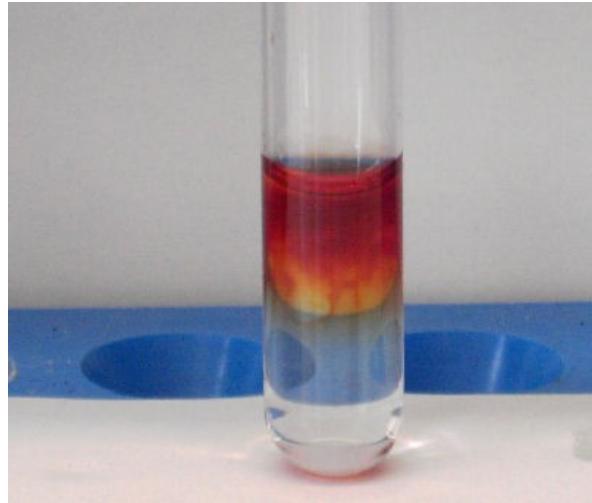




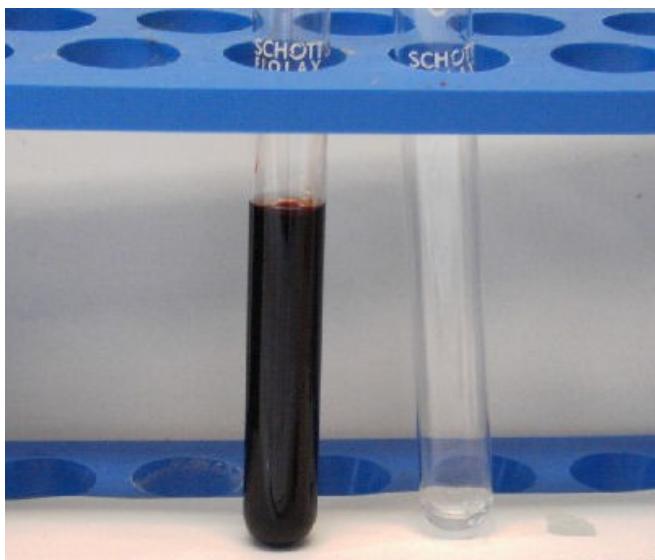
1. Vorbereitung



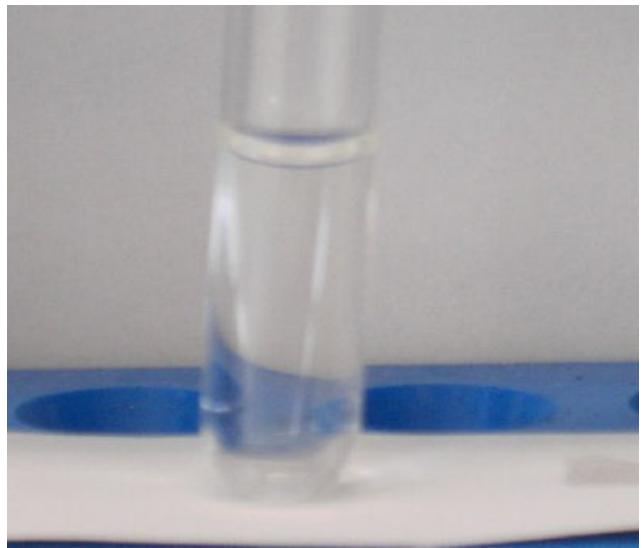
3. Man gibt einige Tropfen der roten Lösung in ein neues Reagenzglas und verdünnt mit Wasser.



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



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



5. Nach dem Schütteln ist die gesamte Lösung farblos.

#### Hinweis

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

#### Aufgabensammlung zu Fluorid

Arbeitsauftrag

## **Warum kann die Bleitiegelprobe nicht in einem Porzellantiegel durchgeführt werden?**

### **Lösung:**

Das im Porzellen enthaltene Siliciumdioxid würde mit dem aus der Analysenprobe gebildeten HF zu  $\text{SiF}_4$  reagieren, der Tiegel würde zerstört werden.

## **Trennungsgang 2**

### **2 Nachweis störender Anionen**

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

Tab.1

Störende Anionen und Möglichkeiten der Entfernung dieser Ionen

<b>Störendes Anion</b>	<b>Nachweis durch</b>	<b>Entfernung des Anions</b>
<u><math>\text{SiO}_3^{2-}</math></u>	Wassertropfenprobe	2x Abrauchen mit konz. $\Rightarrow$ fällt aus, abfiltrieren
<u>Borat</u>	Methylester $\Rightarrow$ Flammenfärbung	Abrauchen mit + konz. $\Rightarrow$ ist flüchtig
<u><math>\text{F}^-</math></u>	Ätzprobe	Abrauchen mit konz. $\Rightarrow$ entstehendes ist flüchtig
<u><math>\text{PO}_4^{3-}</math></u>	Zugabe von $\Rightarrow$ Fällung als Zirconiumphosphat	Abtrennung in der <u>Urotropin-Gruppe</u> durch Zusatz von , Fällung als

## **Trennungsgang 3**

### **3. Nachweise aus der Urssubstanz**

Einige Ionen sind nur aus der Urssubstanz nachweisbar. Hierzu gehören  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und Acetat. Diese Nachweise sollten möglichst schnell erfolgen, da es sich bei diesen Ionen um so genannte "flüchtige" Ionen

handelt. Dies bedeutet, dass sie recht leicht aus der Analysensubstanz entweichen können und eventuell dann nicht mehr nachweisbar sind. Ferner sollten  $S^{2-}$  und  $Fe^{3+}$  ebenfalls aus der Urssubstanz nachgewiesen werden.

Tab.1

Ionennachweise aus der Urssubstanz

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

### 3.1.Nachweis von Ammonium

#### Nachweis von in der Mikrogaskammer

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



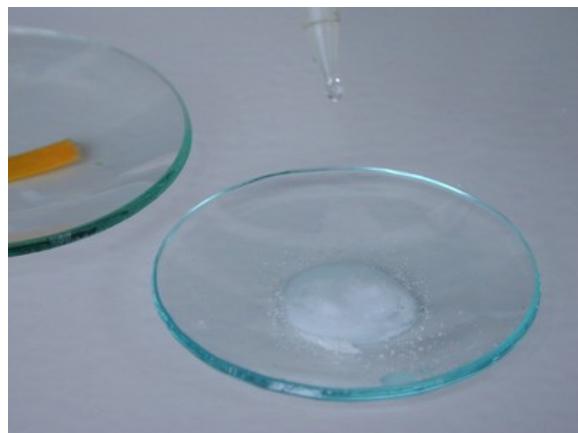
1. Vorbereitung



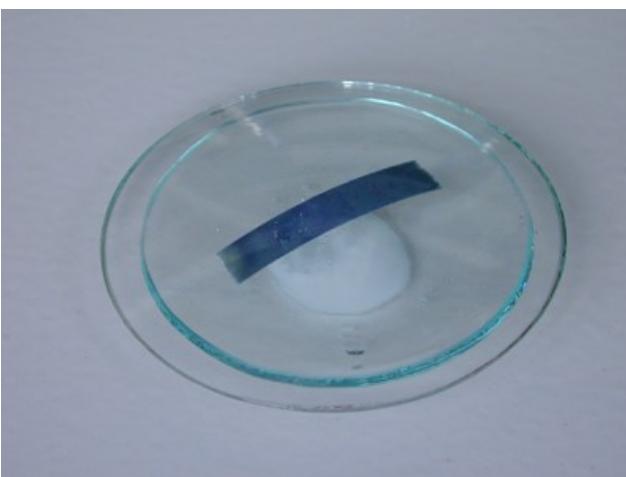
3. Auf ein zweites Uhrglas wird ein Streifen feuchtes Universalindikatorpapier gelegt.



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



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



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

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



### 3.2. Nachweis von Carbonat und Hydrogencarbonat

#### Fällung als Bariumcarbonat

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



1. Vorbereitung



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



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



4. Das Reagenzglas wird sofort mit dem Gärröhrchen verschlossen.



5. Die Mischung wird gelinde erwärmt.



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

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



Beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  durch die alkalische Bariumhydroxidlösung löst es sich wieder auf und weißes fällt aus.



Unter den angegebenen Bedingungen ist die Fällung von  $\text{BaCO}_3$  ein sicherer Nachweis auf Carbonat.

#### Hinweis

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

### 3.3 Nachweis von Acetat

#### Riechprobe

Wegen seiner geringen Empfindlichkeit wird der Acetattnachweis mit mindestens 200 der festen Analysensubstanz durchgeführt. Beim Verreiben der Analysenprobe mit der drei- bis fünffachen Menge an  $\text{KHSO}_4$  riecht die verriebene Masse nach Essigsäure.



1. Vorbereitung



2. Die Analysenprobe wird in den Mörser gegeben.



3. Die vierfache Menge Kaliumhydrogensulfat wird hinzugefügt.



4. Mit dem Pistill wird die Mischung verrieben.

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

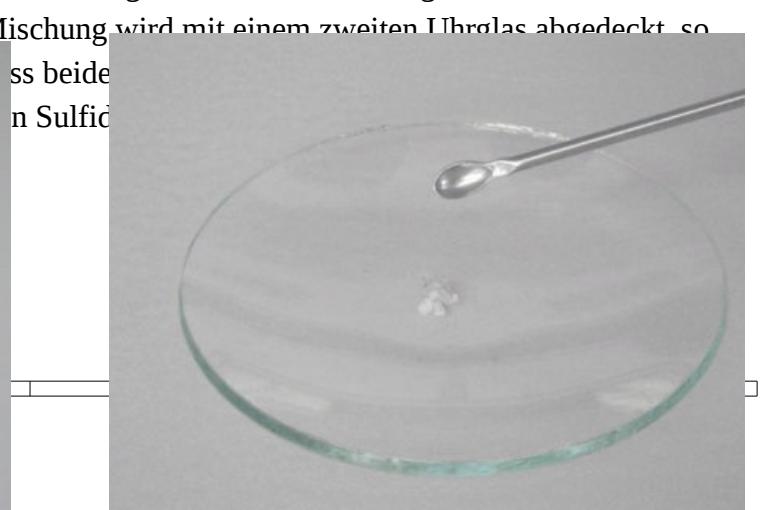
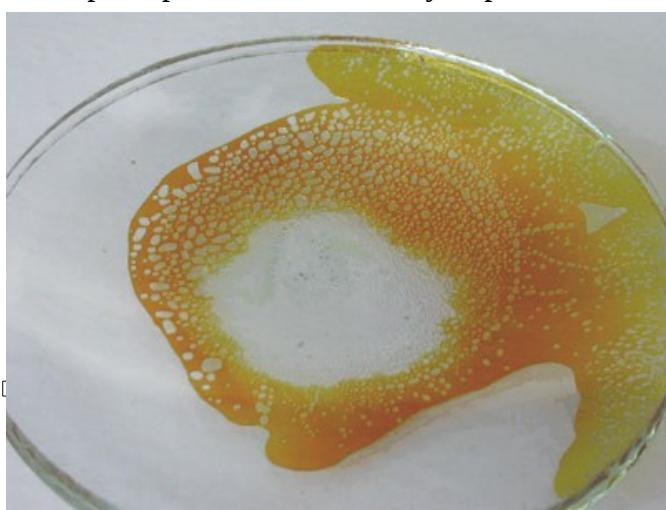


### 3.4. Nachweis von Sulfid

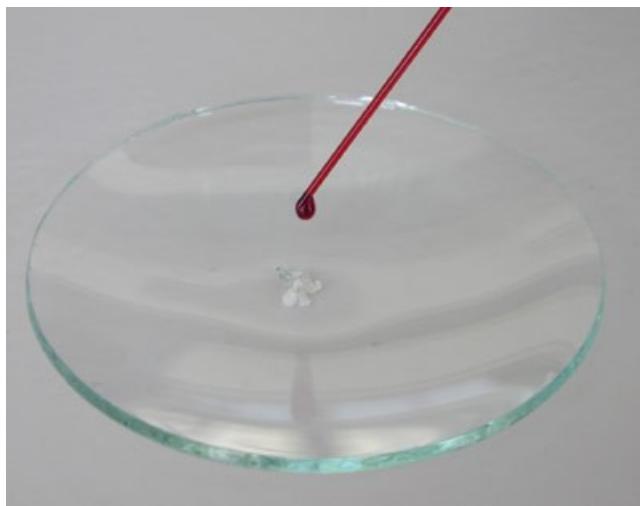
#### Iod-Azid-Probe

Eine Spatelspitze der festen Analysenprobe wird auf einem Uhrglas mit Iod-Azidlösung beträufelt. Die

Mischung wird mit einem zweiten Uhrglas abgedeckt, so dass beide Uhrgläser zusammen eine weiße Farbe annehmen. Wenn Sulfid

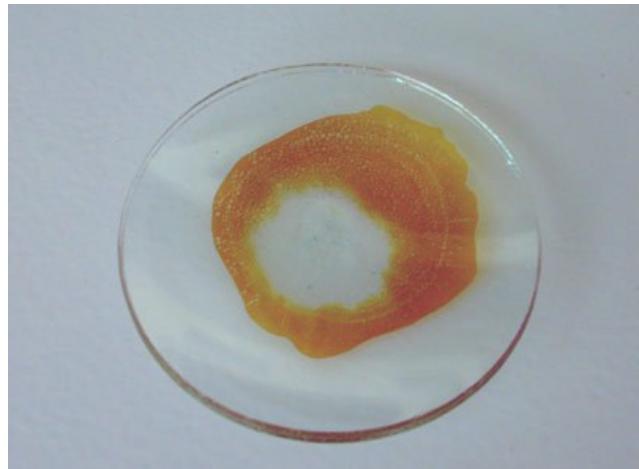


### 1. Vorbereitung



3. Die Probe wird mit Iod-Azidlösung beträufelt.

Die Analysenprobe wird auf ein Uhrglas gegeben.



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

5. ei Anwesenheit von Sulfid bilden sich Gasblasen

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



### Hinweis

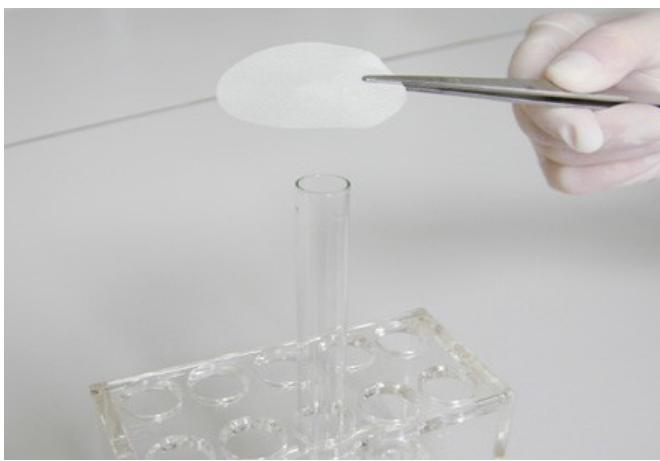
Dieser Nachweis ist außergewöhnlich empfindlich und kann mit geringsten Substanzmengen durchgeführt werden. Thiosulfat, , und Thiocyanat (Rhodanid), , geben dieselbe Reaktion.

### Bildung von schwarzem Bleisulfid

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



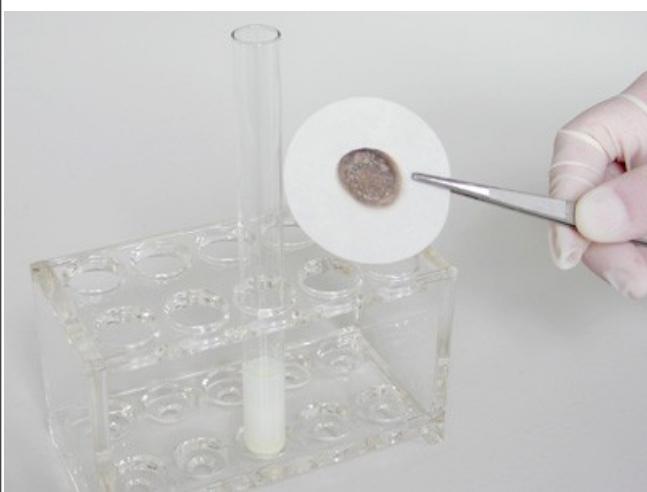
### 1. Vorbereitung



3. Das Reagenzglas wird mit einem bleiacetathaltigen Filterpapier abgedeckt.



. Die Analysenprobe wird mit halbkonz. Salzsäure versetzt.



4. Bei Anwesenheit von Sulfid bildet sich schwarzes PbS.

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



Hinweis

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

### Aufgabensammlung zu Sulfid

#### Arbeitsauftrag 1

Wie kann man im Labor auf einfache Weise K<sub>2</sub>S herstellen?

#### Arbeitsauftrag 2

Die niedrigste Konzentration, bei der ein Geruch wahrgenommen wird, bezeichnet man als Geruchsschwelle (in , mg·m<sup>-3</sup> oder mL·m<sup>-3</sup>). Der Geruch von gasförmigem HCN wird von der menschlichen Nase ab einer

Konzentration von  $0,2 - 5,1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$  registriert. Man beachte, dass einige Menschen den charakteristischen Bittermandelgeruch erst bei der 25-fachen Konzentration wahrnehmen als andere!. Die Geruchsschwelle für gasförmiges  $\text{H}_2\text{S}$  in der Atemluft liegt bei  $0,04 - 0,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ein typisches Labor hat etwa 250 Rauminhalt; die Konzentration, bei der beide Verbindungen tödlich sind, ist ungefähr gleich groß (letale Dosis für HCN: 0,7 pro Körpergewicht und für  $\text{H}_2\text{S}$ : 0,5 pro Körpergewicht). Erläutern Sie, warum der Umgang mit HCN in normalen Labors vermieden wird, hingegen der Umgang mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas selbst für Anfänger durchaus verantwortbar ist! Gehen Sie von der Annahme aus, dass alle Menschen eine besonders hohe Geruchsschwelle haben; 1 mol Gas füllt 22,4 .

### **Arbeitsauftrag 3**

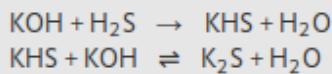
Wieviel mL 0,1M  $\text{AgNO}_3$  -Lösung muss man hinzufügen, um 1g  $\text{MnS}$  wieder aufzulösen?

$$(\text{p}K_{\text{L}} (\text{MnS}) = 15; \text{p}K_{\text{L}} (\text{Ag}_2\text{S}) = 49).$$

### **Lösungen 1:**

Wie kann man im Labor auf einfache Weise  $\text{K}_2\text{S}$  herstellen?

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



### **Lösungen 2:**

Rauminhalt des Labors: 250 m³. Geruchsschwellen HCN:  $5,1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ :  $0,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Der Geruch von HCN wird bei 1275 m³ als entsprechend ca. 1,5 g wahrgenommen, der Geruch von  $\text{H}_2\text{S}$  wird in einem Raum gleicher Größe schon bei 0,0375 registriert. Da der Geruch von  $\text{H}_2\text{S}$  sehr unangenehm ist, ist der Aufenthalt in einem Labor schon lange vor dem Erreichen der letalen Dosis unerträglich.

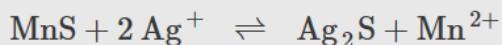
**⚠ Beachten Sie in diesem Zusammenhang, dass trotzdem eine Gefahr beim Umgang mit  $\text{H}_2\text{S}$  besteht, weil der menschliche Geruchssinn mit der Zeit durch  $\text{H}_2\text{S}$  abgestumpft wird.**

### **Lösungen 3**

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

Da ohne Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  gilt:

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



1 g  $\text{MnS}$  (Molmasse =  $87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) entsprechen  $0,0115 \text{ mol}$ . 0,023 mol  $\text{AgNO}_3$  (Molmasse =  $170 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) entsprechen 3,91 g. 1 mL 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  -Lösung enthält 0,017 g  $\text{AgNO}_3$ .

Man benötigt folglich 230 mL 0,1 M Silbernitratlösung, um 1 g Mangansulfid aufzulösen.

## Nachweis von Fe<sup>3+</sup>

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

### Trennungsgang 4

#### 4. Nachweis der Anionen im Sodaauszug

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

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

Tab.1

Ionennachweise aus dem Sodaauszug

Anion	Nachweis durch
<u>Cl<sup>-</sup></u>	• Fällung als
<u>Br<sup>-</sup></u>	• Fällung als • Oxidation zu elementarem Brom
<u>I<sup>-</sup></u>	• Fällung als • Oxidation zu elementarem Iod
<u>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></u>	• Fällung als
<u>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></u>	• Fällung als Ammoniumphosphatomolybdat • Fällung als Zirconiumphosphat
<u>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></u>	Reduktion zu Nitrit, dann • Nachweis mit Lunges Reagenz • Ringprobe
<u>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></u>	• Nachweis mit Lunges Reagenz • Ringprobe

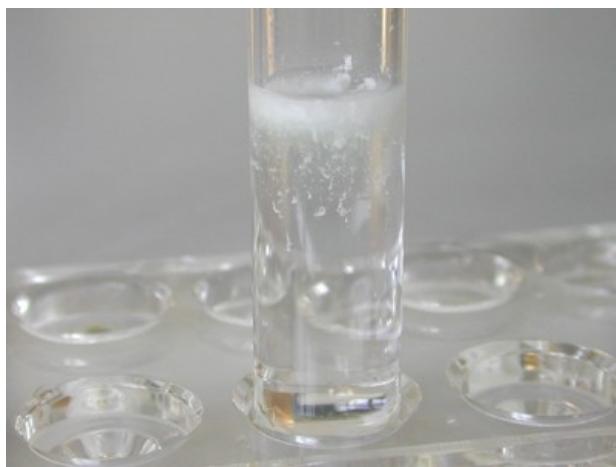
#### 4.1. Nachweis von Chlorid

##### Fällung als Silberchlorid

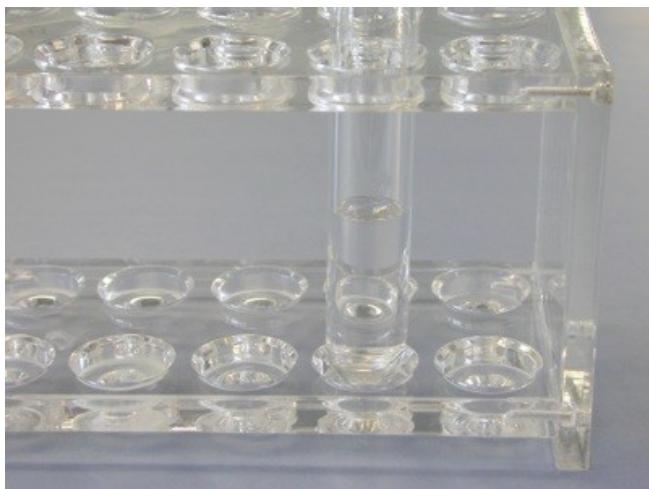
Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Chlorid bildet sich ein weißer, käsiger Niederschlag, der sich nach Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser in 2 N -Lösung löst. Nach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



### 1. Vorbereitung

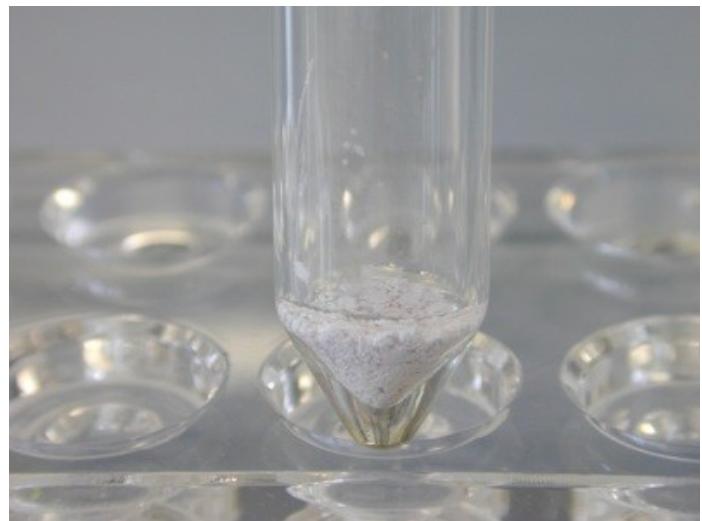


3. Tropfenweise Zugabe von Silbernitrat-Lösung bis kein weißer Niederschlag mehr entsteht.

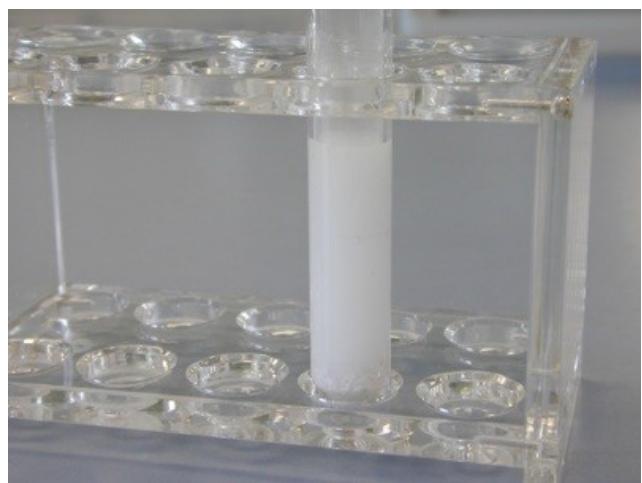


5. Zugabe von Ammoniumcarbonat-Lösung.

### 2. Der Sodaauszug wird mit Salpetersäure angesäuert.

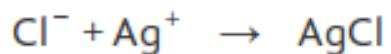


4. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen.



6. Nach Ansäuern der Ammoniumcarbonat-Lösung fällt weißes Silberchlorid wieder aus.

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



### Hinweis

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

# Aufgabensammlung zu Chlorid

## ARBEITSAUFTRAG

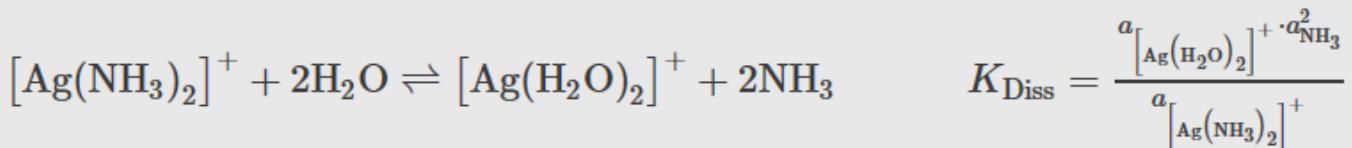
Gegeben sind die Dissoziationskonstanten einiger Silberkomplexe. Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen und das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation der Komplexe.

Tab.1 |

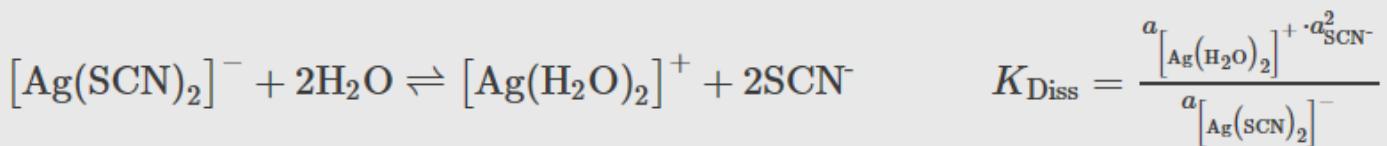
Silberkomplex	p K <sub>Diss.</sub>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	7,1
[Ag(SCN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	7,9
[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	13,6

## Lösung:

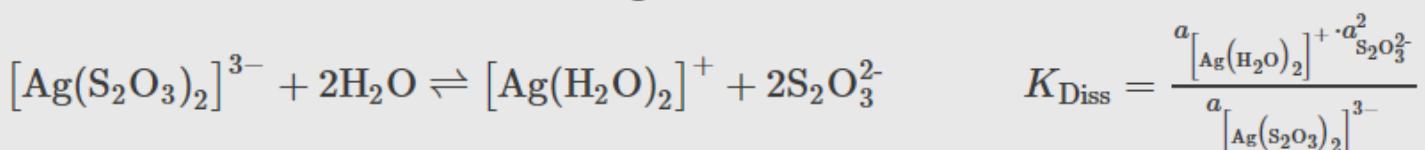
Der Silberdiamminkomplex [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dissoziiert wie folgt:



Der Dirhodanoargentat-Komplex [Ag(SCN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dissoziiert wie folgt:



Der Dithiosulfatoargentat-Komplex [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> dissoziiert wie folgt:



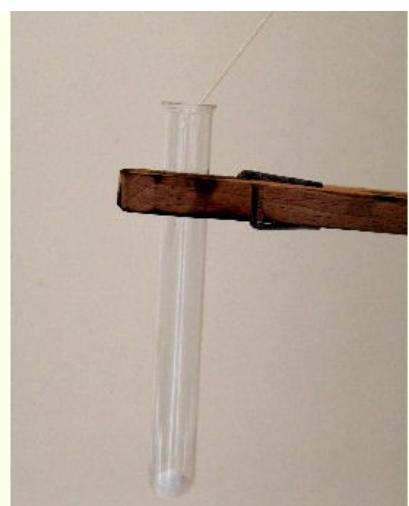
## 4.2 Nachweis von Bromid

### Vorprobe

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

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





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

1.



3. Es entstehen braune Dämpfe.

#### Warnung

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

#### Fällung von Silberbromid

Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Bromid bildet sich ein hellgelber,

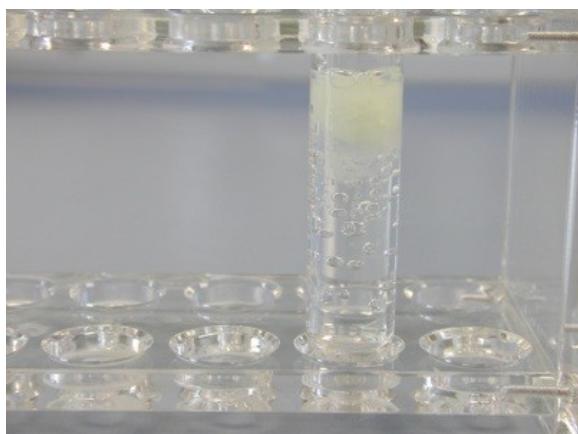
lichtempfindlicher Niederschlag, der sich nach dem Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser in konzentrierter Ammoniak-Lösung, nicht aber in verdünnter Ammoniak-Lösung oder in Ammoniumcarbonat-Lösung löst. Beim Verdünnen der Ammoniak-Lösung fällt Silberbromid wieder aus.



1. Vorbereitung



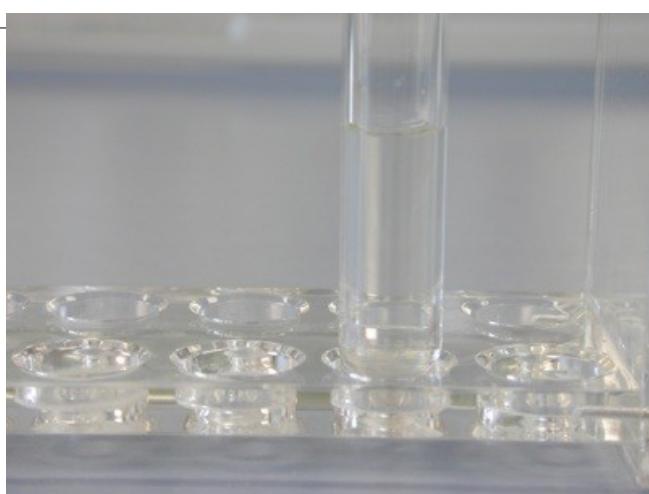
2. Die Probelösung wird mit Salpetersäure angesäuert.



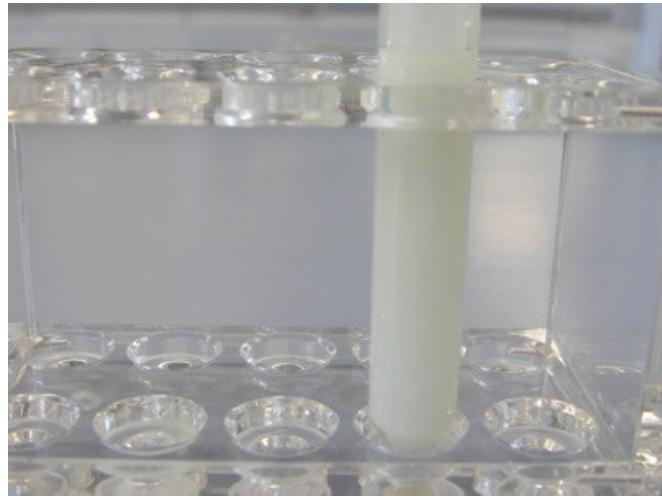
3. Tropfenweise Zugabe von Silbernitrat-Lösung bis kein hellgelber Niederschlag mehr entsteht.



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

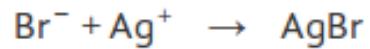


5. Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung.



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

Der hellgelbe -Niederschlag (Löslichkeitsprodukt) ist in verdünnter Salpetersäure stabil. Bei einer Ammoniakkonzentration, wie sie in konzentrierter Ammoniak-Lösung vorhanden ist, bildet sich der Silberdiamminkomplex, . Bei Verringerung der Ammoniakkonzentration durch Verdünnung mit Wasser fällt wieder aus, eventuell vorhandenes bleibt in Lösung.

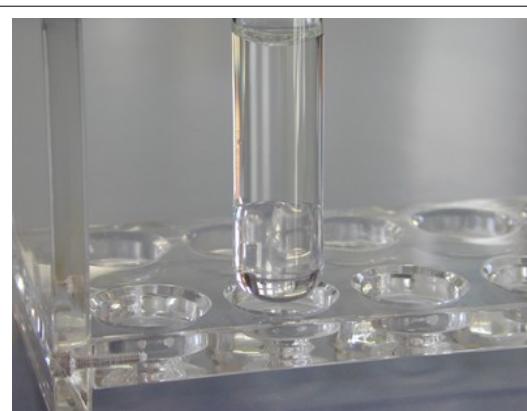


#### Hinweis

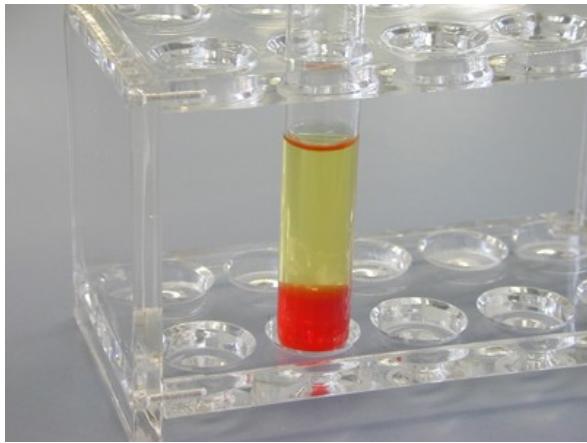
Unter den angegebenen Bedingungen fallen ebenfalls Chlorid als weißes Silberchlorid, , und Iodid als zitronengelbes Silberiodid, , aus. Silberchlorid löst sich in Ammoniumcarbonat-Lösung unter Bildung des Silberdiamminkomplexes wieder auf, Silberiodid löst sich auch in konzentrierter Ammoniak-Lösung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

## Oxidation zu elementarem Brom

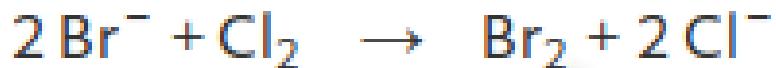
Die farblose Lösung des Sodaauszugs wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform oder Dichlormethan (ca. 1 ) unterschichtet. Nach Zugabe von einigen Tropfen Chlor-Wasser färbt sich die organische Phase braun. Eine weitere Zugabe von Chlor-Wasser bewirkt eine Aufhellung der braunen Farbe.



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

	 <p>3. Tropfenweise Zugabe von Chlor-Wasser.</p> <p>4. Das entstandene Brom färbt das Chloroform braun.</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bromid wird durch Chlor zu Brom oxidiert, das sich mit brauner Farbe in der organischen Phase löst. Eine Zugabe von überschüssigem Chlor führt zur Bildung von blassgelbem Bromchlorid, einer Interhalogen-Verbindung.



#### Hinweis

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

1. Liegen Bromid und Iodid nebeneinander vor, so fällt bei langsamer, tropfenweiser Zugabe von Chlor-Wasser aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit (stärkeres Reduktionsmittel) zuerst  $\text{I}^- \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{I}_2$   
 $\text{CHCl}_3$ : violett
2. Das Iod wird dann zu  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{HIO}_3$  weiteroxidiert:  $\text{I}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{ICl}_3 / \text{HIO}_3$   
 $\text{CHCl}_3$ : farblos
3. Anschließend wird das schwächere Reduktionsmittel Bromid zu Brom oxidiert:  $\text{Br}^- \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{Br}_2$   
 $\text{CHCl}_3$ : braun
4. Bei weiterem Zusatz von Chlor-Wasser wird auch das Brom noch weiteroxidiert:  $\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{BrCl}$   
 $\text{CHCl}_3$ : gelblich

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

## Aufgabensammlung zu Bromid

### Arbeitsauftrag 1:

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

### Arbeitsauftrag 2:

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

### Lösung 1:



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

### Lösung 2:

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

## 4.3. Nachweis von Iodid

### Vorprobe

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

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





1. Vorbereitung



2,

Festes Iodidsalz in ein trockenes Reagenzglas geben und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzen.



3. Es entstehen violette Dämpfe.

#### Warnung

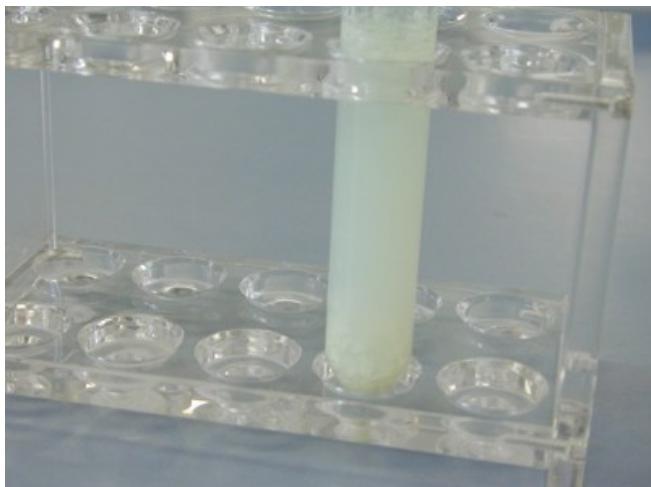
Achtung bei eventueller Anwesenheit von Chlorat, : Hierbei entsteht Chlordioxid, , welches explosionsartig zerfällt. Diese Vorprobe darf nur im Abzug durchgeführt werden.

#### Fällung als Silberiodid

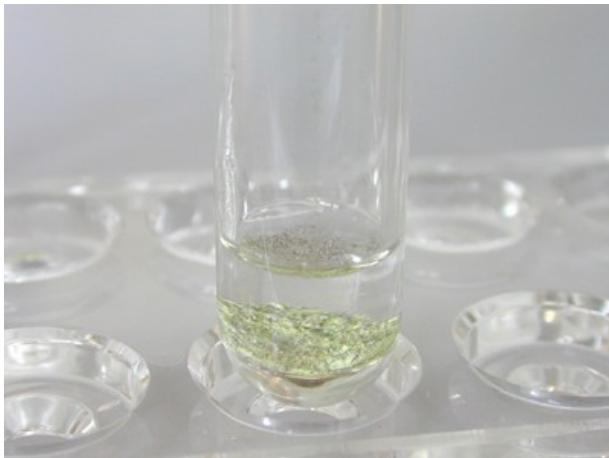
Die klare Lösung des [Sodaauszugs](#) wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Iodid bildet sich ein zitronengelber Niederschlag, der nach dem Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser in konzentrierter Ammoniak-Lösung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



## 1. Vorbereitung

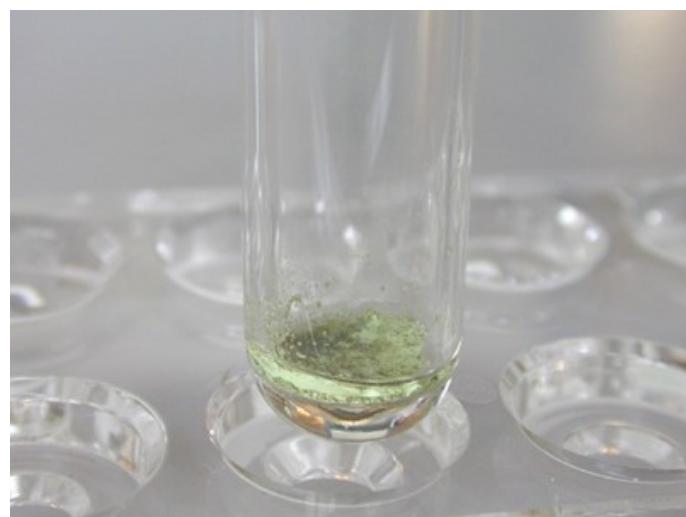


3. Tropfenweise Zugabe von Silbernitrat-Lösung bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht.

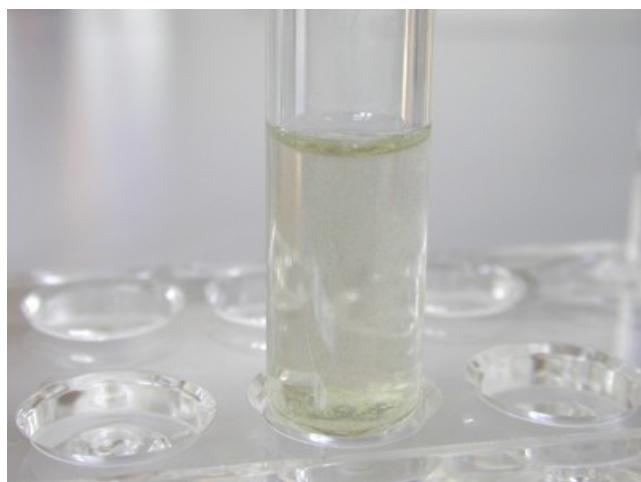


5. Zugabe von heißer, konz. Ammoniak-Lösung - keine Reaktion.

2. Die Probelösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert.

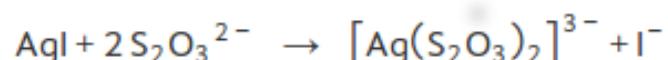
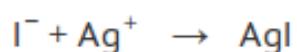


4. Der Niederschlag wird von der Lösung abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen



6. Zugabe von Thiosulfat-Lösung.

Der zitronengelbe -Niederschlag (Löslichkeitsprodukt ist in verdünnter Salpetersäure stabil und auch in konzentrierter Ammoniak-Lösung nicht löslich. Erst mit Thiosulfat bildet sich ein Silberkomplex, der stabiler ist als Silberiodid.



## Hinweis

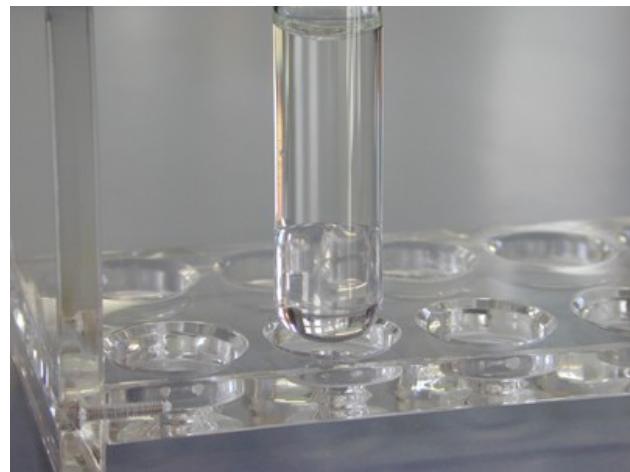
Unter den angegebenen Bedingungen fallen ebenfalls Chlorid als weißes Silberchlorid, , und Bromid als hellgelbes Silverbromid, , aus. Beide lösen sich in konzentrierter Ammoniak-Lösung unter Bildung des Silberdiamminkomplexes wieder auf.

## Oxidation zu elementarem Iod

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



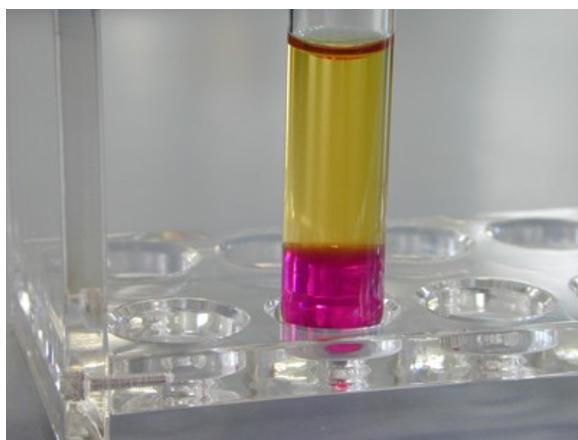
1. Vorbereitung



2. Die angesäuerte Lösung des Soda auszugs wird mit Chloroform unterschichtet.



3. Tropfenweise Zugabe von Chlorwasser.



4. Iod färbt die organische Phase violett.

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



### Jod -Uhr Film unter:

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

## Aufgabensammlung zu Iodid

### Arbeitsauftrag

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

### Lösung:

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

### 4.4. Nachweis von Sulfat

#### Fällung als Bariumsulfat

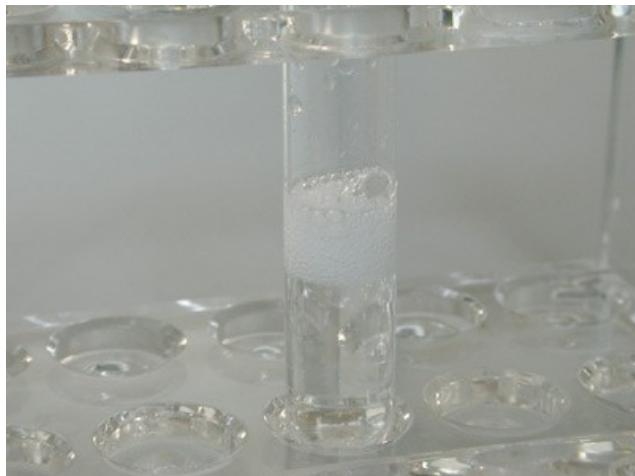
Die klare Lösung des Sodaauszugs wird mit Salzsäure angesäuert (mit -Papier prüfen!) und tropfenweise mit 2 Bariumchloridlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfat fällt ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der sich auch in heißer, konzentrierter Salzsäure nicht löst.



1. Vorbereitung



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



. Die Probelösung wird mit Salzsäure angesäuert



Bei Anwesenheit von Sulfat fällt weißes, feinkristallines Bariumsulfat aus.

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



Unter den angegebenen Bedingungen ist die Fällung von  $\text{BaSO}_4$  ein sicherer Nachweis auf Sulfat.

#### Hinweis

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

Bei einem pH-Wert von 1 - 2 fallen auch  $\text{BaF}_2$  und  $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$  als weiße Niederschläge aus, die aber grobkristallin sind und sich in heißer, halbkonzentrierter Salzsäure lösen.

## Aufgabensammlung zu Sulfat

### Arbeitsauftrag 1:

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

### Arbeitsauftrag 2:

Welchen räumlichen Bau erwarten Sie für die Anionen  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{ClO}_4^-$

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

### Lösung 1:

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

### Lösung 2:

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

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

Bindungslänge: 1.635 Å

Bindungslänge: 1.55 Å

Bindungslänge: 1.51 Å

Bindungslänge: 1.46 Å

## 4.5 Nachweis von Phosphat

### Fällung von Ammoniumphosphatomolybdat

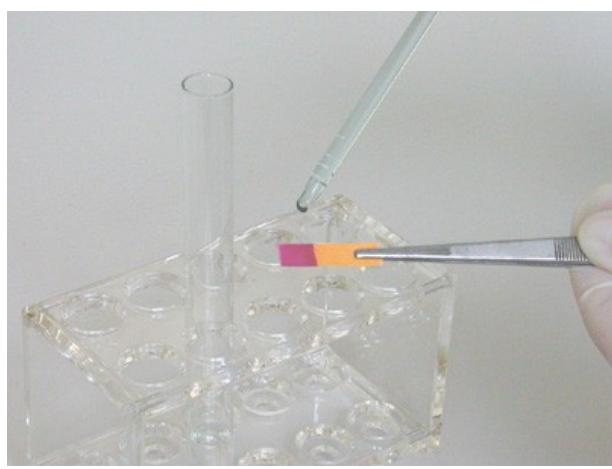
Die Lösung des Soda auszugs wird mit konzentrierter Salpetersäure stark angesäuert und tropfenweise mit Ammoniummolybdatlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Phosphat bildet sich ein gelber Niederschlag.



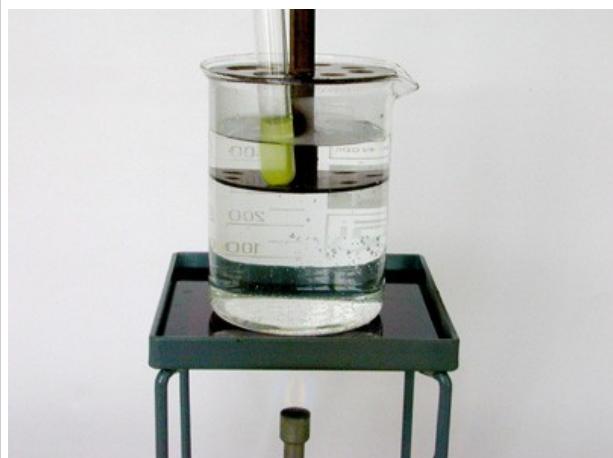
1. Vorbereitung



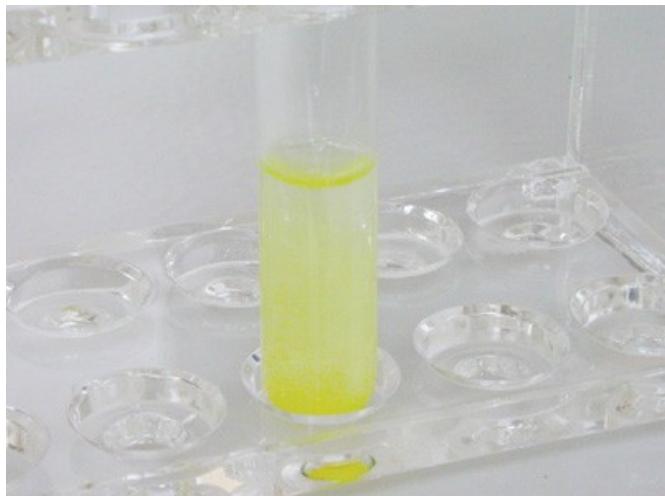
3. Zutropfen von Ammoniummolybdatlösung zur Salpetersäure-Lösung.



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

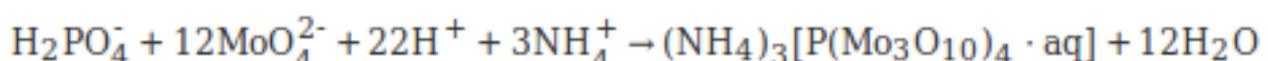


4. Erwärmen der gelben Lösung im Wasserbad



5. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdochophosphat.

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



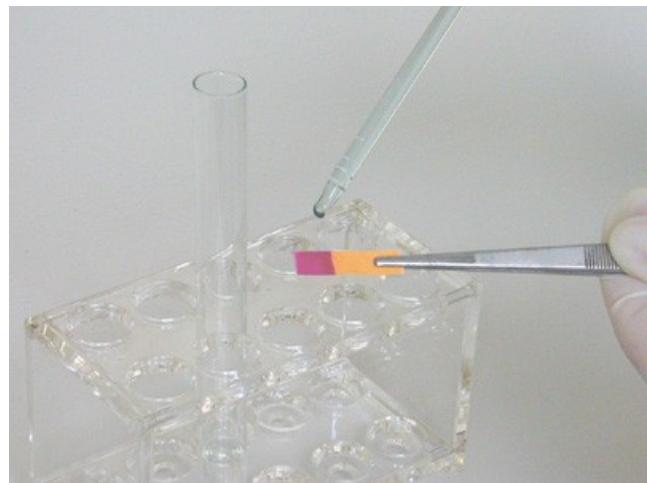
Silicat,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , und Arsenat(V),  $\text{AsO}_4^{3-}$ , stören den Ammoniummolybdat-Nachweis. Arsen kann durch eine Schwefelwasserstofffällung und Silicat durch Abrauchen mit Flusssäure gegebenenfalls vorher abgetrennt werden. Alternativ kann  $\text{PO}_4^{3-}$  als Zirconiumphosphat nachgewiesen werden.

## Fällung als Zirconiumphosphat

Die Lösung des Sodaauszugs wird mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und tropfenweise mit Zirconylchloridlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Phosphat bildet sich ein weißer Niederschlag, der bei verdünnten Lösungen erst aus der heißen Lösung fällt.



1. Vorbereitung



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

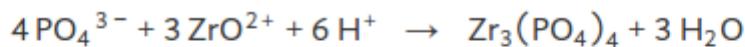


4. Tropfenweise Zugabe von Zirconylchlorid-Lösung.



5. Bildung eines weißen, flockigen Niederschlages.

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



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

### Aufgabensammlung zu Phosphat

#### Arbeitsauftrag 1:

Phosphate als Düngemittel:

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

#### Arbeitsauftrag 2:

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

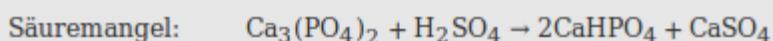
#### Arbeitsauftrag 3:

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

#### Lösung 1:



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



#### Lösung 2:

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

#### Lösung 3e:

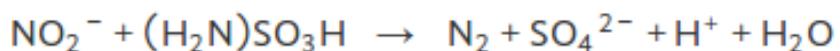
Durch menschliche Aktivität (Landwirtschaft, Waschmittel, ungeklärte Abwässer, industrielle Prozesse) gelangen mehr Phosphate in die Gewässer als auf natürlichem Wege. Dieses Überangebot an dem Nährstoff Phosphor führt zu übermäßigem Wachstum von Algen und Pflanzen. Nach dem Absterben dieser Pflanzen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

## 4.6. Nachweis von Nitrat

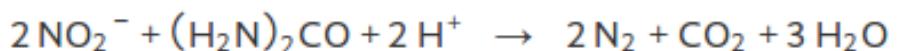
### Analysenvorbereitung

Da es keine direkte Nachweisreaktion für Nitrat gibt, muss es mit starken Reduktionsmitteln wie Zink oder Eisen(II) zu Nitrit  $\text{NO}_2^-$  reduziert werden ([Aufgabensammlung](#)). Nitrit lässt sich dann mit "Lungen Reagenz" oder der Ringprobe nachweisen. Hinweis: Deshalb muss vor dem Nitratnachweis auf Nitrit geprüft werden.

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



oder



### Bildung eines roten Azofarbstoffs mit "Lungen Reagenz"

Nitrit, erhalten durch Reduktion von Nitrat mit Zink, bildet mit "Lungen Reagenz" (Gemisch aus Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin in essigsaurer Lösung) einen roten [Azofarbstoff](#).



1. Vorbereitung



2. Etwas destilliertes Wasser auf die Tüpfelplatte geben.



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



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



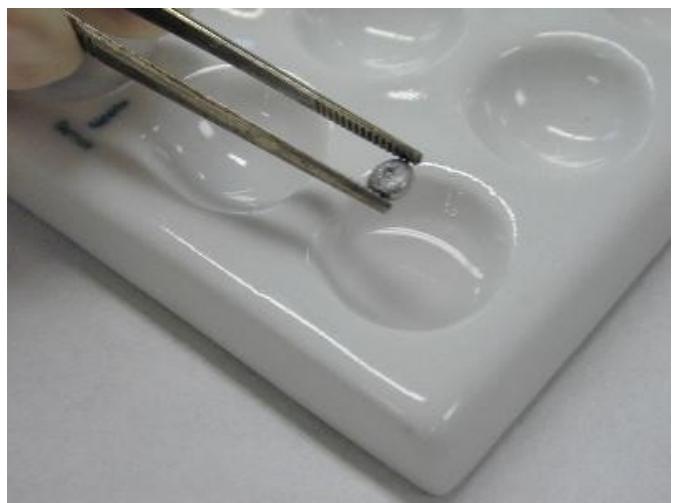
5. Die Mischung aus Lösung A, B und Wasser muss farblos sein.



6. Zugabe der Probe, wenige Kriställchen reichen aus.



7. Farblose Lösung zeigt, dass die Probe frei von Nitrit ist.

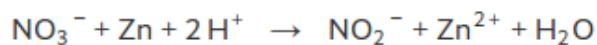


8. Zugabe einer Zinkgranalie.

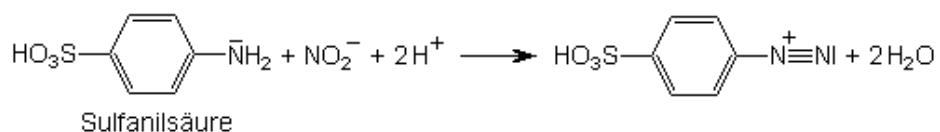


9. Schon nach wenigen Sekunden zeigt sich an der Zinkoberfläche eine schwache Rosafärbung.

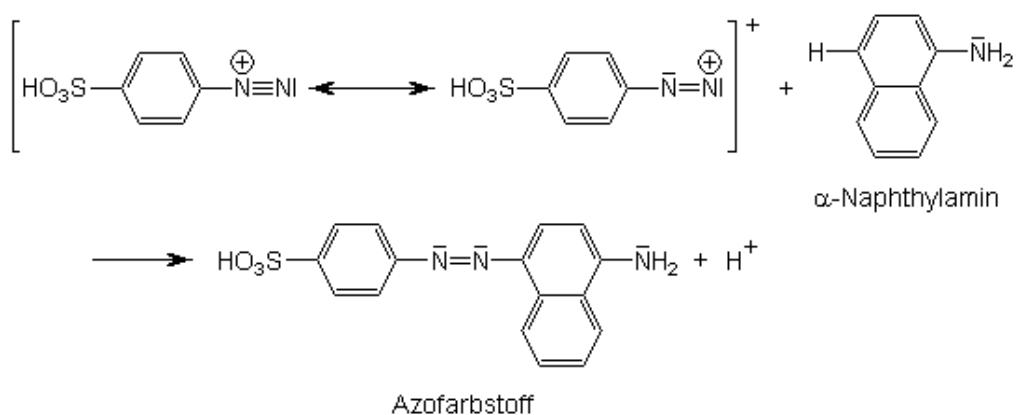
Im ersten Schritt wird Nitrat zu Nitrit reduziert.



Im zweiten Schritt erfolgt die Diazotierung der Sulfanilsäure durch Nitrit, d.h., die  $\text{NH}_2$ -Gruppe der Sulfanilsäure reagiert mit salpetriger Säure,  $\text{HNO}_2$ , zum *para*-Sulfonylbenzoldiazonium-Kation.



Der letzte Schritt zur Bildung des roten Azofarbstoffs ist die Kupplung der diazotierten Sulfanilsäure mit dem  $\alpha$ -Naphthylamin. Die Verknüpfung erfolgt immer in der *para*-Position zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe des  $\alpha$ -Naphthylamins. Der entstehende Azofarbstoff ist unter diesen Bedingungen nur für einige Minuten stabil. Der Zerfall ist an einer Braunfärbung der Lösung zu erkennen.



### Hinweis

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

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

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

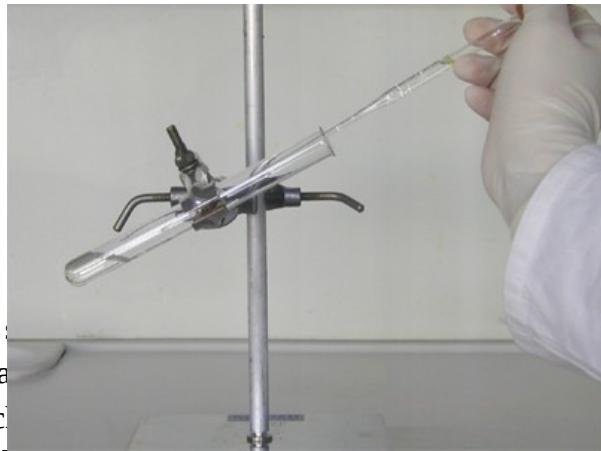
Wenn sich nach Zugabe der Probe keine Rotfärbung einstellt, ist ein Ausschluss von Nitrit/Nitrat nur sicher, wenn sich nach Zugabe eines Kriställchens  $\text{NaNO}_2$  die Lösung rot färbt.

## Ringprobe

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



### 1. Vorbereitung

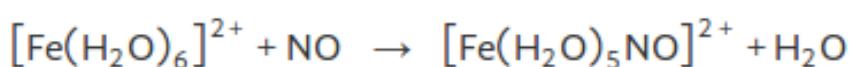
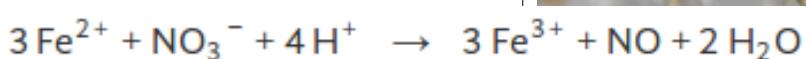
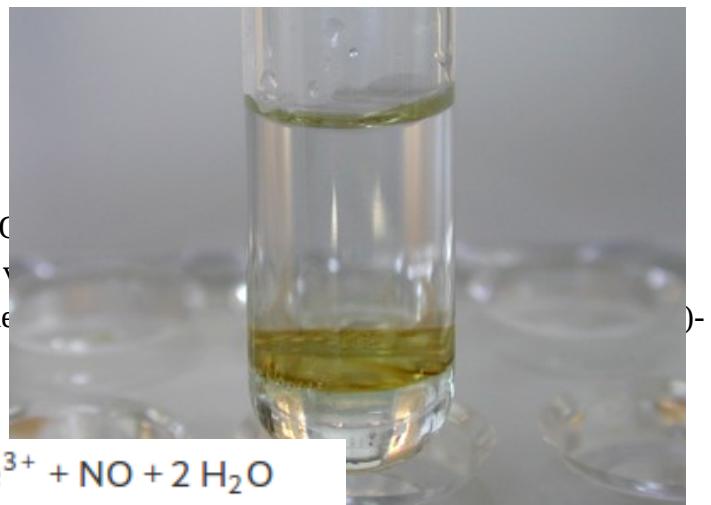


In  
bra  
sic  
Salzlösung.

I) zu  $\text{NO}_3^-$   
Reduktion v  
zwischen



2. Durch Lösen von Mohr'schem Salz in 3 - 4 dest.  
Wasser und Ansäuern mit einigen Tropfen verd.  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird eine schwefelsaure Fe(II)-Lösung  
bereitet. Dazu werden 3 - 5 Tropfen des mit  
Schwefelsäure angesäuerten Sodaauszugs gegeben.



Hinweis

Die Ringprobe wird durch Bromid und Iodid gestört. Diese Ionen müssen vorher durch Zugabe von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  entfernt werden.

### Aufgabensammlung zu Nitrat

#### Arbeitsauftrag 1:

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

#### Arbeitsauftrag 2:

NO, das nach dem Ostwald-Verfahren durch katalytische Ammoniakverbrennung gewonnen wird, dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von  $\text{HNO}_3$ . Formulieren Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen!

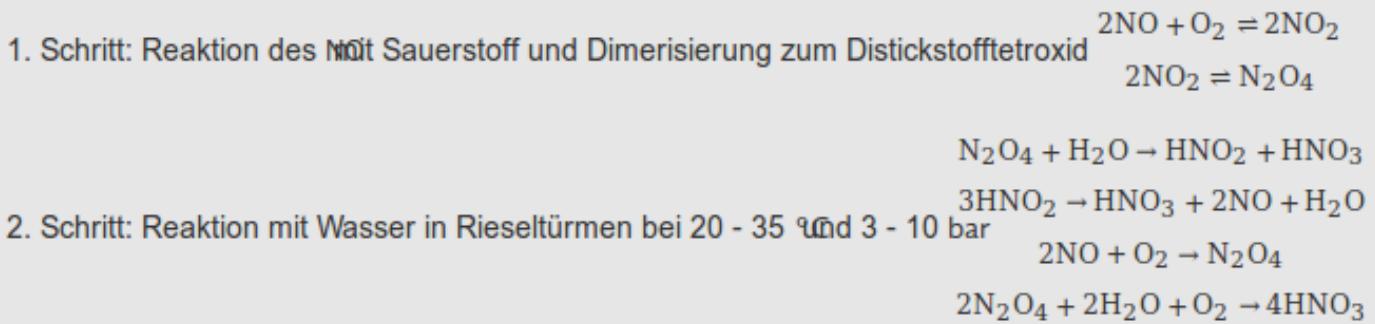
#### Arbeitsauftrag 3:

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

#### Lösung 1:



#### Lösung 2:



#### Lösung 3:

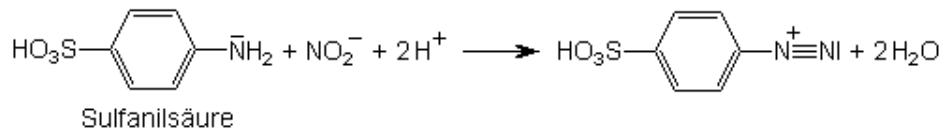
Es gibt keinen Einfluss der Katalysatormenge auf die Höhe der Ausbeute.

### 4.7. Nachweis von Nitrit

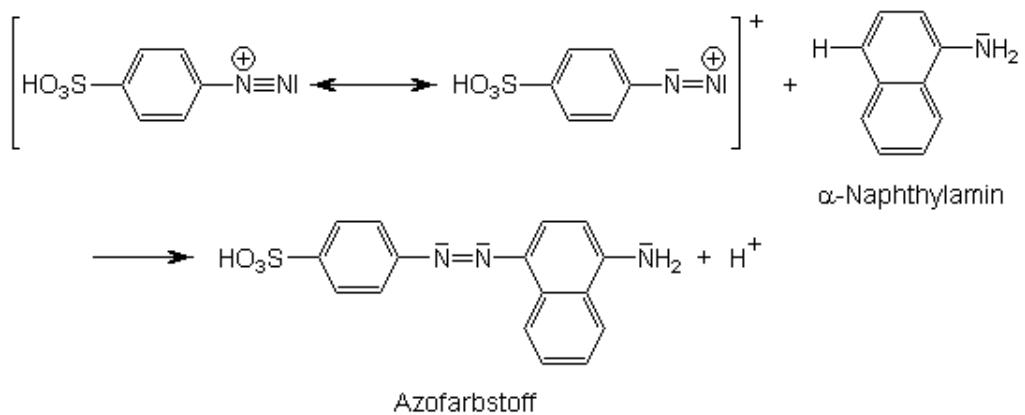
#### Bildung eines roten Azofarbstoffs mit "Lunges Reagenz"

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

	<p>2. Etwas destilliertes Wasser auf die Tüpfelplatte geben.</p> <p>4. Zugabe von 1 - 2 Tropfen Lösung B (konz. <math>\alpha</math>-Naphthylamin in 30 proz. Essigsäure).</p> <p>6. Zugabe der Probe, wenige Kriställchen reichen aus.</p>
<p>1. Vorbereitung</p> <p>3. Zugabe von 1 - 2 Tropfen Lösung A (1 proz. Sulfanilsäure in 30 proz. Essigsäure).</p> <p>5. Die Mischung aus Lösung A, B und Wasser muss farblos sein.</p> <p>7. Die sofortige Rotfärbung weist Nitrit nach.</p> <p>9. Nach etwa 2 Minuten zersetzt sich der rote Azofarbstoff unter Braunfärbung.</p>	 <p>8. Nach wenigen Sekunden wird die Rotfärbung intensiver.</p>



Der rote Azofarbstoff wird durch die Kupplung der diazierten Sulfanilsäure mit dem  $\alpha$ -Naphthylamin gebildet. Die Verknüpfung erfolgt immer in der *para*-Position zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe des  $\alpha$ -Naphthylamins. Der entstehende Azofarbstoff ist unter diesen Bedingungen nur für einige Minuten stabil. Der Zerfall ist an einer Braunfärbung der Lösung zu erkennen.



## Hinweis

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

Es empfiehlt sich, parallel zum Nachweis eine Blindprobe durchzuführen.

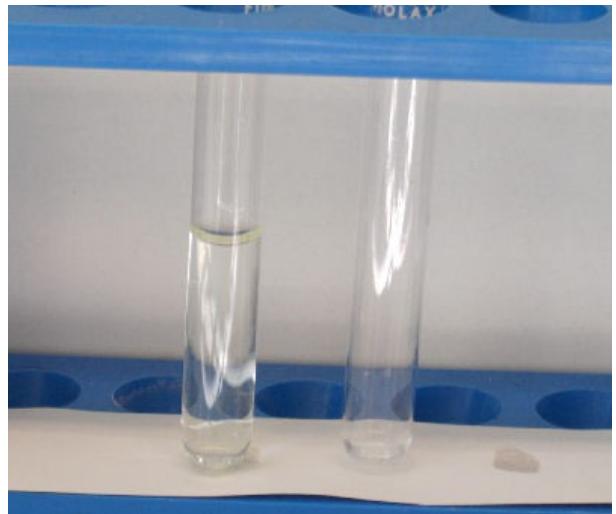
Für die Blindprobe werden zunächst die Lösungen von Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin mit dem verwendeten destillierten Wasser auf einer Tüpfelplatte zusammengegeben. Nur wenn sich nach ein bis zwei Minuten keine Rotfärbung einstellt, sind alle verwendeten Reagenzien frei von Nitrit und der Nachweis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

## Nachweis mit $\text{FeSO}_4$

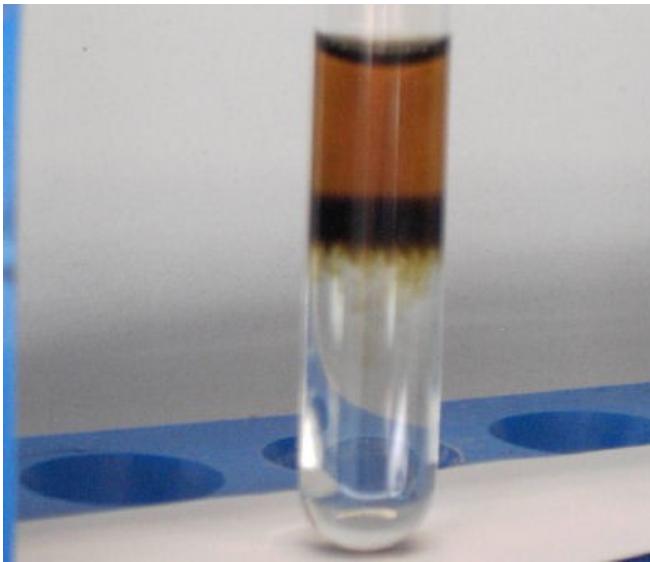
Eine weitere Nachweisreaktion für Nitrit ist die Bildung des braunen Nitrosyleisen(II)-Ions in schwach saurer Lösung. Hierzu säuert man die Probelösung schwach mit Schwefelsäure an und gibt einige Tropfen einer Eisen(II)-Lösung hinzu. Dadurch wird das Nitrit zum reduziert, welches anschließend mit dem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



1. Vorbereitung



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



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

#### Aufgabensammlung zu Nitrit Arbeitsauftrag

$\text{NO}_2^-$  zersetzt sich in saurer Lösung zu NO und  $\text{NO}_2$ . Formulieren Sie die Reaktionsgleichung! Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?

*Lösung:*

## Trennungsgang 5:

### 5. Lösen der Analysensubstanz

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

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

geben können.

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

## Trennungsgang 6:

### 6. Kationentrennungsgang

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

Man beginnt mit der Fällung der HCl-Gruppe durch Zugabe von verdünnter HCl. Im Anschluss kann sofort die H<sub>2</sub>S-Gruppe durch Einleiten von H<sub>2</sub>S-Gas bei einem pH-Wert von 2-3 gefällt werden, der erhaltene Niederschlag teilt sich in die Kupfer-Gruppe bzw. Arsen-Zinn-Gruppe auf. Bevor die [Urotropin-Gruppe](#) gefällt werden kann, muss alles H<sub>2</sub>S aus dem Filtrat verkocht werden. Der Zusatz von Alkohol beim Verkochen sichert, dass Chrom in der Oxidationsstufe +3 vorliegt.

Anschließend gibt man etwas Ammoniumcarbonat-Lösung hinzu, um den pH-Wert leicht abzusenken (5-6). Dabei sollte jedoch noch kein Niederschlag auftreten. Zwei Spatelspitzen NH<sub>4</sub>Cl und Urotropin werden hinzugegeben und die Urotropin-Gruppe durch Kochen ausgefällt. Das Zentrifugat der Urotropin-Fällung wird schwach ammoniakalisch gemacht, um anschließend mit H<sub>2</sub>S-Gas oder Thioacetamid die [\(NH<sub>4</sub>\)<sub>2</sub>S-Gruppe](#) zu fällen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die Sulfid-Ionen durch Kochen vertrieben. Vor der Fällung der [Ammoniumcarbonat-Gruppe](#) ist es sinnvoll, die Lösung etwas einzuhängen und einen Großteil der Ammoniumsalze abzurauchen. Im Filtrat der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gruppe finden sich nur noch die Alkalimetall-Ionen und Mg<sup>2+</sup>, die man daher als [lösliche Gruppe](#) bezeichnet.

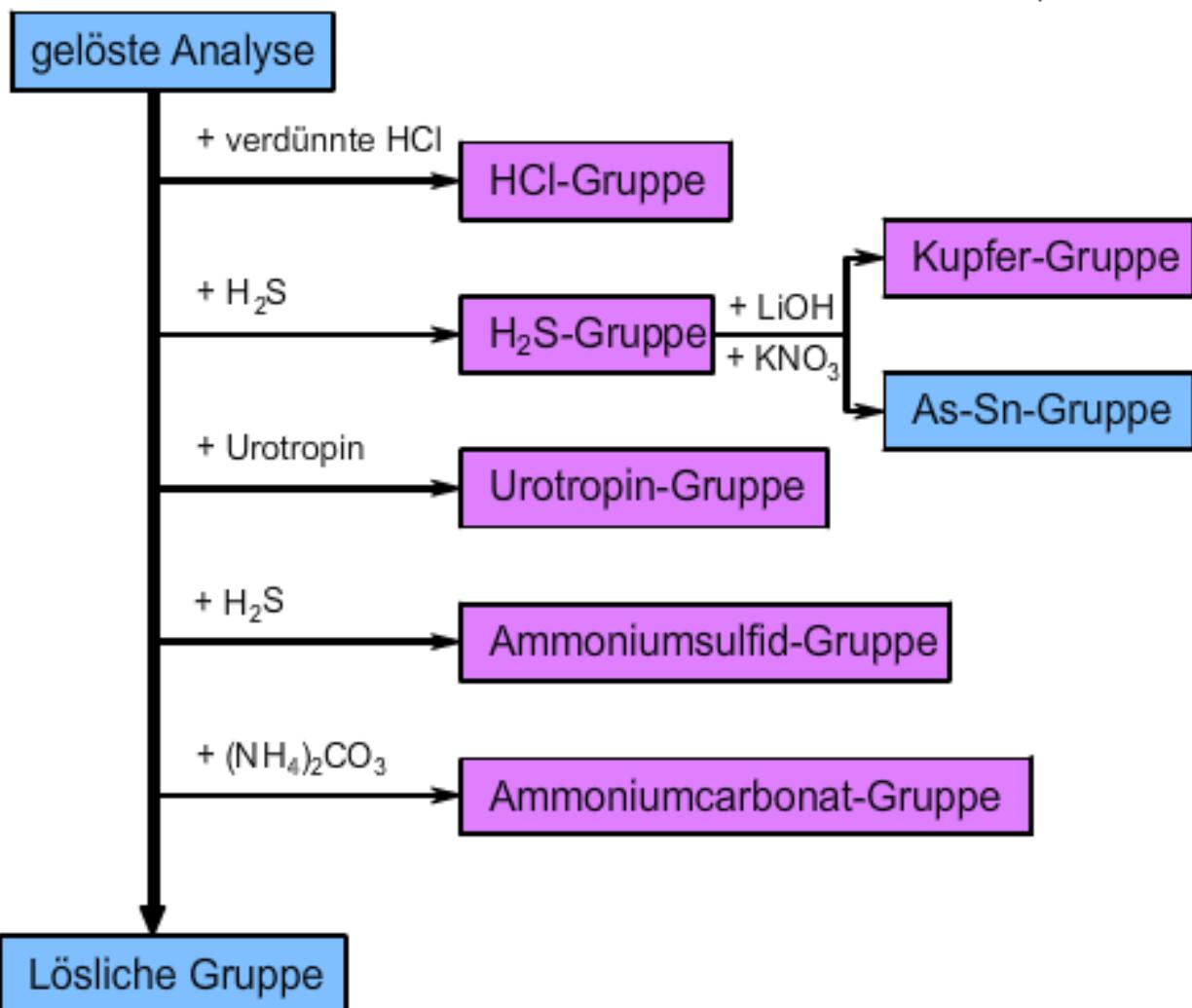
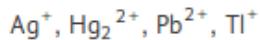


Abb.1

**Hinweis: Blaue Hinterlegung  $\Rightarrow$  Verbleib im Filtrat**

## Trennungsgang 7:

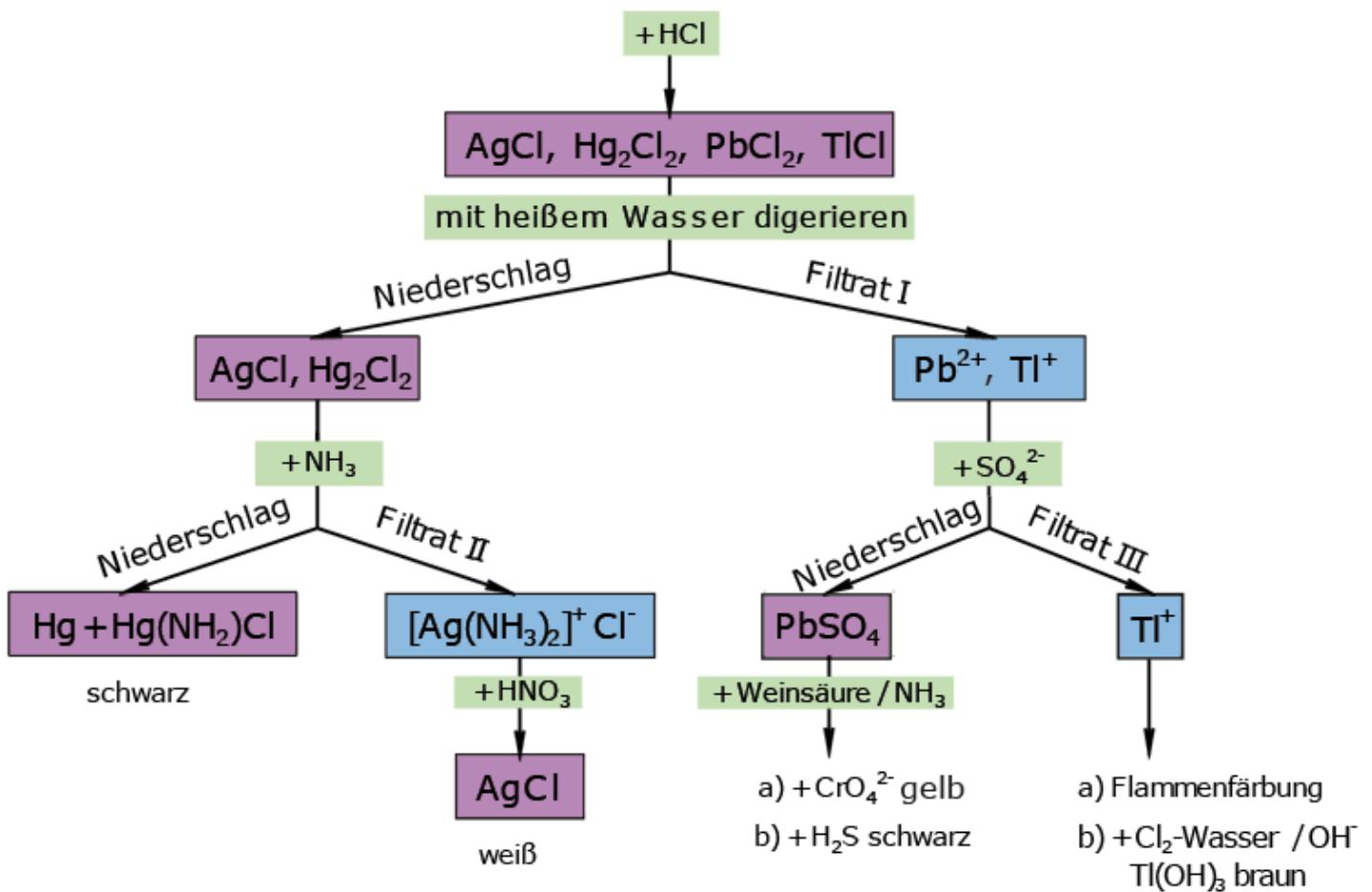
### Salzsäure Gruppe



Beim Versetzen der Analysenlösung mit verdünnter **Salzsäure** fallen  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TiCl}$  aus. Die Niederschläge werden abfiltriert oder abzentrifugiert, ausgewaschen und auf dem Filter mit heißem Wasser übergossen.  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{TiCl}$  lösen sich dabei und sind im Filtrat I nachzuweisen. Im Filter verbleiben  $\text{AgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , diese werden mit  $\text{NH}_3$  behandelt. Dabei geht  $\text{AgCl}$  als Aminkomplex in Lösung (Filtrat II), während eine Schwarzfärbung des Filters bereits Quecksilber anzeigt. Das Silber wird durch Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  des Filtrates II nachgewiesen, wobei es als  $\text{AgCl}$  erneut weiß ausfällt.

Filtrat I versetzt man mit verdünnter **Schwefelsäure**, wobei weißes Bleisulfat,  $\text{PbSO}_4$ , ausfällt. Dieses kann in ammoniakalischer Tartrat-Lösung wieder gelöst werden, um es anschließend durch eine weitere Nachweisreaktion eindeutig zu charakterisieren. Im Filtrat der Sulfat-Fällung findet sich nur noch Thallium, das man mittels Flammenfärbung oder durch Oxidation mit Chlor-Wasser und anschließender Fällung als braunes  $\text{Ti(OH)}_3$  nachweisen kann.

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



Tab.1 | Einzelnachweise für die HCl-Gruppe

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

## 7.1. Nachweis von Silber (Ag<sup>+</sup>)

### Vorkommen im Trennungsgang

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

## Nachweis von Silber als Silberchlorid

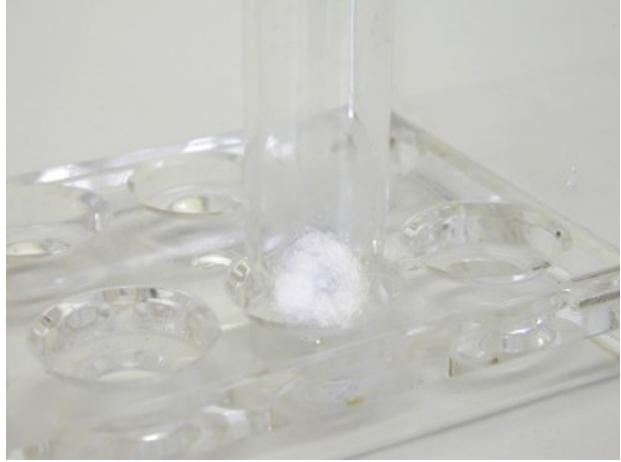
Der Rückstand der Salzsäure-Gruppe wird abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Besteht dieser Rückstand aus Silberchlorid, löst er sich beim Behandeln mit verdünnter Ammoniaklösung unter Bildung des farblosen Silberdiammin-Komplexes auf. Beim Ansäuern der klaren Lösung mit verdünnter Salpetersäure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



1. Vorbereitung



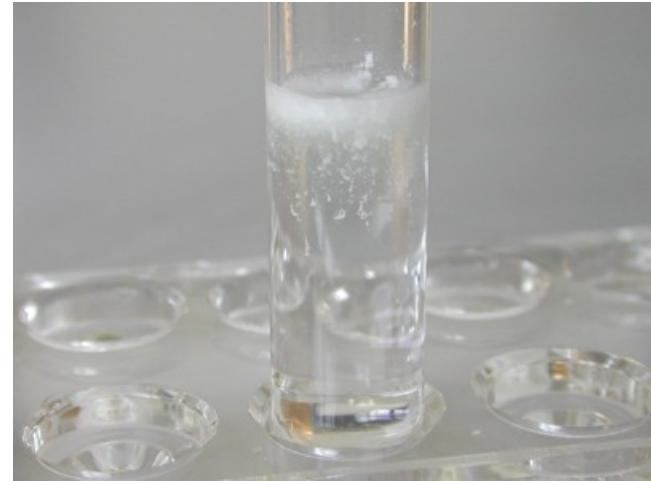
2. Der beim Lösen der Analyse in Salzsäure unlösliche, weiße Rückstand wird zunächst mit Wasser gewaschen.



3. Der gewaschene Rückstand wird mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt



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



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

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



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

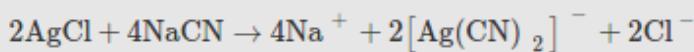
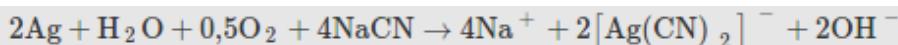
#### Hinweis

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

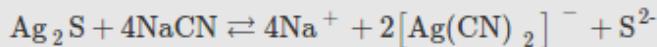
## Aufgabensammlung zu Silber

### Arbeitsauftrag 1:

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



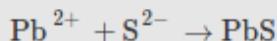
Das im Gleichgewicht gebildete  $\text{Na}_2\text{S}$



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



Durch Eintragen von unedlerem Zink-



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



## 7. 2. Nachweis von Quecksilber

### Vorkommen im Trennungsgang

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

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in der Salzsäure-Gruppe ist mit der Kalomel-Probe (Zugabe von Ammoniak) leicht nachzuweisen.

In der Schwefelwasserstoffgruppe ist  $\text{HgS}$  das einzige Metallsulfid, das sich nach dem Digerieren (Behandeln) mit gelbem Ammoniumpolysulfid bzw. -Lösung in 30-prozentiger Salpetersäure nicht löst. Die Amalgamprobe wird entweder mit der ungelösten Analysenprobe oder mit dem aus der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung erhaltenen  $\text{HgS}$  durchgeführt.

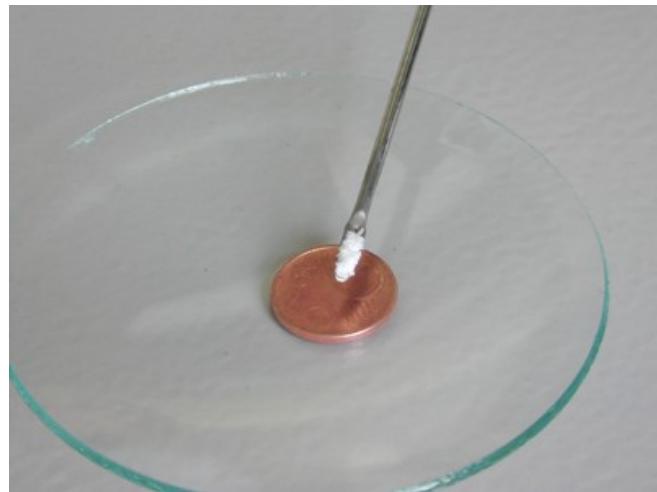
## Nachweis von Quecksilber mit der Amalgamprobe

Quecksilbersalze werden in Gegenwart von Kupfer und Salzsäure zu metallischem Quecksilber reduziert.

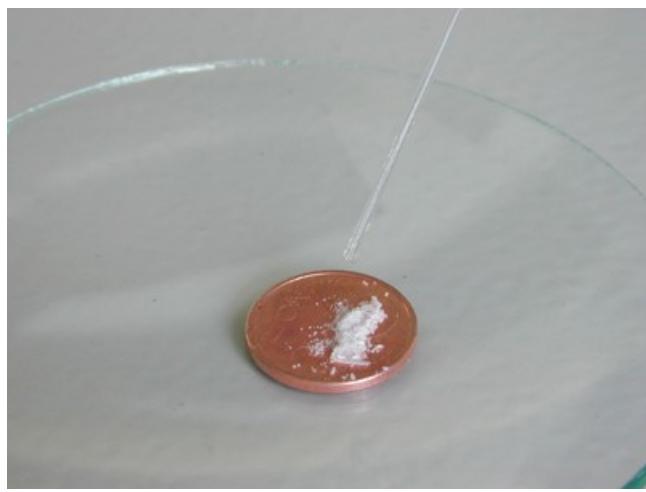
Eine Mikrospatelspitze der festen Analysensubstanz wird auf ein Kupferblech gegeben und mit einigen Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure angefeuchtet. Nach ca. 2 wird die Reaktionsmischung vom Kupferblech entfernt und dessen Oberfläche mit einem Stückchen Filterpapier poliert. Bei Anwesenheit von Quecksilber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



1. Vorbereitung



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



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



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



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



6. Bei Anwesenheit von Quecksilber bildet sich silberglänzendes Kupferamalgam.

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



#### Hinweis

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

## Aufgabensammlung zu Quecksilber

### Arbeitsauftrag

Wie weist man Ammoniak im Trinkwasser nach?

### Lösung:

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



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



### Trennungsgang 8:

## 8. Schwefelwasserstoff-Gruppe

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

Die Fällung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe erfolgt aus salzsaurer Lösung bei  $\text{pH} = 2$ - $3$ . Dabei fällt  $\text{CdS}$  noch aus, andere **Sulfide** wie  $\text{ZnS}$  aber nicht mehr. Die Fällung kann man durchführen, indem man  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas durch die salzsäure Lösung leitet ( > **Reaktion unbedingt im Abzug durchführen!**). Alternativ kann man Thioacetamid,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , als Fällungsreagenz verwenden. Dieses **hydrolysiert** in der Wärme und setzt dabei langsam  $\text{H}_2\text{S}$  frei; zusätzlich entsteht Ammoniumacetat. So erfolgt die Fällung aus homogener Lösung, man erhält besser filtrierbare Niederschläge, außerdem wird das entstehende  $\text{H}_2\text{S}$  sofort verbraucht, wodurch nicht so viel giftiges Gas entweicht, die Geruchsbelästigung ist geringer.

Die Metalle, die als Sulfide mit  $\text{H}_2\text{S}$  ausfallen, werden in zwei Gruppen unterteilt, in die Kupfer-Gruppe und die Arsen-Zinn-Gruppe.

Tab.1 |

<b>Kupfer-Gruppe</b>	Hg, Pb, Bi, Cu, Cd
<b>Arsen-Zinn-Gruppe</b>	As, Sb, Sn



#### HINWEIS

Bei den Elementen der Kupfer-Gruppe wurde auch Blei aufgeführt, das eigentlich bereits in der Salzsäure-Gruppe als  $\text{PbCl}_2$  abgetrennt worden sein sollte; es lässt sich jedoch nicht quantitativ ausfällen, wodurch es in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe erneut auftaucht.

Als Reagenz zur Trennung der Kupfer- und Arsen-Zinn-Gruppe dient ein Gemisch aus 1-%iger  $\text{LiOH}$  und 5-%iger  $\text{KNO}_3$ . Die Sulfide der Arsen-Zinn-Gruppe reagieren mit Base bei leichtem Erwärmen unter Bildung löslicher Thio- bzw. Oxo Verbindungen; das Kaliumnitrat bewirkt eine Oxidation in die jeweils höhere Oxidationsstufe +5 für Arsen und Antimon und +4 für Zinn.

Alternativ kann auch Ammoniumpolysulfid zur Trennung der beiden Gruppen verwendet werden. Hierzu wird der  $\text{H}_2\text{S}$ -Niederschlag 5 min lang bei ca.  $60^\circ\text{C}$  mit der gelben Polysulfid-Lösung behandelt. Die drei Kationen der Arsen-Zinn-Gruppe werden hierbei ebenfalls gelöst und in ihre höhere Oxidationsstufe überführt (es entstehen Thiometallate), wobei elementarer Schwefel in größeren Mengen ausfällt. Dies ist auch neben der Giftigkeit der größte Nachteil bei der Verwendung von Ammoniumpolysulfid als Reagenz.

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

## Trennungsgang 9

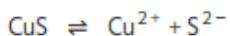
### 9. Kupfergruppe

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

Im Gegensatz zu  $\text{HgS}$  lösen sich beim Erwärmen  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{CdS}$  in 20-%iger  $\text{HNO}_3$  (Filtrat I), wobei die Auflösung auf einer **Oxidation** des sulfidischen Schwefels zu  $\text{S}_8$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  und einer damit verbundenen Gleichgewichtsverschiebung beruht.

#### BEISPIEL

---



Bei  $\text{HgS}$  versagt die Oxidationsreaktion, da das Löslichkeitsprodukt von  $\text{HgS}$  ( $10^{-52} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$ ) so extrem klein ist, dass die Sulfid-Ionen-Konzentration nicht mehr ausreicht, um den Stickstoff der Salpetersäure zu reduzieren. Als einziger Rückstand bleibt somit  $\text{HgS}$  übrig. Zur Auflösung von  $\text{HgS}$  ist **Königswasser** erforderlich (1:3-Gemisch aus konzentrierter  $\text{HNO}_3$  und konzentrierter  $\text{HCl}$ ), wobei zusätzlich zur  $\text{S}^{2-}$ -Oxidation Komplexbildung von  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  erfolgt. Wenn dieses gelöst ist, raucht man das Königswasser ab und nimmt in verdünnter  $\text{HCl}$  den Rückstand wieder auf. Mit Zinn(II)-Lösung reduziert man zum  $\text{Hg(I)}$ , das mit dem Chlorid als Kalomel weiß ausfällt. Die Zugabe von Ammoniak lässt das Kalomel **disproportionieren** und man beobachtet die Farbveränderung zu schwarz, hervorgerufen durch das elementare Quecksilber.

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

Das schwefelsaure Filtrat II wird mit Ammoniak versetzt, dabei fällt Bismuthydroxid aus, welches durch Reduktion mit Stannit-Lösung zu elementarem Bismut noch näher bestimmt wird. Eventuell kurzzeitig entstandenes Cadmium- und Kupferhydroxid lösen sich im Überschuss unter Komplexbildung wieder auf (Filtrat III). Der entstehende Aminkomplex des Kupfers ist intensiv blau gefärbt und dient dadurch schon als positiver Kupfer-Nachweis. Die alkalische blaue Lösung wird solange mit  $\text{KCN}$  versetzt, bis die Lösung farblos ist. Zwischenzeitig ist es möglich, dass es zur Niederschlagsbildung durch die Salze  $\text{CuCN}$  oder  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  kommt, die jedoch bei weiterer Cyanid-Zugabe die löslichen Cyanokomplexe  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  und  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  bilden. Der Kupfer-Komplex ist so stabil, dass bei erneuter Einleitung von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas in die alkalische Lösung nur noch  $\text{CdS}$  gelb ausfällt.

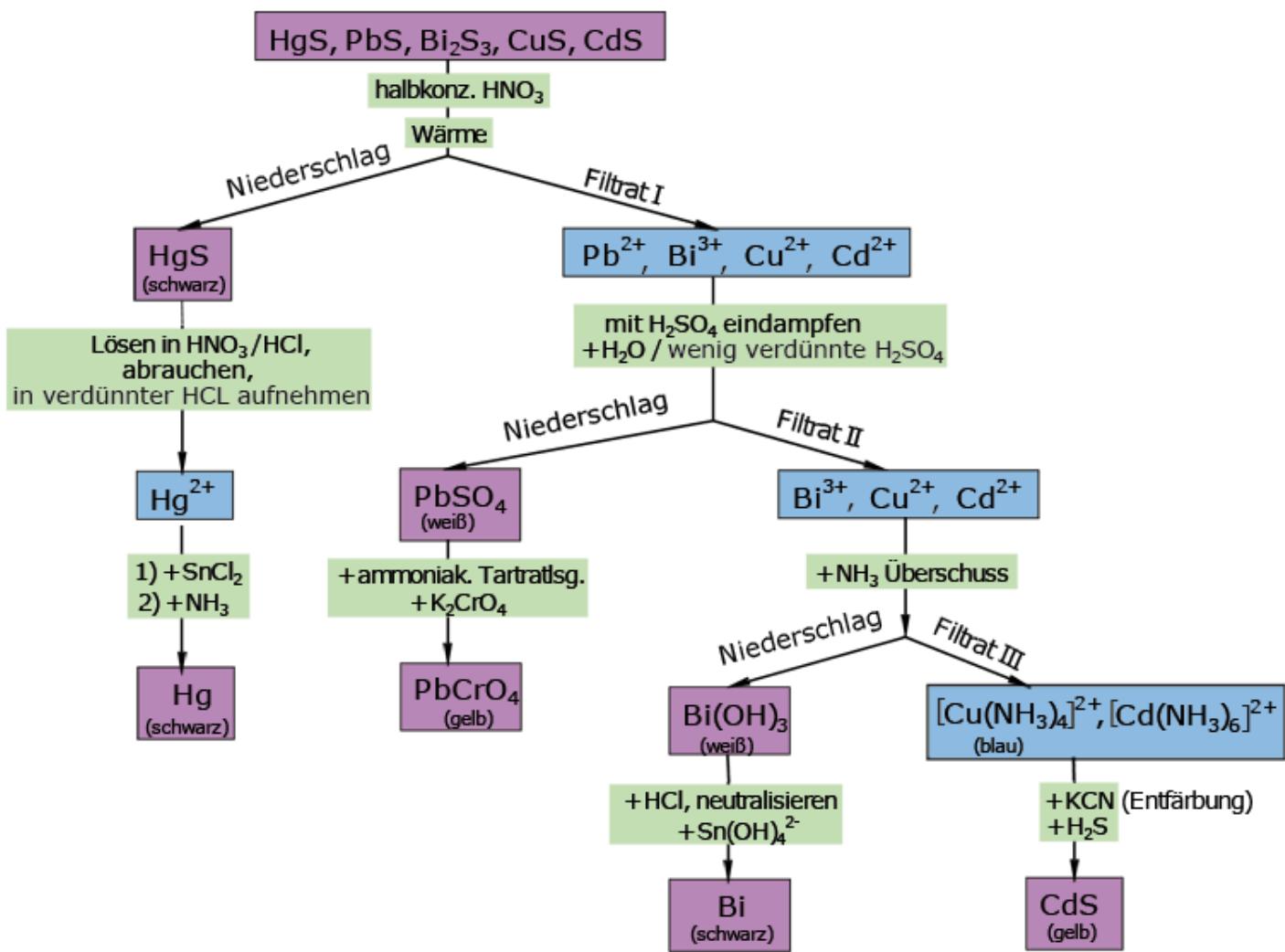


Abb.1 | Trennungsgang der Kupfer-Gruppe

Tab.1 | Einzelnachweise für die Kupfer-Gruppe

Kation	Mögliche Nachweisreaktionen
Hg <sup>2+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amalgamprobe</li> </ul>
Pb <sup>2+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fällung als gelbes PbCrO<sub>4</sub></li> <li>• Fällung als weißes PbSO<sub>4</sub></li> </ul>
Bi <sup>3+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduktion zu schwarzem, metallischem Bismut</li> <li>• Nachweis mit Diacetylildioxim</li> </ul>
Cu <sup>2+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• als blauer Tetramminkupfer(II)-Komplex</li> </ul>
Cd <sup>2+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fällung als gelbes CdS</li> </ul>

## 9.1. Amanlgamprobe siehe 7.2

## 9.2. Nachweis von Blei

### Vorkommen im Trennungsgang

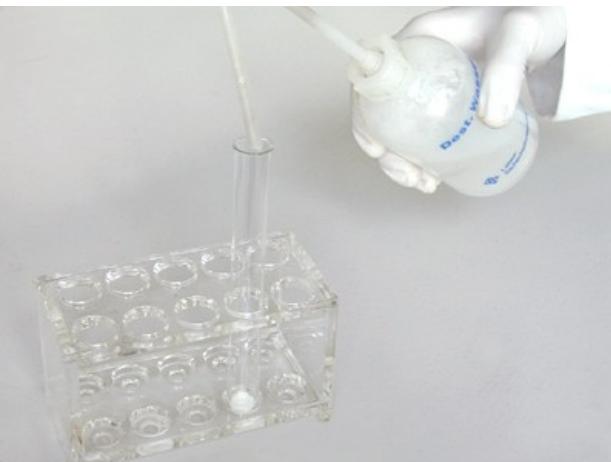
Im Trennungsgang der Kationen fällt Blei aus salpetersaurer Lösung mit HCl als  $\text{PbCl}_2$ . Aufgrund der Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  gelangt es in die [Schwefelwasserstoff-Gruppe](#) und wird dort als schwarzes Blei(II)-sulfid gefällt.

### Nachweis als gelbes Bleichromat

$\text{PbCl}_2$  löst sich in heißem Wasser und kristallisiert beim Abkühlen in Form von Nadeln wieder aus. Bei Zugabe von Kaliumchromatlösung zu einer Lösung von Bleiionen bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der in Essigsäure und Ammoniak stabil, in Natriumhydroxid und Salpetersäure dagegen löslich ist.



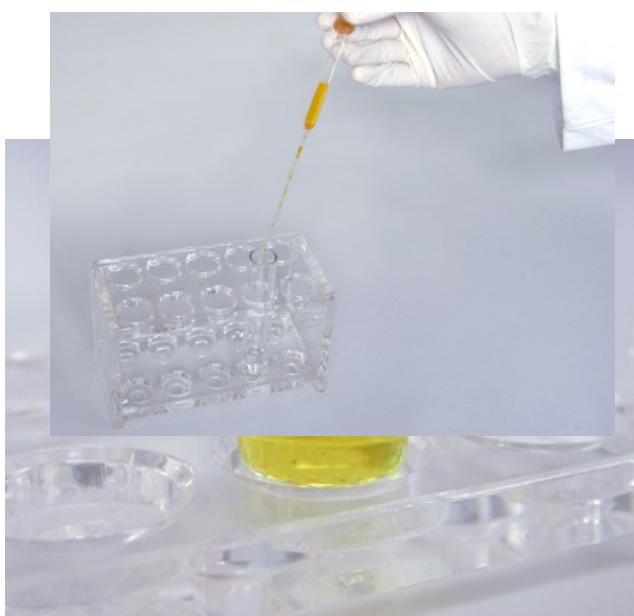
1. Vorbereitung



3. Der weiße  $\text{PbCl}_2$ -Niederschlag wird mit destilliertem Wasser aufgenommen.



5. Beim Erkalten bilden sich charakteristische weiße Nadeln von  $\text{PbCl}_2$ .



2.  $\text{Pb}^{2+}$  fällt in der Salzsäuregruppe als weißes  $\text{PbCl}_2$  an.



4. Beim Erhitzen der Mischung von Wasser und  $\text{PbCl}_2$  löst sich der Niederschlag wieder auf



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



8. Es fällt gelbes Bleichromat aus.



$\text{PbCrO}_4$  kann unter dem Mikroskop durch seine monokline Kristallform oder als durchsichtige, gelbe Stäbchen erkannt werden.

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

### Fällung als Bleisulfat

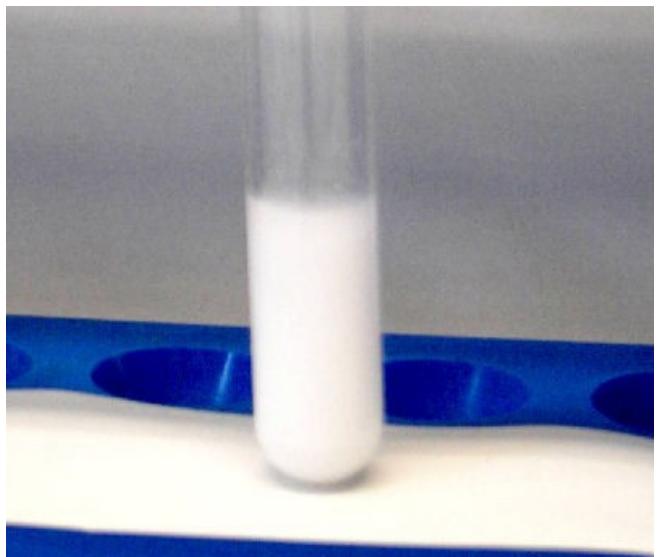
Blei bildet mit Sulfationen einen weißen schwerlöslichen Niederschlag.



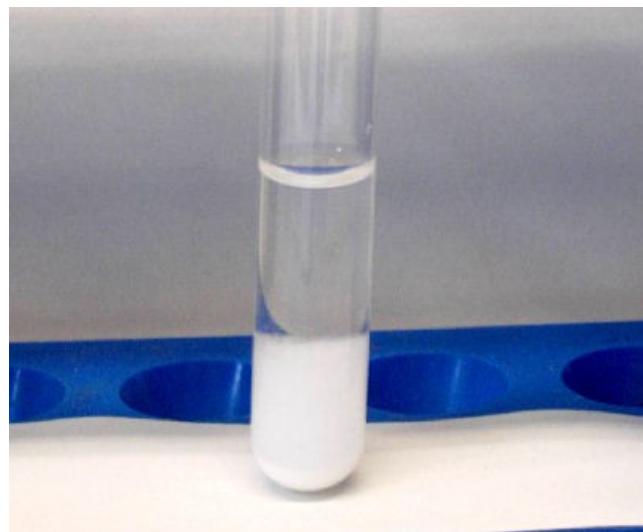
$\text{PbSO}_4$  ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure (Bildung eines Disulfatokomplexes), verdünnter Salpetersäure sowie in ammoniakalischer Tartrat- oder konzentrierter Acetat-Lösung unter Komplexbildung. In konzentrierter NaOH entsteht lösliches  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$



1. Vorbereitung



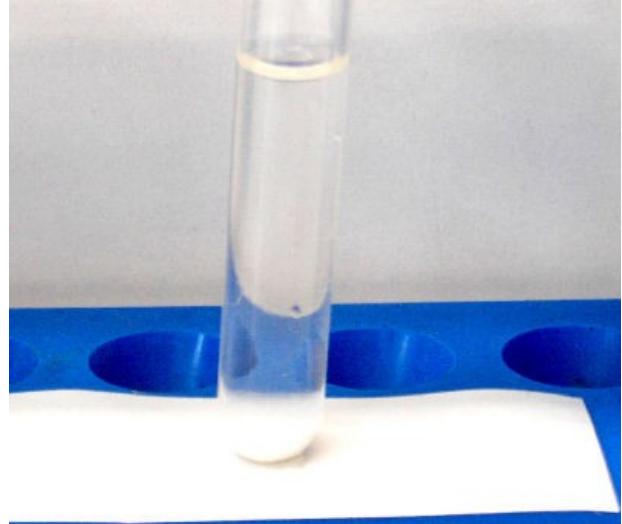
2. Bleinitrat in etwas Wasser lösen und mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen. Es fällt ein



3. Nach Zugabe von einigen Tropfen Ammoniak und

Kaliumnatriumtartrat-Lösung beginnt sich der Niederschlag wieder aufzulösen.

weißer Niederschlag aus.



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

## Aufgabensammlung zu Blei

### Arbeitsauftrag

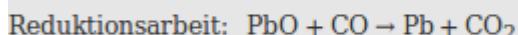
Mit Hilfe welchen Verfahrens kann aus Bleiglanz das Metall Blei gewonnen werden?

Lösung:

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

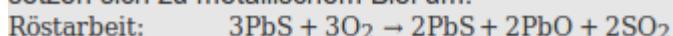
### Röstreduktionsverfahren

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



### Röstreaktionsverfahren

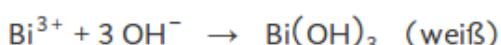
Hierbei wird Bleiglanz unvollständig abgeröstet, so dass zwei Drittel in Blei(II)-oxid übergehen und ein Drittel Bleisulfid erhalten bleibt. Das Reaktionsprodukt wird unter Luftabschluss weiter erhitzt und Blei(II)-oxid und -sulfid setzen sich zu metallischem Blei um.



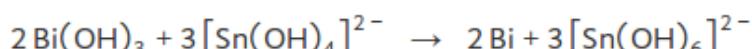
## 9.3. Nachweis von Bismut

### Nachweis durch Reduktion

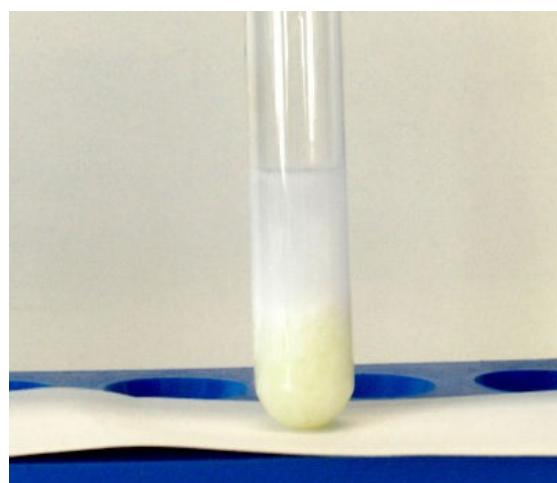
Salze des dreiwertigen Bismut,  $\text{Bi}^{3+}$ , unterliegen der Hydrolyse, denn  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{BiO}(\text{OH})$  ist eine sehr schwache Base; es entstehen meist schwerlösliche, basische Salze vom Typ  $\text{BiOX}$ . Mit Ammoniak fällt zunächst weißes Bismuthydroxid aus.



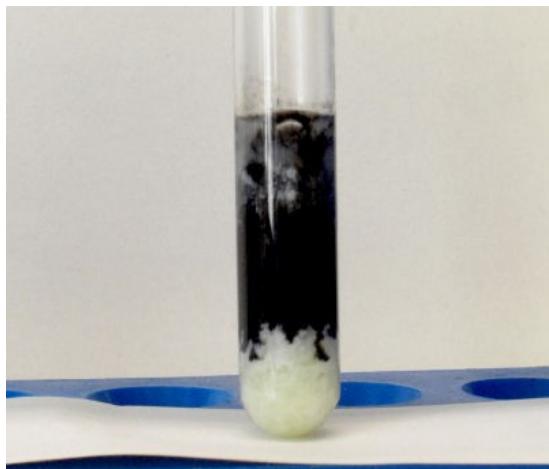
Aus diesem weißen  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  erfolgt mit alkalischer Stannit-Lösung (aus  $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$  frisch bereitet) die Reduktion zu schwarzem, metallischem Bismut, was einen eindeutigen Nachweis darstellt.



1. Vorbereitung



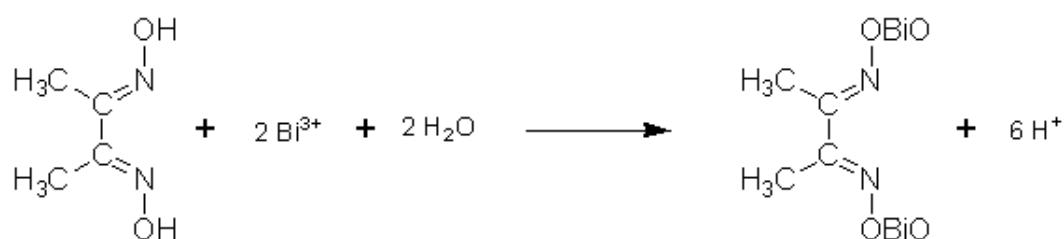
Bismutchlorid in Wasser und wenig verdünnter Salzsäure lösen. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus



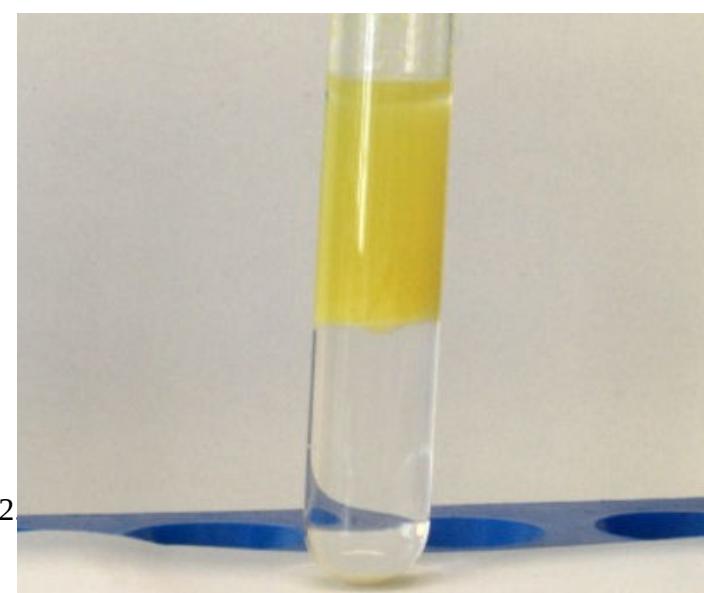
3. 4 Tropfen frisch bereitete Zinn(II)-chloridlösung zugeben. Der Niederschlag wird schwarzbraun.

## Nachweis mit Diacetyldioxim

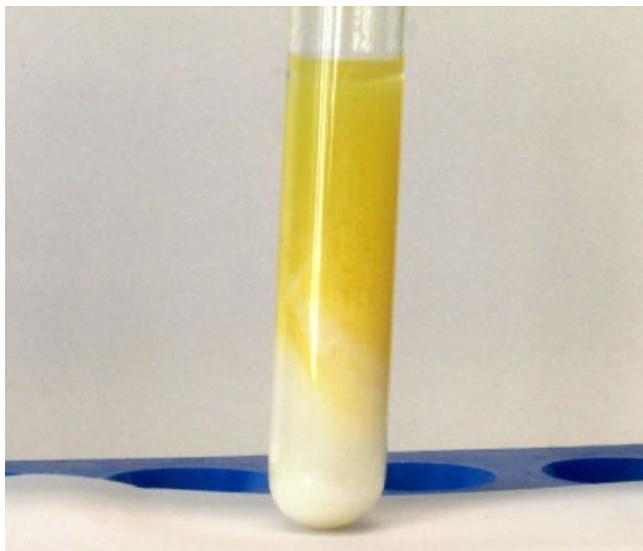
Versetzt man eine salzaure Bismut-Lösung in der Wärme mit einer alkoholischen Diacetyldioxim-Lösung (2,3-Butandiondioxim) und anschließend mit Ammoniak, bildet sich ein gelber voluminöser Niederschlag. Eventuell ist die Gelbfärbung erst nach einiger Zeit erkennbar, wenn die Lösung nicht alkalisch genug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



1. Vorbereitung



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



3. Es fällt ein gelber Niederschlag aus.

#### **STÖRUNGEN:**

Viele andere Schwermetalle wie As, Sb, Sn, Ni, Co, Fe(II), Mn, Cu und Cd geben ebenfalls farbige Niederschläge.

3. Es fällt ein gelber Niederschlag aus.

## **9.4. Nachweis von Kupfer**

### **Vorkommen im Trennungsgang**

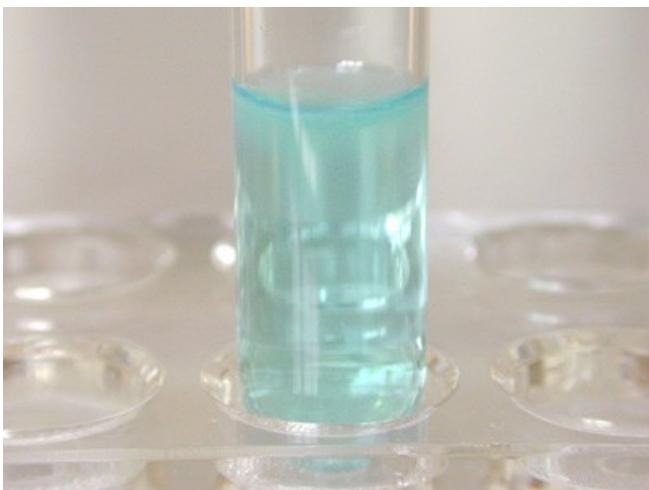
Im Trennungsgang fällt Kupfer in der [Schwefelwasserstoff-Gruppe](#) als schwarzes Kupfer(II)-sulfid aus, das in gelbem Ammoniumpolysulfid bzw. alkalischen Lösungen nahezu unlöslich ist.

### **Nachweis von Kupfer als blauer Tetramminkupfer(II)-Komplex**

Der nach dem Digerieren mit gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung (oder alternativ einer Lösung aus LiOH und  $\text{KNO}_3$ ) erhaltene Rückstand der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Lösung intensiv blau.



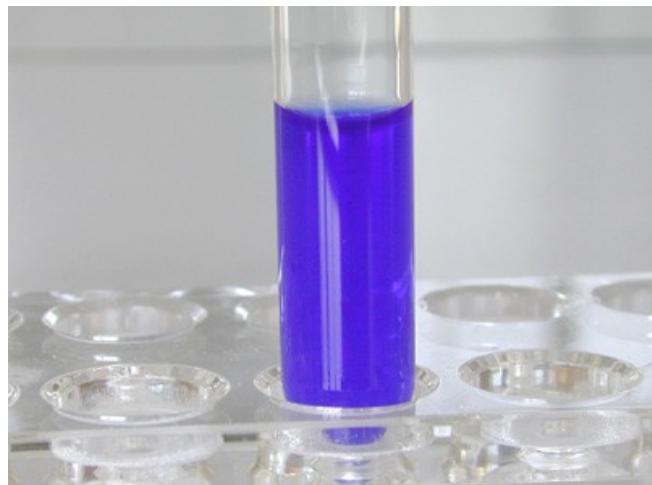
1. Vorbereitung



2. Die Probe (Niederschlag der H<sub>2</sub>S-Gruppe nach dem Digerieren mit Ammoniumpolysulfid) wird in verdünnter Salzsäure gelöst.



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



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

Mit Ammoniak bildet sich zunächst ein hellblauer Niederschlag von Cu(OH)<sub>2</sub>, der sich im Ammoniaküberschuss unter Bildung des stabilen, tieflauen Tetramminkupfer(II)-Komplexes, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> löst.



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

# Nachweis von Cadmium

## Vorkommen im Trennungsgang

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

## Nachweis als gelbes Cadmiumsulfid

Der Cadmiumnachweis wird nach Abtrennung der anderen Metalle aus der Schwefelwasserstoffgruppe und Maskierung von Cu<sup>2+</sup> durch die Fällung des gelben Cadmiumsulfids durchgeführt. **Da die Maskierung der Kupfer-Ionen mit CN<sup>-</sup>-Ionen erfolgt, darf die Lösung unter keinen Umständen sauer sein, da ansonsten stark giftige Bläusäure gebildet wird.** Aus dem gelösten CdS-Niederschlag wird durch Zugabe von Thioharnstoff und "Reineckesalz"-Lösung, [Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, Cadmiumthioharnstoffreineckat gefällt, das an seiner charakteristischen Kristallform leicht zu erkennen ist.



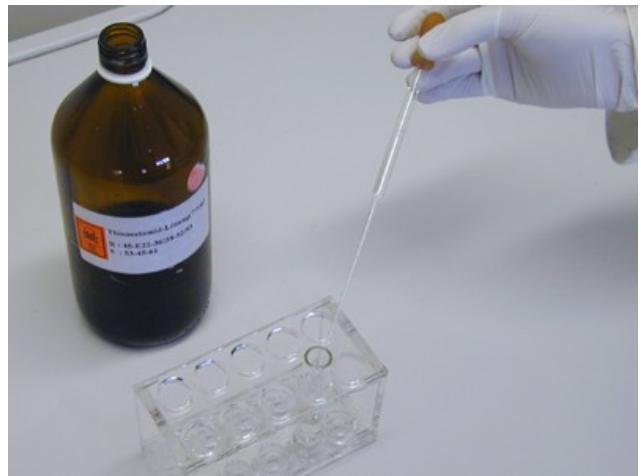
1. Vorbereitung



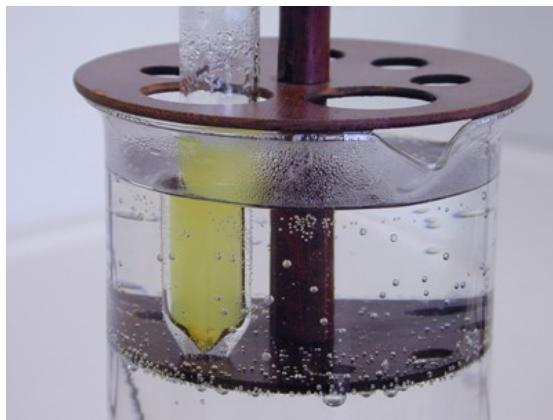
3. Die klare Lösung wird schwach angesäuert.



2. Die Probe wird mit destilliertem Wasser gelöst.



4. Die saure Lösung wird mit Thioacetamid versetzt



5. Beim Erhitzen bildet sich gelbes Cadmiumsulfid.



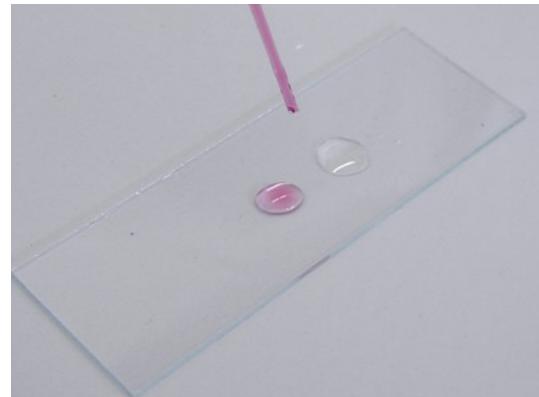
7. Das Cadmiumsulfid wird abzentrifugiert und löst sich in verd. Salzsäure



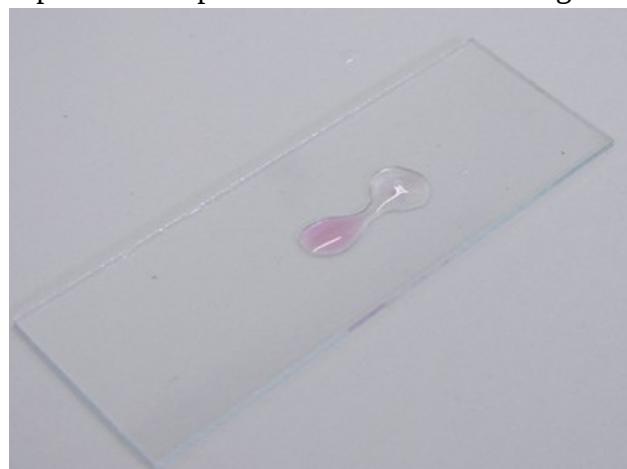
9. Zu der "Reineckesalz"-Lösung gibt man eine Mikrospatelstütze Thioharnstoff.



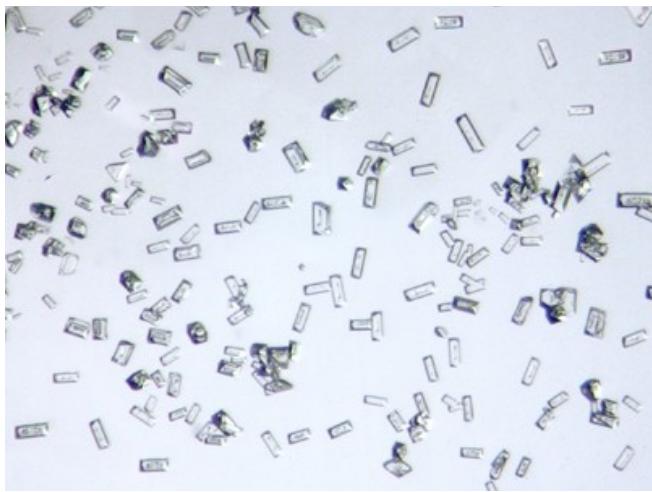
6. as Cadmiumsulfid wird abzentrifugiert und löst sich in verd. Salzsäure



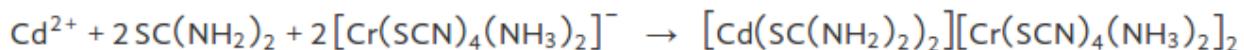
8. Ein Tropfen dieser farblosen Lösung wird auf einen Objekträger gegeben, daneben bereitet man einen Tropfen einer 2 proz. "Reineckesalz"-Lösung vor.



10 Die beiden vorbereiteten Lösungen werden vorsichtig vermengt.



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



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



#### HINWEIS

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

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

## Aufgabensammlung zu Cadmium

Arbeitsauftrag 1:

Was versteht man unter Cadmiumpigmenten?

Arbeitsauftrag 2:

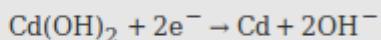
Eine Nickel-Cadmium-Zelle ist eine Trockenbatterie. Wie verlaufen Lade- und Entladevorgang?

Lösung 1:

Cadmumpigmente sind Cadmiumchalkogenide, die als Pigmente in der Malerei verwendet werden. Man unterscheidet „Cadmiumgelb“ ( $\text{CdS}$ , „Postkutschengelb“), „Cadmiumrot“ ( $\text{CdSe}$ ) und Cadmiumzinnroter (Gemisch aus  $\text{CdS}$  und 10-20 %  $\text{HgS}$ , orangefarben).

Lösung 2:

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



**Ladevorgang:**



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