

# Der Ionentrennungsgang

## Qualitative Analyse des 1. Semesters B. Sc. Chemie

Arne Estelmann<sup>1</sup>

28. Februar 2017

### Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Sicherheit im Labor</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufschlüsse</b>	<b>2</b>
2.1	Soda-Pottasche-Aufschluss . . . . .	2
2.2	Oxidationsschmelze . . . . .	2
2.3	Sodaauszug . . . . .	2
2.4	Freiberger Aufschluss . . . . .	2
2.5	Saurer Aufschluss . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Vorproben</b>	<b>3</b>
3.1	Leuchtprobe . . . . .	3
3.2	Boraxperle . . . . .	3
3.3	Oxidationsschmelze . . . . .	3
3.4	Amalgamprobe . . . . .	4
3.5	Marsh'sche Probe . . . . .	4
3.6	Bismutkomplex . . . . .	5
3.7	Probe auf Eisen, Nickel, Kupfer, Kalium . . . . .	5
<b>4</b>	<b>Anionennachweise</b>	<b>6</b>
4.1	Acetatnachweis . . . . .	6
4.2	Boratnachweis . . . . .	6
4.3	Carbonatnachweis . . . . .	6
4.4	Sulfidnachweis . . . . .	7
4.5	Nitratnachweis . . . . .	7
4.6	Fluorid-Nachweis . . . . .	7
4.7	Silicat-Nachweis . . . . .	8
4.8	Phosphat-Nachweis . . . . .	8
4.9	Sulfatnachweis . . . . .	9
4.10	Nachweis von Chlor, Brom und Iod . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Der Kationentrennungsgang</b>	<b>10</b>
5.1	Die Salzsäure-Gruppe . . . . .	11

<sup>1</sup>Mit freundlicher Unterstützung von Niklas Geue & Marcus Schaaf

5.2	Die Kupfergruppe . . . . .	12
5.3	Die Arsen-Zinn-Gruppe . . . . .	14
5.4	Ammoniumsulfidgruppe . . . . .	16
5.5	Ammoniumcarbonat-Gruppe . . . . .	19
5.6	Lösliche Gruppe . . . . .	21
5.7	Abkürzungen . . . . .	22

# 1 Sicherheit im Labor

- gemeinsames lagern von Chemikalien und Lebensmitteln verboten
- mind. eine Unterweisung/Belehrung muss pro Jahr erfolgen
- verschüttetes Material sachgemäß aufnehmen und entsorgen
- Entsorgung:
  - **Anorganische** Lösungen in den **weißen** Abfallbehälter
  - **Organische** Lösungen in den **schwarzen** Abfallbehälter
  - Silberabfälle aus ökonomischen Gründen zur Rückgewinnung in den Silberabfall
  - Cyanid-Abfälle aus Sicherheitsgründen in den Cyanidabfall
- Reinigung:
  - sofort nach Experiment
  - Chemikalienreste werden entsorgt
  - **nicht** mit Königswasser oder Chromschwefelsäure reinigen
  - Feststoffreste mit handelsübl. Mitteln entfernen
- H<sub>2</sub>S:
  - immer im **Abzug** arbeiten!
  - bei Kontakt spülen, wenn nicht mehr riechbar: Labor verlassen und an frische Luft gehen
  - brennbar! Im Abzug des Kippschen Aperats Zündquellen fernhalten!  
*H<sub>2</sub>S ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes sehr giftiges Gas. Es kann Übelkeit verursachen und ist beim Einatmen höheren Konzentrationen durch das Ausschalten der Sauerstoff übertragenden Enzyme tödlich. Ab einer gewissen Konzentration ist H<sub>2</sub>S nicht mehr riechbar, da es die Geruchssensoren blockiert.*
- Hg:
  - bei Erhitzen von Hg-haltigen Substanzen immer im **Abzug** arbeiten!  
*Quecksilber ist leicht flüchtig und (mit Ausnahme der sehr schwer löslichen Verbindungen) sehr giftig, besonders Hg-Ionen und organische Hg-Verbindungen werden vom Körper aufgenommen!*
- As:
  - bei kochen mit konz. Salz- oder Schwefelsäure im **Abzug** arbeiten!  
*Dabei können z. B. AsCl<sub>3</sub> oder AsH<sub>3</sub> entstehen, diese Stoffe sind flüchtig. Arsen in löslicher Form ist stark giftig und krebserregend*
- CN<sup>-</sup>:
  - sehr starkes Gift
  - **nur im Basischen verwenden!** Vor Zugabe den pH-Wert testen! Im Sauren bildet sich toxische, flüchtige Blausäure:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
  - Cyanidhaltige Abfälle in speziellen Abfallbehälter geben! Das darin enthaltene Permanganat erzeugt ungefährlicheres OCN<sup>-</sup>:  
$$3 \text{CN}^- + 2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{OCN}^- + 2 \text{MnO}_2\downarrow + 2 \text{OH}^-$$

## 2 Aufschlüsse

### 2.1 Soda-Pottasche-Aufschluss

- Substanz/Rückstand wird mit 6facher Menge eines 1:1-Gemischs aus  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  im Porzellantiegel gut vermengt  
*Die Mischung der Salze im Stoffmengenverhältnis 0,6 bildet ein Eutektikum, das Gemisch hat eine geringere Schmelztemperatur als die Reinsubstanz.*
- Tiegelboden wird mit heißester Flamme (möglichst hohe Temperatur) erhitzt, bis sich homogene Schmelze gebildet hat
- nun können wasserlösliche und säurelösliche Stoffe getrennt gelöst werden
- schwer lösliche Erdalkalisulfate wurden in Carbonate überführt  
 $BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$
- Silberhalogenide wurden teils in lösl. Salze, teils in elementares Silber überführt  
 $2AgX + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2NaX + Ag_2CO_3 \xrightarrow[-2NaX]{\Delta T} Ag_2O + CO_2 \xrightarrow[-CO_2]{\Delta T} 2Ag + \frac{1}{2}O_2$
- $SiO_2$  wird in Orthosilicat ( $H_4SiO_4$ ) überführt
- hochgeglühte Oxide wie  $Al_2O_3$  oder  $Cr_2O_3$  wurden löslich gemacht  
 $Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2NaAlO_2 + CO_2$

### 2.2 Oxidationsschmelze

- wird mit 1:1-Gemisch aus  $Na_2CO_3$  und  $KNO_3$  durchgeführt
- für säureunlösliche Substanzen, im Praktikum als Vorprobe auf Mn, Cr  
*Nitrat wird dabei zu Nitrit reduziert. Bei der Durchführung die Rinne bewegen, so dass die Schmelze sich gut durchmischt. Wenig Substanz und viel Carbonat-Nitratlösung nehmen! Siehe Vorproben.*

### 2.3 Sodaauszug

- zum Trennen von Silberbromid oder -chlorid
- Niederschlag in Erlenmeyerkolben mit Wasser und Soda (3 gehäufte Spatelspitzen auf 15 mL Wasser) zum Sieden erhitzen, Rückstände abzentrifugieren  
*Wird im Praktikum eigentlich nicht benötigt*

### 2.4 Freiburger Aufschluss

- zum Aufschließen von Zinnstein mit elementarem Schwefel und Soda  
 $2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S \rightarrow 2Na_2SnS_3 + 2CO_2 + 3SO_2$
- Zinnstein wird im Praktikum mit Zink und Salzsäure gelöst

## 2.5 Saurer Aufschluss

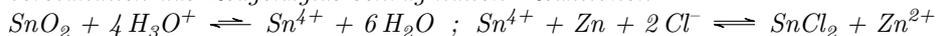
- wird z. B. zum Lösen von Titanyl aus Titan-(IV)-Oxid genutzt  
*Auch Aluminium kann teilweise und unvollständig in eine leicht lösliche Form gebracht werden.*
- Niederschlag mit 6facher Menge  $KHSO_4$  verreiben und im Porzellantiegel schmelzen (hier möglichst geringe Temperatur)
- kalte Schmelze kann in verd. Schwefelsäure aufgenommen werden  
$$TiO_2 + 2KHSO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

## 3 Vorproben

### 3.1 Leuchtprobe

- feste Ursubstanz mit etwas Zn-Pulver und ca. 3 mL  $HCl_{verd}$  im Kochbecher für 1-2 h reagieren lassen
- Zugabe von 1 mL  $HCl_{conc}$
- im dunklen Abzug ein mit Eis gefülltes Reagenzglas in Kochbecher tauchen und mit Lösung benetzen
- im heißesten Teil der Brennerflamme sollte bei einem positiven Test blaue Fluoreszenz zu sehen sein

*Der Brenner sollte eine starke Flamme mit klar definiertem Oxidationsraum haben, sprich er sollte heiß genug werden. Das Leuchten ist besser zu sehen, wenn das Eis mit Permanganat-Lösung verfärbt wird und man mit der heißesten Flamme das Reagenzglas etwas über dem Boden erhitzt, dabei selbstverständlich das Reagenzglas schräg halten. Reaktionen:*



*Es gibt verschiedene Theorien zur Erklärung des blauen Leuchtens. Bei der hier vorgestellten Theorie beruht das Leuchten auf der Emission von blauem Licht durch ein freies Elektronenpaar der Zinn(II)-Ionen des Zinn-(II)-Chlorids auf Grund thermischer Anregung durch die Brennerflamme*

### 3.2 Boraxperle

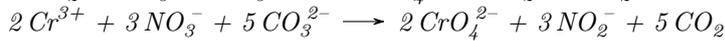
- Magnesiastäbchen zum Glühen bringen, noch heiß in ein Uhrglas mit Borax tauchen und in Flamme schmelzen  
*Schritt solange wiederholen, bis sich am Stäbchen eine ordentliche Perle gebildet hat. Formel von Borax:  $(Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 4H_2O)$*
- glühende Perle in Ursubstanz (auf Tüpfelplatte) drücken, sodass **sehr wenige** Körnchen an der Perle haften bleiben
- Körnchen in der Brennerflamme restlos in der Schmelze lösen
- eine (intensiv) blaue Färbung der kalten(!) Perle ist ein Cobaltnachweis  
$$Na_2[B_4O_7] + CoSO_4 \longrightarrow 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2 + SO_3$$

### 3.3 Oxidationsschmelze

- im Mörser  $2\frac{1}{4}$  Spatel  $KNO_3$  mit 2 Spateln  $Na_2CO_3$  vermengen
- sehr **wenig** Ursubstanz mit Gemisch auf Uhrglas gut durchmischen

- auf Magnesiumrinne in heißester Brennerflamme erhitzen, bis eine möglichst homogene Schmelze vorliegt
- blaugrüne Färbung ist Manganhinweis, signalgelbe Färbung ist eindeutiger Chromnachweis

*Die Farben können sich auch an der Unterseite der Rinne absetzen. Chrom ist meist besser zu sehen als Mangan, allerdings ist eine leicht gelbliche Färbung nur ein Chromhinweis, da z. B. auch Eisen ein sehr leichtes Gelb hervorrufen kann. Schwarze Punkte können mit mehr Oxidationsmischung erneut geschmolzen werden. Unter der Bildung von  $\text{NO}_2^-$  werden Chrom zu gelbem Chromat und Mangan zu (dunkel)grünem  $\text{MnO}_4^{2-}$  bzw. blauem  $\text{MnO}_4^{3-}$ . Reaktionen z. B.:*



### 3.4 Amalgamprobe

- feste Ursubstanz mit 2 Tropfen  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  und 6 Tropfen  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  versetzen und in der Brennerflamme im Abzug erhitzen, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert  
*Evtl. mehr Säure nutzen, dabei aber das 1:3-Verhältnis wahren.*

- abkühlen lassen, vorsichtig mit 1-2 mL Wasser verdünnen

- Cu-Blech mit Hilfe von  $\text{HNO}_3_{\text{verd}}$  im Abzug reinigen

- Blech auf Uhrglas mit Hg-Lösung vollständig bedecken und eine Minute reagieren lassen

- mit Hilfe der Tiegelzange die Lösung entsorgen und das Blech zweimal mit Wasser spülen

- Blech mit weichem Tuch polieren

- bei einem positiven eindeutigen Nachweis ist ein nicht abwischbarer silbern glänzender Metallspiegel entstanden, der bei kurzem Fächeln im Abzug (!) in der Brennerflamme verschwindet

*Ein in der Flamme nicht entfernbarer Silberspiegel (der sich abreiben lässt), könnte ein Hinweis auf Silber sein. Das bei Quecksilber entstandene Amalgam hat Nachweischarakter.*

### 3.5 Marsh'sche Probe

- Im Abzug Arbeiten! Durch die Gasentwicklung kann der Stopfen weg fliegen!
- eine gehäufte Spatelspitze der festen Ursubstanz mit wenigen Körnchen  $\text{CuSO}_4$  in halbhohe Reagenzglas geben und mit Zinkspänen auf 2 cm auffüllen
- durch Schütteln gut vermischen
- 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{conc}}$  zugeben, sofort mit ca. 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$  bedecken
- Reagenzglas mit Stopfen (mit gewinkeltem Gasableitungsrohr) verschließen
- bei positiver Probe lässt sich nach 5 Sekunden am Rohr im Brenner eine fahlblaue Flamme entzünden, die an der Innenseite eines Mörsers braunschwarze Abscheidungen hinterlässt

*Die Probe funktioniert bei Arsen immer, Antimon kann sich ihr allerdings entziehen. Um beide voneinander zu unterscheiden, können die Abscheidungen am Mörser in ammoniakalischem Wasserstoffperoxid (verd.  $\text{NH}_3$  : 3% iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Verhältnis 1:1) gelöst werden. Arsen geht in Lösung, Antimon nicht. Reaktionen:*

Im Reagenzglas:  $As_2S_5 + 8 Zn + 16 H^+ \longrightarrow 2 AsH_3\uparrow + 8 Zn^{2+} + 5 H_2S$

Abscheiden:  $4 AsH_3 + 3 O_2 \rightleftharpoons 4 As\downarrow + 6 H_2O$

Lösen:  $2 As + 5 H_2O_2 + 6 NH_3 \longrightarrow 2 AsO_4^{3-} + 6 NH_4^+ + 2 H_2O$

### 3.6 Bismutkomplex

- wenig feste Ursubstanz auf Tüpfelplatte mit Spatelspitze Thioharnstoff und 3-4 Tropfen  $HNO_3$  verd vermengen
- intensives Gelb ist Hinweis auf Bismut (Antimon reagiert ähnlich!)
- Reaktion:  $Bi^{3+} + 3 SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons [Bi(SC(NH_2)_2)_3]^{3+}$

### 3.7 Probe auf Eisen, Nickel, Kupfer, Kalium

- hierzu sollte die Ursubstanz bereits gekocht in Lösung sein, diese Proben können jederzeit nach dem abtrennen der HCl-Gruppe mit einem Teil der Lösung gemacht werden
- Eisen:
  - Zugabe von KSCN-Lösung erzeugt tiefrote (blutrote) Färbung
  - Farbe löst sich eher und intensiver in Etherschicht  
*Eisen-(II) muss zum Bilden des farbigen  $[Fe(SCN)_4]^{3-}$ -Komplexes zu Eisen-(III) oxidiert worden sein. Ist kein Eisen vorhanden, so kann eine blaue Etherphase auf Cobalt ( $[Co(SCN)_4]^{2-}$ ) hinweisen. Dieser Test kann im Trennungsgang immer wieder nebenher gemacht werden. Bei einer durch  $[Fe(SCN)_4]^{3-}$  gefärbten Lösung kann man auch durch das Licht nicht hindurchschauen. Will man Cobalt neben Eisen nachweisen, so kann man die Farbe des Eisenkomplexes durch Maskierung mit viel NaF (Bildung von  $[FeF_6]^{3-}$ ) verhindern.*
- Kupfer, Nickel:
  - Zugabe von  $NH_3$  verd im Überschuss
  - eine (tief-)blau gefärbte Lösung weist auf Kupfer oder Nickel hin  
*Eventuell fallen Hydroxide dabei aus. Die Farbe kommt von Aminkomplexen:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  bzw.  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$*
- Nickel:
  - im ammoniakalischen Zugabe von Dimethylglyoxim
  - ein himbeerroter Niederschlag besitzt Nachweischarakter für Nickel  
*Störendes Eisen-(II) sollte bereits oxidiert sein, Nickel kann sich bei schlecht eingestelltem pH-Wert oder störenden Ionen dieser Probe allerdings entziehen. Eventuell mit verd.  $NH_3$  den pH-Wert etwas anheben.*
- Kalium:
  - Zugabe von hochkonzentrierter Perchloratlösung (z. B. 30%ige  $HClO_4$ )
  - weißes  $KClO_4$  kann ausfallen  
*Zu diesem Versuch sollte die Lösung stark konzentriert sein. Es empfiehlt sich daher, die Ursubstanz im Wasserbad mit verd. HCl anzusetzen (maximal das gleiche Volumen HCl wie Ursubstanz). Da quasi alle Kaliumsalze gut löslich sind, kann man aus dem Zentrifugat das Kalium mit Perchlorat ausfällen. Da auch  $NH_4ClO_4$  ausfallen kann, sollte der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen werden und mikroskopiert bzw. spektroskopiert werden (bei letzterem kann man auch das Cobaltglas zur Hilfe nehmen).*

## 4 Anionennachweise

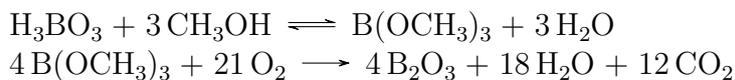
Flüchtige Anionen wie Acetat, Sulfid und Borat sollten zuerst getestet werden. Die hier aufgeführte Reihenfolge ist ein Vorschlag. Vor dem Durchführen jeglicher Nachweise muss die Ursubstanz gut gemörsert werden.

### 4.1 Acetatnachweis

- im Mörser wird der Ursubstanz die doppelte Menge  $\text{KHSO}_4$  zugegeben und auf den Pistill ein Tropfen Wasser gesetzt
- beim Mörsern sollte der typische Essigsäure-Geruch auftreten, er kann mit 1-2 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$  bei unklarem Ergebnis intensiviert werden
- Reaktion:  $\text{ac}^- + \text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Hac}\uparrow$

### 4.2 Boratnachweis

- in dunklem Abzug durchführen!
- im trockenen Mörser eine gehäufte Spatelspitze Ursubstanz mit 2 mL Methanol und 3 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{conc}}$  vermengen
- nach 1 min warten entzünden: bei positivem Nachweis ist die Flamme durch den Ester grün gefärbt



### 4.3 Carbonatnachweis

- $\frac{1}{2}$  Spatel der festen Ursubstanz im Mikroskopiernapf mit wenig  $\text{CuSO}_4$  vermischen
- Deckel (Uhrglas) beidseitig mit gezogenem Tropfen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  benetzen
- dem Napf 2-3 Tropfen  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  zugeben und verschließen
- wird der innere Tropfen sehr schnell weißlich trüb (deutlich schneller als der Äußere), war der Nachweis erfolgreich

*Kupfersulfat wird zum Binden leicht löslicher Sulfide genutzt. Bariumhydroxid reagiert relativ schnell mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft, weshalb ein äußerer Referenztropfen notwendig ist*

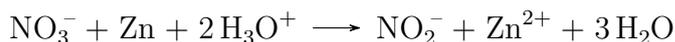
- Reaktion:
  - Napf:  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
  - Deckel:  $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

## 4.4 Sulfidnachweis

- $\frac{1}{2}$  Spatel der festen Ursubstanz wird im Mikroskopiernapf mit wenig Zn-Pulver vermischt
- am Deckel wird innen ein angefeuchtetes Stück Bleiacetat geklebt
- der Napf wird mit wenigen Tropfen halbkonzentrierter HCl versetzt (vorher ansetzen, konz:verd im Verhältnis 1:1 mischen) und verschlossen
- bei erfolgreichem Test ist das Papier vom Rand aus grau/silbrig/schwarz geworden  
*Hier dient das Zink dazu, edlere Metalle zu reduzieren und so ihr Sulfidion freizugeben. Der Test kann auch am Geruch erkennbar sein.*
- Reaktion:
  - Napf:  $S^{2-} + 2 H_3O^+ \rightleftharpoons 2 H_2O + H_2S \uparrow$
  - Deckel:  $Pb^{2+} + 2 ac^- + H_2S \rightleftharpoons PbS \downarrow + 2 Hac$

## 4.5 Nitratnachweis

- etwas feste Ursubstanz mit wenig Zn-Pulver auf der Tüpfelplatte vermischen
- wenige (ein) Tropfen Eisessig, dann je 2 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylamin und Sulfanilsäure zugeben
- rote bis pinke Färbung ist positiver Nachweis  
*Falls der Test uneindeutig ist, gibt es verschiedene Möglichkeiten: da quasi alle Nitratsalze gut wasserlöslich sind, löst man die Ursubstanz in wenig Wasser und führt den Versuch mit dem Zentrifugat durch. Auch kann man Zinkpulver und Ursubstanz auf der Tüpfelplatte getrennt halten und beobachten, ob sich bei Zugabe der Flüssigkeiten an der Grenzschicht (langsam) eine Farbe bildet. Die Farbe entsteht durch einen Azo-Farbstoff, welcher nur mit Nitrit entsteht. Deshalb muss das Nitrat mit dem Zinkpulver zu Nitrit reduziert werden.*



## 4.6 Fluorid-Nachweis

- Spatelspitze der Ursubstanz mit  $H_2SO_4_{\text{conc}}$  im (Micro-)Reagenzglas für 3 bis 5 min im heißen Wasserbad erwärmen
- bei positivem Nachweis kriechen die HF-Bläschen in charakteristischer Weise die Reagenzglaswand hoch und Schwefelsäuretröpfchen laufen bei Schütteln von der Oberfläche ähnlich Wasser auf einer fettigen Oberfläche ab (Flüssigkeit zieht sich schnell zusammen)  
*Der Versuch ist schwer zu erkennen, Kieselsäure kann stören. Ein eindeutigeres Ergebnis erhält man, in dem man den Versuch im Reagenzglas durchführt und in der Brennerflamme erhitzt (Achtung: Verletzungsgefahr! Säure nicht überkochen lassen!). Ist das Ergebnis der Reaktion (die angeätzte Glaswand) nicht erkennbar, so kann man das Reagenzglas ausspülen und mit frischer  $H_2SO_4_{\text{konz}}$  das Verhalten der Flüssigkeit überprüfen. Bei negativem Nachweis kann man den restlichen Niederschlag abzentrifugieren und gleich zum Silicatnachweis nutzen.*

- Reaktion:
  - in der Ursubstanz:  $2\text{F}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{HF}\uparrow + \text{SO}_4^{2-}$
  - am Glas:  $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

## 4.7 Silicat-Nachweis

- Ursubstanz wird mit  $\text{CaF}_2$  im Verhältnis 2:1 (oder 3:1) im Bleitiegel gemischt und mit 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{conc}}$  bedeckt
- Tiegel wird mit Deckel mit durchbohrtem Loch geschlossen, auf das Loch wird ein schwarzes angefeuchtetes Papier gelegt
- Tiegel für 10 bis 15 min im Wasserbad erhitzen
- bei weißem körnigem Fleck (weißer ausgefüllter Fleck in Lochform) auf dem Papier war der Nachweis positiv
 

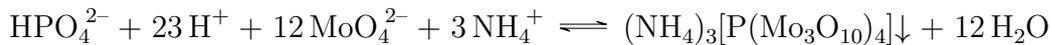
*Der Silicatnachweis funktioniert erfahrungsgemäß schlecht. Aber schon sandartige durchsichtige Niederschläge, die sich beim Kochen der Ursubstanz in  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  nicht lösen, oder eine gelbliche niederschlagslose Färbung beim Phosphatnachweis können Hinweise auf  $\text{SiO}_2$  sein. Besser ist es, den Silicatnachweis mit dem Rückstand der Fluoridprobe zu machen, da sonst auch (wenn vorhanden)  $\Gamma$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{S}^{2-}$  entweichen können und das Papier evtl. wieder schwarz färben. Beschwerst man beim Kochen im Bleitiegel das Papier mit einem Probenglas, muss man nicht nachwässern, da so das Wasser im Papier nicht verdunsten kann.*
- Reaktionen:
  - $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$  ;  $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
  - am Papier:  $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HF} + \text{H}_2\text{SiO}_3$

## 4.8 Phosphat-Nachweis

- ca.  $\frac{1}{2}$  Spatel Ursubstanz im Reagenzglas mit ca. 2 mL  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  in Reagenzglas über Brenner im Abzug erhitzen (dabei gut schütteln!), bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert bzw. keine braunen Dämpfe mehr entstehen
- evtl. unlösliche Bestandteile durch Zentrifugieren abtrennen
- abkühlen lassen, derweil ammoniakalische Ammoniummolybdatlösung herstellen (2 Spatel  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 2 mL  $\text{NH}_3_{\text{verd}}$  lösen, gut schütteln)
- 2 Tropfen  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  hinzugeben und klare Lösung mit ca. 1,5 mL hergestellter Molybdatlösung versetzen
- bei einem positiven Nachweis bildet sich spätestens beim kurzen Erwärmen des Reagenzglases ein feinpulvrig gelber Niederschlag
- Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) reagiert ähnlich, weshalb nach abtrennen des Arsens der Nachweis nochmal gemacht werden muss (sofern er positiv war)
 

*Arsen bildet einen Niederschlag der gleichen Farbe, der lediglich langsamer fällt. Silicat bildet mit der Molybdatlösung ebenfalls gelbe, aber lösliche Ketten. Wenn sich die Lösung bei Zugabe der Molybdatlösung gelblich färbt und auch nach Erwärmen oder Warten kein Niederschlag ausfällt, ist dies ein negativer Phosphatnachweis und gleichzeitig ein Hinweis auf Silicat. Da auch die Probe die Farbe des*

Niederschlags verfälschen kann, sollte man diesen waschen. Der pH-Wert sollte vor Molybdat-Zugabe stark sauer sein, notfalls gerade nach dem Entfernen des Arsens den pH-Wert nochmal prüfen. Die markante Farbe entsteht durch einen Phosphorkomplex:



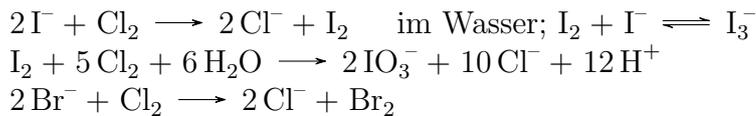
## 4.9 Sulfatnachweis

- aus leicht löslichen Sulfaten:
  - etwas Ursubstanz in  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  lösen und erwärmen, Zentrifugat nutzen
  - Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  sollte feinen weißen Niederschlag ergeben
  - Niederschlag sollte wasserunlöslich sein (sonst liegt z. B.  $\text{BaCl}_2$  als Konzentrationsniederschlag vor)
  - Niederschlag in  $\text{H}_2\text{O}$  waschen, sollte sich in  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  im Wasserbad nicht lösen
- bei schwer löslichen Sulfaten:
  - Soda-Pottasche-Aufschluss machen, in Wasser lösen und Zentrifugat verwenden
  - Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  ergibt feinen weißen Niederschlag, der sich in  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  im Wasserbad nicht löst
- Reaktion:  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4\downarrow$   
*Achtung! Wird der Soda-Pottasche-Aufschluss aus dem nicht-löslichem Niederschlag der mit  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossenen Ursubstanz gemacht, so kann (wenn vorhanden) Sulfid zu Sulfat oxidiert worden sein und das Ergebnis verfälschen. Das Waschen des Niederschlags eliminiert einen  $\text{BaCl}_2$ -Konzentrationsniederschlag, das Kochen in  $\text{HCl}$  sollte  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaF}_2$  eliminieren.  $\text{BaSO}_4$  kann langsam fallen.*

## 4.10 Nachweis von Chlor, Brom und Iod

- aus etwas Ursubstanz mit wenig Zinkpulver und  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$  Halogenide in Lösung bringen  
*Dabei nicht erwärmen! Das Zink reduziert evtl. vorhandenes Silber-(I). Die Lösung muss vollständig abreagieren; je weniger Zink man nutzt, desto eher kann man weiterarbeiten.*
  - wenn keine Gasentwicklung mehr vorhanden ist, Lösung abzentrifugieren und Zentrifugat teilen:
  - Chlor-Nachweis:
    - Lösung mit  $\text{HNO}_3_{\text{verd}}$  ansäuern und mit  $\text{AgNO}_3$  vollständig ausfällen (ggf. zentrifugieren und erneut zugeben)
    - Niederschlag abzentrifugieren und mit Wasser mehrfach Waschen, bis im Waschwasser mit  $\text{KI}$  keine Silberionen nachweisbar sind
    - Niederschlag mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung lösen
    - Zentrifugat bildet mit  $\text{KBr}$  einen weißen Niederschlag  
*Keinesfalls den Nachweis mit  $\text{KI}$  durchführen, da so mitgeschlepptes  $\text{AgBr}$  wieder ausfallen kann!*
- $$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow$$
- $$\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$$
- $$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}\downarrow + 2 \text{NH}_3$$

- Iod- und Brom-Nachweis:
  - im Reagenzglas mit Petrolether überschichten und schrittweise frisches  $\text{Cl}_2$ -Wasser zugeben, dazwischen gut durchschütteln!
  - zuerst ist die wässrige Phase durch  $\text{I}_3^-$  gelblich gefärbt, durch schütteln geht das Iod in die Petroletherphase und färbt diese als  $\text{I}_2$  violett
  - bei weiterer  $\text{Cl}_2$ -Wasser-Zugabe entfärbt sich die Petroletherphase wieder, da farbloses  $\text{IO}_3^-$  entsteht
  - schließlich färbt sich Petroletherphase durch  $\text{Br}_2$  gelb bis orange-braun  
*Immer gut schütteln! Gibt man sehr viel Chlorwasser hinzu, obwohl kein Iodid oder Bromid enthalten sind, kann eine sehr schwache grün-gelbliche Färbung der Petroletherschicht durch das Chlor entstehen.*



## 5 Der Kationentrennungsgang

- Zentrifugenglas 1,5 bis 2,5 cm hoch mit fester Ursubstanz füllen und mit mind. dem gleichen Volumen an  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  bedecken
- im Wasserbad erhitzen, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert (Siedestab nicht vergessen)
- wenige Tropfen  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  zugeben und nitrose Gase abdampfen lassen  
 *$\text{HNO}_3$  oxidiert  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{S}^{2-}$ .*
- restliche Salpetersäure mit erneuter Zugabe weniger Tropfen  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  austreiben
- bei erfolgreichem Kochen aus Wasserbad nehmen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf doppelte Menge verdünnen und in Eis ordentlich abkühlen lassen  
*Dämpfe beim Kochen vor Zugabe der Salpetersäure können Hinweise auf Ionen liefern. Lila Dämpfe sind ein klares Zeichen für Iod, braune Dämpfe für Nitrat oder Brom. Sulfide, Carbonate, Fluoride und andere Ionen werden beim Kochen ausgetrieben, selbst Salze wie  $\text{PbSO}_4$  werden gelöst. Um Quecksilber in der HCl-Gruppe und die Nickelvorprobe störendes  $\text{Fe}^{2+}$  zu vermeiden, werden diese Ionen mit  $\text{HNO}_3$  oxidiert. Erfolgreich gekocht wurde, wenn der verbleibende Niederschlag (schwer löslicher Niederschlag) weiß ist. Nur  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  können diesen etwas gelblich bzw. grünlich färben.*
- Niederschlag abzentrifugieren, mit wenig kaltem Wasser waschen (ca. 1 mL) und Waschwasser zur Lösung zugeben
  - Niederschlag = HCl-Gruppe & schwer löslicher Niederschlag  
*Man kann je nach Verfahren den schwer löslichen Niederschlag vor Verdünnen und Kühlen abtrennen.*
  - Lösung: siehe  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe

## 5.1 Die Salzsäure-Gruppe

- Ionen:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$
- beim Verdünnen und auf Eis legen fallen Chlorokomplexe aus  

$$[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow + \text{Cl}^- ; [\text{PbCl}_4]^{2-} \xrightleftharpoons{\text{Eis}} \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{Cl}^- ; \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$$

*Alle Niederschläge sind weiß. Damit Blei möglichst gut ausfällt, muss das Zentrifugenglas gekühlt werden (Eiswasser kühlt besser als reines Eis). Der Kristallisation des Bleis kann notfalls durch Kratzen eines Glasstabes an der Reagenzglaswand nachgeholfen werden (Kristallisationskeimbildung).*
- wie beschrieben Niederschlag kalt waschen und Waschwasser weiter verwenden
- abgetrennter gewaschener Niederschlag mit Wasser im Wasserbad erhitzen, kräftig schütteln und heiß zentrifugieren, sodass das Blei in Lösung geht.  

$$\text{PbCl}_2 \xrightleftharpoons{+T} \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$$
- mit Lösung Bleinachweis machen:
  - Zentrifugat teilen:
  - Teil 1: Zugabe weniger Tropfen  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung  $\rightarrow$  gelber Niederschlag  

$$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4\downarrow$$
  - Teil 2: Zugabe von KI-Lösung  $\rightarrow$  charakteristisch schimmernde gelbe  $\text{PbI}_2$ -Kristalle fallen aus  

$$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2\downarrow$$
- Niederschlag mit heißem Wasser bleifrei waschen (mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung Waschwasser testen)
- dem Niederschlag  $\text{NH}_3_{\text{conc}}$  zugeben  $\rightarrow$  Silber geht in Lösung, evtl. vorhandenes Quecksilber fällt aus; Zentrifugieren  

$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$$

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow + [\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}]\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$$

*Elementares Quecksilber ist schwarz, der Amidokomplex weiß (Achtung: auch schlecht abgetrenntes Antimon kann bei unsauberem Arbeiten schwarze Punkte im Niederschlag verursachen). Sollte noch Quecksilber-(I) vorhanden sein, so ist die schwarze Schicht meist nach dem Zentrifugieren sichtbar. Sollte die Amalgamprobe noch nicht positiv durchgeführt worden sein, eine Quecksilberschicht aber sichtbar, so sollte man sie mit dem Niederschlag erfolgreich durchführen können (siehe Vorproben).*
- Quecksilbernachweis aus Niederschlag mit Amalgamprobe (sich dabei nicht lösender Niederschlag abzentrifugieren)
- Silbernachweis aus abgetrennter Lösung:
  - Zugabe von KI-Lösung  $\rightarrow$  gelblicher Niederschlag  

$$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}\downarrow$$

*$\text{AgI}$  kann im stark basischen weiß sein, durch pH-Wert-Änderung sollte der ausfallende Niederschlag seine gelbliche Farbe allerdings erhalten.*
- übrig gebliebener Niederschlag Silber- und Blei-Ionen-Frei waschen (Waschwasser testen)
- Niederschlag  $\rightarrow$  siehe schwer lösliche Niederschläge

- 
- mit einem Teil des Waschwassers und des Zentrifugats Vorproben auf Eisen, Cobalt, Kupfer, Nickel, Kalium durchführen
  - Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur vollständigen Fällung (ggf. zwischendurch Zentrifugieren)
  - pH-Wert mit  $\text{NH}_3$  verd und Verdünnen auf 4-5 heben und erneut mit  $\text{H}_2\text{S}$  vollständig fällen

*Dabei nicht ins neutrale/basische Milieu kommen, sonst fällt die  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe aus! An den unterschiedlichen Farbschichten kann man schon erste Prognosen treffen. Zwar sind  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{SnS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  braun bis braun-schwarz, doch  $\text{As}_2\text{S}_3$  (gelb),  $\text{SnS}_2$  (hellgelb), und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (orange) sind eventuell erkennbar. Fällt nach anheben des pH-Wertes ein gelbes Sulfid, muss es sich um  $\text{CdS}$  handeln. Manche Sulfide brauchen etwas Zeit zum Ausfallen, deshalb nach dem Einleiten sicherheitshalber wenige Minuten warten.  $\text{CdS}$  fällt im stark Sauren nicht. Im stark Sauren fallen eher  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , bei pH 4-5 eher  $\text{As}_2\text{S}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ .*

→ Zentrifugat: siehe Eintrag nach Arsen-Zinn-Gruppe ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe)

- Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem Wasser waschen (Waschwasser verwerfen)
  - Zugabe des 3fachen Volumens an frischem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
  - Kalt halten und für längere Zeit sehr stark schütteln
  - Zentrifugat: Arsen-Zinn-Gruppe
  - Niederschlag: Kupfer-Gruppe
- 

## 5.2 Die Kupfergruppe

- Ionen:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$
- durch vorherige  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleitung als Sulfide ausgefallen  
 *$\text{HgS}\downarrow$ ,  $\text{PbS}\downarrow$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow$ ,  $\text{CuS}\downarrow$ , ab  $\text{pH}\sim 4$  auch  $\text{CdS}\downarrow$*
- nach Digerieren in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  und Abtrennen der Arsen-Zinn-Gruppe den Niederschlag in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigem Wasser waschen (das Waschwasser entsorgen)
- mit einem kleinen Teil des Niederschlags kann die Bismutvorprobe gemacht werden
- Zugabe von ca. 3 mL  $\text{HNO}_3$  (3 Teile verdünnt, 1 Teil konzentriert)
- im Wasserbad unter Rühren 3 min erwärmen und das Ende der  $\text{NO}_2$ -Entwicklung abwarten  
*Dabei werden die  $\text{S}^{2-}$ -Ionen bis auf jene von  $\text{HgS}$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert.*

- HgS verbleibt als unlöslicher Niederschlag;  $Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$  gehen in Lösung
- mit abzentrifugiertem Niederschlag wird als Hg-Nachweis die Amalgamprobe durchgeführt (s. 3.4)
- dem Zentrifugat max. 3 Tropfen  $H_2SO_4_{conc}$  zugeben und im Becherglas mit Siedestab im geschlossenen Abzug auf 1-2 mL einengen  
*Engt man zu sehr ein oder gibt zu viel Säure hinzu, kann  $SO_2$  entstehen. Für dieses stark reizende, saure Gas gibt es spezielle Abzüge.*
- auf Raumtemperatur abkühlen und 2 Pipetten  $H_2O$  zugeben (damit auch die Ränder abspülen)
- Bleisulfat (feinkristalliner, weißer Niederschlag) fällt aus  
$$Pb^{2+} + 2 SO_4^{2-} \rightleftharpoons [Pb(SO_4)_2]^{2-} \xrightarrow{\text{verdünnen}} PbSO_4 \downarrow + SO_4^{2-}$$
- Niederschlag abzentrifugieren, mit 2 mL  $HCl_{verd}$  waschen und Waschzentrifugat in Lösung überführen
- Bleinachweis:
  - Niederschlag in  $NH_3$ -haltiger Tartratlösung lösen  
$$PbSO_4 + 2 C_4H_4O_6^{2-} \rightleftharpoons [Pb(C_4H_4O_6)_2]^{2-} + SO_4^{2-}$$
  - Bei Zugabe von Chromatlösung: gelber Niederschlag  
$$[Pb(C_4H_4O_6)_2]^{2-} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4 \downarrow + 2 C_4H_4O_6^{2-}$$
- Lösung mit  $NH_3$  versetzen, bis der pH-Wert alkalisch ist
- Bismuthydroxid fällt aus, Kupfer und Cadmium bilden Aminkomplexe  
$$Bi^{3+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3 \downarrow, \text{ i. d. Regel weißer Niederschlag, kann auch andersfarbig ausfallen}$$
  
$$Cu_2^{+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}, \text{ tiefblaue Farbe}$$
  
$$Cd_2^{+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}, \text{ farblos}$$
- Bismutniederschlag abzentrifugieren, mit ca. 2 mL  $NH_3_{verd}$  waschen und Waschlösung in Lösung überführen
- Bismutnachweis:
  - Niederschlag auf Tüpfelplatte mit Spatelspitze Thioharnstoff und 3-4 Tropfen  $HNO_3_{verd}$  verdünnen  
$$Bi(OH)_3 \downarrow + 3 SC(NH_2)_2 \rightleftharpoons 3 OH^- + [Bi(SC(NH_2)_2)_3]^{3+}$$
  
*Intensiv gelber Komplex. Antimon muss gut abgetrennt werden, da es ähnlich reagiert.*
- blaue Färbung der Lösung ist Kupfernachweis
- **nur** wenn Lösung blau gefärbt ist, wird nach testen des pH-Wertes (muss basisch sein) KCN bis zur vollständigen Entfärbung (+ 1-2 Tropfen mehr) hinzugegeben  
*Kupfer wird reduziert und bildet einen farblosen stabileren Komplex, sodass es im Gegensatz zu Cadmium kein Sulfid mehr bildet.*  
$$2 [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 9 CN^- + H_2O \rightarrow 2 [Cu(CN)_4]^{3-} + OCN^- + 2 NH_4^+ + 6 NH_3, \text{ farblos}$$
  
$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4 CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 4 NH_3, \text{ farblos}$$
- Cadmiumnachweis:
  - Einleiten von  $H_2S \rightarrow$  gelbes CdS fällt aus

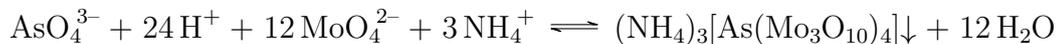
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS}\downarrow + 4\text{CN}^-$  bzw. ohne  $\text{CN}^-$ :  $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS}\downarrow$   
*CdS kann, wenn der Niederschlag in Wasser gewaschen wurde, in einem Halbmikroreagenzglas über der Brennerflamme erhitzt werden. Stark erwärmtes CdS ist rot, in der Kälte wieder gelb. Sollte ein brauner Niederschlag ausfallen, wurde nicht das gesamte Kupfer maskiert. In diesem Fall muss man den Niederschlag gründlich mit Wasser Cyanidionenfrei waschen, um dann mit  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  das schon ab  $\text{pH} < 4$  lösliche CdS zu lösen. Das Zentrifugat sollte bei Anwesenheit von Cadmium im basischen bei erneutem  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleiten einen gelben Niederschlag bilden.*

- **Gesonderte Entsorgung der cyanidhaltigen Lösungen und Niederschläge beachten!**

### 5.3 Die Arsen-Zinn-Gruppe

- Ionen:  $\text{Sn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$
- bei Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  fallen  $\text{As}_2\text{S}_3$  (gelb),  $\text{SnS}_2$  (braungelb) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (orange) aus
- bei angehobenem pH-Wert bilden sich dann auch  $\text{As}_2\text{S}_5$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5$   
*Das Ausfallen kann in beiden Fällen etwas dauern, daher sicherheitshalber nach dem Einleiten kurz warten*
- Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  oxidiert Sb/As-(III) und Sn-(I) zu Sb/As-(V) und Sn(II), das enthaltene Sulfid bildet gelöste Komplexe ( $[\text{AsS}_4]^{3-}, [\text{SbS}_4]^{3-}, [\text{SnS}_3]^{2-}$ )
- Zentrifugat wird mit  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  vorsichtig unter Rühren (Achtung! starke pH-Wert-Änderung!) wieder auf  $\text{pH} < 7$  gebracht  
*Überschüssige Sulfidionen werden protoniert und das im Sauren instabile  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  zerfällt in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und S. Es fallen  $\text{As}_2\text{S}_5, \text{Sb}_2\text{S}_5, \text{SnS}_2$  und S aus,  $\text{H}_2\text{S}$  kann entweichen.*
- abzentrifugieren, Zentrifugat verwerfen und Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{O}$  waschen (Waschwasser verwerfen)
- mit ca. 2 mL einer  $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  HCl (dazu  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 3 zu 2 mischen) etwa 10 min  $\text{H}_2\text{S}$ -frei kochen  
*Bei rein konzentrierter Säure würde  $\text{As}_2\text{S}_5$  auch in Lösung gehen, so gehen nur  $[\text{SbCl}_6]^-$  und  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  in Lösung. Mit feuchtem PbAc-Papier den Dampf auf  $\text{H}_2\text{S}$  testen. Der Test sollte nach einiger Zeit negativ ausfallen, sonst kann die FeS-Bildung den Antimonnachweis stören. Schwefel verbleibt mit im Niederschlag.*
- Niederschlag abzentrifugieren und mit HCl waschen
- Arsennachweis aus dem Niederschlag:
  - Niederschlag im Reagenzglas mit ca. 2 mL  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  im Brenner im Abzug erhitzen (dabei schütteln!), bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert
  - unlösliche Bestandteile (hier v. A. Schwefel) abzentrifugieren und Lösung abkühlen lassen

- abkühlen lassen, derweil ammoniakalische Ammoniummolybdatlösung herstellen (2 Spatel  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 2 mL  $\text{NH}_3$  verd lösen, gut schütteln)
- 2 Tropfen  $\text{HNO}_3$  conc hinzugeben und klare Lösung mit ca. 1,5 mL hergestellter Molybdatlösung versetzen
- bei einem positiven Nachweis bildet sich spätestens beim kurzen Erwärmen des Reagenzglases ein feinpulvrig gelber Niederschlag, Arsenat braucht zur Niederschlagsbildung allerdings länger als Phosphat



- Zentrifugat in 2 Teile teilen:

a) mit einem Teil des Zentrifugats und etwas Zinkpulver die Leuchtprobe durchführen  
*Ist sie positiv, so muss beim Antimonnachweis zwischen schwarzen Antimonabscheidungen und grauen Zinnabscheidungen unterschieden werden!*

b) Antimonnachweis:

- polierter Eisennagel in Lösung stellen  $\rightarrow$  Sb und Sn fallen am Nagel aus
- schwarze, leicht abstreifbare Abscheidungen am Eisennagel sind ein Antimonnachweis  
*Zinn bildet auch einen  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Komplex, falls Zinn bisher nicht erfolgreich nachgewiesen wurde, so könnte man aus dem Zentrifugat dieser Lösung ebenfalls die Leuchtprobe machen (hierbei Lösung ohne Zinkpulver gleich mit 1:1-Gemisch aus  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  versetzen, da Sn bereits in der gewünschten Oxidationsstufe vorliegt).  
Bei Unsicherheit kann in die Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet werden, orangenes  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  sollte ausfallen.*

- falls Arsen vorhanden war: mit einem Teil der Lösung den Phosphatnachweis erneut durchführen
- Verbliebene Lösung nach der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung im Wasserbad  $\text{S}^{2-}$ -frei kochen (mit PbAc-Papier testen)
- Zugabe von festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und anschließend mit  $\text{NH}_3$  den pH-Wert leicht alkalisch machen  
*Die Hydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  fallen aus, andere bilden Komplexe:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Mit dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird eine Pufferlösung mit  $\text{pH} = 8,2-10,2$  erstellt. Ist der pH-Wert zu hoch, geht Aluminium als Hydroxokomplex in Lösung und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  fällt aus. Daher sollte der pH-Wert von ca. 9 unbedingt getroffen werden!*
- mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  vollständige Fällung durchführen (anfangs wenig zutropfen, ggf. zwischendurch zentrifugieren)  
*Vollständig gefällt wurde, wenn im klaren Zentrifugat freie Sulfidionen per PbAc-Papier nachweisbar sind. Als Niederschlag sind nun vorhanden:  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{Co}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Nickel fällt evtl. kolloidal aus. Dies kann man durch Erhitzen der Lösung und Zugabe von etwas  $\text{NH}_4\text{ac}$  bewirken, das Kratzen mit dem Glasstab an der Reagenzglaswand oder die Zugabe von einem Stück Papier können ebenfalls Kristallisationskeime bilden. Funktioniert dies ebenfalls nicht, sollte die Lösung etwas stärker alkalisch gemacht werden (Achtung! Nicht  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ausfällen!) und  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet werden.*

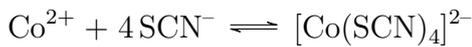
- andere Methode: mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  den pH-Wert auf  $\sim 8$  einstellen, mit  $\text{H}_2\text{S}$  vollständig fällen und anschließend mit  $\text{NH}_3$  den pH-Wert wieder auf  $\sim 9$  heben

*Diese ist insbesondere bei viel Nickel zu empfehlen. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  steigt die Sulfidkonzentration in der Lösung schlagartig an, so dass Nickel gerade bei Zugabe von viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf einmal kolloidal ausfallen kann. Bei Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  steigt die Konzentration nicht ganz so schlagartig an, da der Schwefelwasserstoff erst deprotoniert werden muss.*

- Niederschlag: Ammoniumsulfid-Gruppe
- Zentrifugat: Ammoniumcarbonat- und lösliche Gruppe

## 5.4 Ammoniumsulfidgruppe

- Ionen:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$
- abzentrifugierter, mit Wasser gewaschener Niederschlag wird in  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  gelöst  
*Dabei ohne zu Erwärmen für 10 min mit Glasstab kräftig rühren, um das  $\text{FeS}$  zu lösen! Mitgeschlepptes Eisen kann den Cobaltnachweis behindern. In Lösung gehen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ . Nickel- und Cobaltsulfide, unter gelöstem Sauerstoff zu  $\text{Co}_2\text{S}_3$  und  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  gealtert, verbleiben als Niederschlag. Mit etwas Niederschlag kann erneut die Boraxperle durchgeführt werden.*
- Niederschlag und Zentrifugat trennen
- Niederschlag (Co/Ni) mit  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  waschen und in verd. Essigsäure und 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  lösen und im Wasserbad das  $\text{H}_2\text{O}_2$  verkochen  
*Dazu vor Essigsäure wenig Wasser zugeben. Nicht zuviel  $\text{H}_2\text{O}_2$  nehmen, da sonst das Verkochen zu lange dauert! Beim Verkochen regelmäßig durch Rühren testen, ob noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden ist. Siedestab nicht vergessen. Im schräg gestellten Reagenzglas entweichen Gase durch die größere Phasengrenze besser. Ist das  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht gut genug verkocht, so kann es später die Etherphase und das Dimethylglyoxim angreifen.*
- Schwefelrückstände abzentrifugieren und Lösung für Nachweise teilen  
*Mit einem weiteren kleinen Teil der Lösung kann durch  $\text{KSCN}$ -Zugabe getestet werden, ob Eisen verschleppt wurde (typische blutrote bis schwarze Färbung). Ist dies der Fall, kann das Eisen durch Komplexbildung durch Zugabe von viel  $\text{NaF}$  maskiert werden. Der Umwelt zuliebe den Nachweis bei Maskieren mit wenig Urschubstanz durchführen, da dabei auch viel  $\text{NaF}$  benötigt wird.*
- Cobaltnachweis:
  - wurde zum Lösen nur Eisessig benutzt, muss spätestens jetzt die Lösung verdünnt werden
  - Lösung mit Ether überschichten
  - Zugabe von  $\text{KSCN}$ -Lösung, schütteln → blaue Etherphase durch Cobaltkomplex  
 *$\text{KSCN}$ -Lösung selbst ansetzen (3 gehäufte Spatel  $\text{KSCN}$  auf 8-10 mL Wasser) oder Lösung der Chemikalienausgabe mit festem  $\text{KSCN}$  anreichern, da die ausgegebene Lösung sehr gering konzentriert ist. Der pH-Wert muss im Sauren liegen, damit der Nachweis funktioniert.*



- Nickelnachweis:

- pH-Wert mit etwas  $\text{NH}_3$  ins leicht alkalische bringen
- Zugabe von Dimethylglyoximlösung  $\longrightarrow$  himbeerroter Niederschlag



- Zentrifugat bei Abtrennen von Co, Ni weiter nutzen (Fe/Mn/Cr/Zn/Al/TiO):

- mit 2-3 Tropfen  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  restliches  $\text{H}_2\text{S}$  verkochen

*Mit feuchtem PbAc-Papier testen. Nach Verkochen kann man mit einem weiteren Tropfen  $\text{Fe}^{2+}$  oxidieren.*

- mit festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  den pH ins leicht Saure einstellen

- in Kochbecher eine Lösung aus frischer NaOH und ein paar Tropfen 3%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  ansetzen und Lösung hineinstürzen

*Dies ist der alkalische Sturz, eine schlagartige Änderung des pH-Wertes. Sinn des vorherigen Pufferns mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist, dass der pH-Wert auch nach dem Sturz stark alkalisch bleibt. Deshalb nicht schon vorher in den alkalischen Bereich kommen, sondern lediglich den pH-Wert leicht heben. Zum Ansetzen der NaOH 3 bis 4 Pellets in ca. 1 cm hoch gefülltem Kochbecher im Wasserbad lösen. Auch hier gilt: je mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  man hinzugibt, desto länger muss man diesen später verkochen. Als Niederschlag bleiben  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (rotbraun),  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  (schwarz) und  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  (weiß) zurück.  $\text{CrO}_4^{2-}$  (färbt Lösung gelb),  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  und  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  gehen in Lösung.*

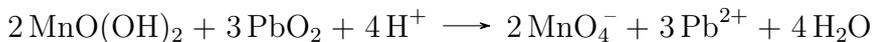
- Lösung  $\text{H}_2\text{O}_2$ -frei kochen

- Niederschlag abtrennen und in 3 Teile aufteilen:

a) Oxidationsschmelze durchführen

b) Mangannachweis:

- Niederschlag mit 1-2 mL  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  und einem gehäuften Spatel  $\text{PbO}_2$  versetzen
- im Abzug im Wasserbad für längere Zeit erhitzen
- spätestens nach Zentrifugieren: typische violette Färbung der Lösung durch  $\text{MnO}_4^-$  sichtbar

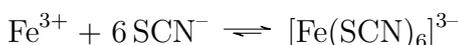


c) Niederschlag in  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  lösen und Lösung teilen

*Evtl. entsteht hier  $\text{Cl}_2\uparrow$ , dass durch Iodstärkepapier getestet werden kann (Manganhinweis).*

- Eisennachweis:

- durch Zugabe von KSCN-Lösung entsteht ein blutrot gefärbter Komplex, selbst im Licht kann man nicht durch das Reagenzglas schauen
- Komplex löst sich in Etherphase mit noch stärkerer Farbe



- Titannachweis:

- wenige (max. 5) Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$  hinzugeben bzw. einen Teil des Niederschlags in  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$  lösen (Nachweis gut auf Tüpfelplatte durchführbar)

- 2-3 Tropfen 3%igen  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugeben  $\longrightarrow$  gelborange Färbung



- mit Lösung des alkalischen Sturzes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -frei gekocht) weiterarbeiten:
- mit  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  den pH-Wert auf knapp unter 7 senken, mit  $\text{NH}_3_{\text{verd}}$  den pH-Wert leicht über 7 heben (pH-Wert 2-3 mal hin- und herfallen lassen)  
*Um das Fallen von Zink zu verhindern, kann man durch Zugabe von einem Ammoniumsalz und häufigem pH-Wechsel mit  $\text{NH}_3$  Zink als Aminkomplex in Lösung halten.*

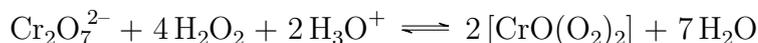
$\longrightarrow$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  fällt aus (durchsichtiger, faseriger Niederschlag)

- Niederschlag abzentrifugieren und Aluminiumnachweis durchführen:
  - Niederschlag mit 0,5-1 mL  $\text{NaOH}$  lösen, 2-3 Tropfen auf Tüpfelplatte geben
  - 2 Tropfen Alizarin-S hinzugeben und Essigsäure bis zum Farbumschlag hinzutropfen
  - nach 1 bis 3 min bildet sich ein roter Farblack (rote "Pünktchen")  
*Die Aluminiumnachweise funktionieren erfahrungsgemäß schlecht. Gerade der alternative Nachweis durch Thénards Blau ist sehr unzuverlässig. Hinzu kommt, dass Zink mit ausfallen kann. Das Hin- und Herfällen des Niederschlags bei kleinen Schwankungen um pH 7 kann bereits als Aluminiumnachweis genommen werden. Der Niederschlag sollte in Wasser waschbar sein. Löst sich dieser Niederschlag nach digerieren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  oder Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  im stark Basischen nicht, so muss (zumindest teilweise) Zink dabei gewesen sein.*

- Zentrifugat aufteilen:

a) Chrom-Nachweis:

- ist Chrom vorhanden, so ist die Lösung durch  $\text{CrO}_4^{2-}$  gelb gefärbt
- Lösung mit Essigsäure ansäuern und  $\text{BaCl}_2$  zugeben  $\longrightarrow$  gelbes  $\text{BaCrO}_4$  fällt aus
- Niederschlag abzentrifugieren und in  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$  lösen
- $\text{BaSO}_4$  abtrennen und Zentrifugat mit ca. 1 mL Ether überschichten
- 4-5 Tropfen 3%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugeben und ordentlich schütteln  
 $\longrightarrow$  blauer Peroxokomplex, der in der Etherphase stabil ist



b) Zink-Nachweis:

- festes Naac als Puffer hinzugeben
- mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällen  $\longrightarrow$  weißes  $\text{ZnS}$  und evtl auch Schwefel fallen aus
- Niederschlag abzentrifugieren und in wenig  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  lösen (Schwefelrückstände dabei abtrennen),  $\text{H}_2\text{S}$  verkochen
- pH-Wert mit  $\text{NH}_3$  ins leicht Basische bringen und  $\text{ZnS}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  wieder ausfällen  
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS}\downarrow + 2\text{H}_3\text{O}^+$$

*Zink kann teilweise mit Aluminium ausfallen und ist eventuell aufgrund der geringen Konzentration nicht als Niederschlag sichtbar, weshalb hier der Weg empfohlen ist, erst die Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  durchzuführen und dann in höherer Konzentration (daher in wenig  $\text{HCl}$  lösen) mit*

*H<sub>2</sub>S. Andere Zinknachweise wie Rinmanns Grün sind ebenfalls sehr unzuverlässig. ZnS sollte sich ähnlich dem Al(OH)<sub>3</sub> hin- und herfällen lassen.*

---

- Lösung mit HCl<sub>verd</sub> ansäuern
  - H<sub>2</sub>S im Wasserbad verkochen, mit PbAc-Papier testen
  - Lösung auf kleines Volumen eindampfen (Siedestab nicht vergessen!)
  - 2 mal mit wenigen Tropfen HNO<sub>3 conc</sub> abdampfen  
*Das Ende der NO<sub>x</sub>-Entwicklung abwarten. Hierbei wird auch NH<sub>4</sub><sup>+</sup> teilweise entfernt, da sonst bei Zugabe von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das Carbonat protoniert werden würde. Lösung nicht zu stark einengen, da manche Kationen flüchtig sein können.*
  - Lösung sollte nun **fast** bis zur Trockne eingengt sein
  - Lösung in schwach salzsaurem Wasser aufnehmen
  - mit NH<sub>3 verd</sub> ammoniakalisch machen (pH-Wert testen)
  - mit frisch bereiteter Ammoniumcarbonatlösung im Wasserbad kochen  
*Die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung selbst aus dem Feststoff ansetzen. BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> fallen aus.*
  - Niederschlag (weiß) abzentrifugieren
    - Niederschlag: Ammoniumcarbonat-Gruppe
    - Lösliche Gruppe*Im Vollständigen Trennungsgang können durch vorangegangene Prozesse Ionen nicht mehr in der Analysenlösung aufzufinden sein, welche aber in der Ursubstanz vorkommen. Daher der Rat, die lösliche und Ammoniumcarbonatgruppe bei einer vollständigen Analyse am Ende aus der Ursubstanz neu zu gewinnen (ob mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Kochen in HCl sei dahingestellt).*
- 

## 5.5 Ammoniumcarbonat-Gruppe

- Ionen: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>
- abzentrifugierter Niederschlag in Essigsäure lösen und Carbonate (notfalls kurz im Wasserbad) austreiben  
*Hier unlösliche Stoffe können Oxide sein, die nochmal getrennt mit HCl<sub>conc</sub> gelöst werden müssen (Lösen sich nicht vollständig, aber qualitativ).*
- zum Puffern NaAc zugeben

- vollständige Fällung mit  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  durchführen  
*Wichtig: Hier unbedingt mit Dichromat, nicht Chromat fällen! Durch das Puffern fällt kein  $\text{SrCrO}_4$ , sondern nur gelbes  $\text{BaCrO}_4$  aus. Vollständig gefällt wurde, wenn kein Niederschlag entsteht und die Lösung durch verbliebene  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen gelb gefärbt ist.*

- Niederschlag (gelb) abzentrifugieren und Barium nachweisen:

- Niederschlag in Wasser waschen und in  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  lösen
- mit  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{verd}}$   $\text{BaSO}_4$  (weißer, fein kristalliner Niederschlag) ausfällen  
$$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4\downarrow$$

- Lösung teilen:

a) Strontiumprobe:

- Lösung in einem Uhrglas mit wenig  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  vermengen und wenig Zn-Pulver (ca.  $\frac{1}{4}$  Spatel) dazugeben
- ein rot glühendes Magnesiastäbchen in das Uhrglas halten, welches unter der Luftzufuhr des Brenners steht
- rote Flamme und charakteristische Spektrallinie sind Sr-Nachweis  
*Die Färbung sollte ebenfalls auftreten, wenn man das Magnesiastäbchen nach dem Eintauchen in die Flamme hält. Der Abzug sollte für die Spektroskopie eingerichtet sein (möglichst schwarzer Hintergrund, sauberer Brenner, abgedunkelt. Flammenfarbe und Spektroskopielinien: siehe Grafik.*

b)  $\text{Sr}^{2+}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vollständig fällen und abzentrifugieren

- mit Niederschlag evtl. Strontium wie oben beschr. durch Spektroskopie nachweisen  
*Achtung: Calcium besitzt ähnliche Linien, aber keine rote, sondern eine orange Flamme. Auch beim Ausfällen kann neben  $\text{SrSO}_4$  ein kleiner Teil  $\text{CaSO}_4$  mit ausfallen, daher das Strontium über das Spektroskop identifizieren. Der Hauptanteil an  $\text{Ca}^{2+}$  bleibt allerdings in Lösung.*
- verbliebenes Calcium wird ebenfalls über Spektroskopie und seine orange Flammenfärbung nachgewiesen
- andere Methode zur Trennung von Strontium und Calcium: Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung  
*Weißes  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (u. A. als Nierenstein in der Natur auftretend) fällt aus, mit dem durch Spektroskopie Calcium nachgewiesen werden kann. Strontium verbleibt in Lösung.*
- alternativer Calcium-Nachweis:
  - nach abtrennen von  $\text{SrSO}_4$  die Lösung durch Wärme einengen und abkühlen lassen
  - Calcium bildet farblose Gipsnadeln  
$$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]\downarrow$$

## 5.6 Lösliche Gruppe

- Ionen:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$
- $\text{NH}_4^+$ -Nachweis aus Ursubstanz:
  - Spatelspitze fester Ursubstanz mit Spatelspitze  $\text{NaOH}_{\text{fest}}$  vermengen und mit 2 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  in der Mikrogaskammer reagieren lassen
  - am Deckel sollte sich ein angefeuchtetes Indikatorpapier blau färben (evtl. auch typischer  $\text{NH}_3$ -Geruch)  
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$$
- Lösung nach  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Fällung enthält  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- Lösung mit  $\text{NH}_3_{\text{verd}}$  ammoniakalisch machen  
*pH-Wert testen. Mit einem Teil der Lösung kann im Mikroreagenzglas mit  $\text{NaOH}$  als Vorprobe versucht werden, weißes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auszufällen. Auch die Kaliumvorprobe kann (im Säuren) erneut durchgeführt werden.*
- Lösung mit Oxinat bis zur gelb-orangen Färbung versetzen und erwärmen  
*Oxinat ist eine essigsäure Lösung, weshalb zwischendurch der pH-Wert evtl. nochmal erhöht werden muss. Wurde nicht ordentlich getrennt, so können Erdalkalimetalle mit ausfallen. Magnesium fällt sehr schnell als durchsichtiger Niederschlag als Hydroxid aus der Lösung aus, weshalb man alternativ mit einem Teil der Lösung die verbliebenen Erdalkalimetalle mit  $\text{NaOH}$  (Achtung: Lösung danach nicht mehr zum Na-Nachweis geeignet!) Ausfällen kann, abtrennen und im leicht Säuren wieder lösen kann, dann mit einer Ammoniumhydrogenphosphatlösung fällen kann und aus diesem Niederschlag den folgenden Nachweis mit Chinalirazinlösung machen kann (diesen Nachweis machen zwar alle Erdalkalimetalle mehr oder weniger auch, allerdings sollten mindestens 2 der 3 hier aufgelisteten Nachweise klare Ergebnisse liefern).*  
  
→ gelb-grüner Niederschlag fällt aus und ballt sich in der Hitze zusammen
- Mg-Oxin-Niederschlag abtrennen und Magnesium nachweisen:
  - Niederschlag in  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  lösen
  - 1-2 Tropfen auf Tüpfelplatte geben
  - mit 4 Tropfen Chinalirazinlösung versetzen
  - frische (selbst angesetzte, carbonatfreie)  $\text{NaOH}$  bis zur stark basischen Reaktion zugeben → Bildung eines kornblumenblauen Niederschlags
- Lösung mit  $\text{HCl}$  ansäuern und im kalten  $\text{HClO}_4_{\text{conc}}$  hinzugeben  
*Es fallen  $\text{KClO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  aus.  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  verbleiben in Lösung. Im Gegensatz zu  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  fällt das Kaliumsalz sofort.*
- Niederschlag abtrennen und das  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  durch verdünnen mit wenig Wasser herauslösen, erneut Zentrifugieren  
 *$\text{KClO}_4$  ist verglichen mit anderen Fällmitteln dieses Trennungsganges relativ gut löslich, weshalb man mit sehr wenig Wasser waschen sollte. Auch bei der Probe aus der Ursubstanz sollte man die Substanz in sehr wenig  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  lösen, um das Kalium zu lösen (Verhältnis Ursubstanz :  $\text{HCl}$  ist 1:1)*

- mit dem verbliebenen Niederschlag kann wie bei Strontium beschrieben Spektroskopie durchgeführt werden, die charakteristischen Spektrallinien und die typisch rot-rosa Flamme sind ein Kaliumnachweis

*Hierbei sieht man den Unterschied besonders durch ein Cobaltglas: das violette Glas lässt nur die Wellenlängen der ebenfalls rosa-violetten Flamme hindurch.*

- mit der Lösung kann nun ebenfalls Spektroskopie betrieben werden

*Na: charakteristische orange Natrium-D-Doppellinie, Li: 2 rote, sehr markante Linien. Natrium sollte noch aus einer Entfernung von ca. 30 cm durch das Eintauchen des Magnesiastäbchens die Flamme sichtbar färben, sonst handelt es sich um Verunreinigungen, durch die fast immer Natrium zu sehen ist.*

## 5.7 Abkürzungen

Falls der unvorstellbare, quasi nicht existente Fall eintreten sollte, dass ein Versuch nicht eindeutig war, aber keine Rückstellprobe existiert, kann man gewisse Gruppen und Ionen schneller erreichen.

- Ammoniumcarbonat- und lösliche Gruppe:

- Ursubstanz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{conc}}$  versetzen und erhitzen, bis Dämpfe aufsteigen
- Reagenzglas im Eisbad kühlen und vorsichtig mit Wasser auf das 10fache verdünnen
- Lösung  $\rightarrow$  lösliche Gruppe
- als Sulfatokomplexe in Lösung gegangene Bestandteile der Carbonatgruppe fallen als Sulfate aus und können (nach Waschen des Niederschlags mit  $\text{H}_2\text{O}$ ) spektroskopiert werden

*Dies funktioniert, solange die Niederschläge noch nicht gealtert sind. Daher sollte nach dem Ausfällen der Sulfate schleunigst spektroskopiert werden!*

- Ammoniumcarbonat- und lösliche Gruppe:

- nach Kochen der Ursubstanz in  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  Lösung **vorsichtig** alkalisch machen  
*Hier kann (ungepuffert) Magnesiumhydroxid ausfallen.*
- $\text{H}_2\text{S}$  einleiten und vollständig fällen, Niederschlag abtrennen und verwerfen