

INSTITUT FÜR PHARMAZIE

der

**JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT
MAINZ**

PRAKTIKUM

**„Allgemeine und analytische Chemie der anorganischen
Arznei-, Hilfs-, und Schadstoffe
(unter Einbeziehung der Arzneibuchmethoden)“**

**Vorschriften zur chemischen Trennung
von anorganischen Kationen und Anionen
(Qualitative anorganische Analyse)**

Ausgabe Oktober 2008

	1	Einleitung	3
	2	Vorproben	4
2.1	Sinnesproben.....		4
2.2	Glühprobe		4
2.3	Amalgam-Probe auf Hg^{2+} und Ag^+		4
2.4	Thioharnstoff-Probe auf Bi^{3+}		4
2.5	Flammenfärbung		4
2.6	Spektralanalyse.....		5
2.7	Oxidationsschmelze auf Chrom und Mangan.....		5
2.8	Borax- und Phosphorsalzperle		5
2.9	Gutzeit-Probe.....		5
2.10	Marsh'sche Probe auf Arsen und Antimon.....		5
2.11	Lötrohr-Probe auf Cadmium		6
2.12	Eisen-, Nickel-Nachweis mit Diacetyldioxim.....		6
2.13	Vorprobe auf Eisen		6
2.14	Vorprobe auf Arsen und Phosphat		6
2.15	Leuchtprobe auf Zinn		6
	3	Anionen-Nachweise	7
3.1	Anionen-Nachweise aus der Analysensubstanz		7
3.2	Anionen-Nachweise aus dem Sodauszug (SA).....		8
	4	Kationen-Nachweise	11
4.1	H_2S -Gruppe: $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$, Hg^{2+} , Pb^{2+} ; Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}		11
4.1.1	<i>Arsen-Gruppe</i>		12
4.1.2	<i>Kupfer-Gruppe</i>		13
4.2	Urotropin-Gruppe: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}		14
4.3	Ammoniumsulfid-Gruppe: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}		16
4.4	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}		17
4.5	Lösliche Gruppe: Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+		18
	5	Schwerlösliche Rückstände	19
5.1	Soda-Pottasche-Aufschluß: AgBr , AgI , BaSO_4 , SrSO_4 , Al_2O_3		20
5.2	Saurer Aufschluß: Fe_2O_3		20
5.3	Freiberger Aufschluß: SnO_2		20
5.4	Oxidationsschmelze: Cr_2O_3		20
	6	Anhang: Reagenzien	21

Einleitung

Der Analysengang berücksichtigt

die ANIONEN

$B_4O_7^{2-}$, CO_3^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $C_2O_4^{2-}$.

und die KATIONEN der

Schwefelwasserstoff-Gruppe: As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Urotropin-Gruppe: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}

Ammoniumsulfid-Gruppe: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

Ammoniumcarbonat-Gruppe: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

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

Ag^+ wird aus dem schwerlöslichen Rückstand nachgewiesen

WIE MAN MIT DER ANALYSENSUBSTANZ UMGEHT

1. Analyse im Mörser verreiben, bis eine homogene Mischung entsteht, in ein Gefäß füllen, Gefäß verschließen und beschriften.
2. Substanz einteilen, denn es gibt keine Nachsubstanz! (1/4 für evtl. Wiederholung zurückstellen.)
3. Es ist nicht ratsam, große Substanzmengen einzusetzen. Sie haben nur unnötige Arbeit mit dem Abzentrifugieren großer Niederschlagsmengen oder dem Einengen großer Flüssigkeitsmengen. Alle angegebenen Nachweisreaktionen sind sehr empfindlich und im Halbmikroansatz anwendbar, d.h. Substanzmengen von 0,01-0,1 g bzw. Volumina von 0,5-5 ml.
4. Es empfiehlt sich grundsätzlich immer eine Kontrollreaktion mit einer Vergleichssubstanz (Vergleichsprobe) durchzuführen, ggf. auch eine Blindprobe, das ist die Reaktion aller verwendeten Reagenzien ohne Analysensubstanz.

SYSTEMATISCHER GANG EINER ANALYSE

1. Vorproben
2. Anionen-Nachweise aus der Analysensubstanz und aus dem Sodauszug
3. Kationen-Nachweise nach Durchführung des Trennungsganges
4. Aufschlüsse schwerlöslicher Verbindungen

1 Vorproben

1.1 Sinnesproben

a, Geruch

Anorganische Substanzen haben mit Ausnahme von Acetat („Essigsäuregeruch“) selten einen spezifischen Geruch.

b, Farbe, Kristallform

Diese Beobachtungen werden manchmal überschätzt, können in Zweifelsfällen aber als zusätzliche Hinweise dienen.

c, Geschmack

Geschmacksproben sind in jedem Fall zu unterlassen! Anorganische Substanzen haben besonders in Gemischen- keinerlei spezifischen Geschmack; eine Geschmacksprobe ist nicht nur analytisch wertlos, sondern auch **gefährlich**, da in nahezu jeder Analysenmischung mit hochtoxischen Substanzen zu rechnen ist, z.B. As-, Ba-, Hg-Salze usw.

1.2 Glühprobe

Eine streichholzkopfgroße Menge Substanz wird in einem kleinem Reagenzglas allmählich zum Glühen erhitzt.

Violette Dämpfe	: Jodid
Braune Dämpfe	: Bromid, Nitrat
Sublimate	: z.B. Hg ²⁺ -, Sb ³⁺ -, As ³⁺ -, NH ₄ ⁺ -Verbindungen

1.3 Amalgam-Probe auf Hg²⁺ und Ag⁺

Etwas Analysensubstanz läßt man mit Königswasser oder konz. HCl auf einen Kupferpfennig (oder Kupferblech) einwirken. Nach dem Abspülen erscheint beim Polieren ein heller, silberglänzender Fleck: Hg²⁺, Ag⁺. (bei schwerlösl. Rückstand in Königswasser muss Ag⁺ aus der HCl-Gruppe des Kationen-Trennungsgangs nachgewiesen werden.

1.4 Thioharnstoff-Probe auf Bi³⁺ (Bismut-Rutsche)

Auf ein Filterpapier gibt man in einer Reihe von oben nach unten etwas Analysensubstanz, NaF, NaCl, Na/K-Tartrat und Thioharnstoff und befeuchtet mit 6 M-HNO₃ die Analysensubstanz. Man hält das Filterpapier schräg wie eine Rutsche und lässt die Säure von oben nach unten bis zum Thioharnstoff laufen. Die Thioharnstoffkristalle überziehen sich mit einer intensiven Goldfärbung.

1.5 Flammenfärbung

Eine streichholzkopfgroße Menge Substanz wird mit einigen Tropfen konz. HCl befeuchtet und an der Spitze eines ausgeglühten Magnesiastäbchens in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners gebracht. Man beobachtet die auftretende Flammenfärbung.

karminrot	: Li ⁺ , Sr ²⁺
gelbrot	: Ca ²⁺
gelb	: Na ⁺
grün	: Ba ²⁺ , Cu ²⁺ , B ₄ O ₇ ²⁻
violett	: K ⁺ (bei Anwesenheit von Na ⁺ durch ein Kobaltglas betrachten!)
fahlblau	: Sb ³⁺ , As ³⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺

1.6 Spektralanalyse

Man glüht ein Magnesiumstäbchen in der Bunsenbrennerflamme aus und taucht es dann in konz. HCl, Substanz und Mg-Pulver, die sich auf der Tüpfelplatte befinden. (*bei Verwendung von Magnesiumspänen besteht erhöhte Gefahr von Augenverletzungen durch wegspringende, glühende Partikel! Immer unter Abzug arbeiten!*). Das „beladene“ Magnesiumstäbchen wird in den heißesten Teil der Bunsenbrennerflamme gehalten. Im Spektroskop betrachtet man die Spektrallinien.

Magnesiumpulver erhöht die Intensität der im Spektroskop sichtbaren Linien. Zur Kontrolle wird vor allem den Anfängern empfohlen, sich eine Mischung der Chloride der vermuteten Metallkationen herzustellen und die beiden Spektren zu vergleichen.

Eine Farbtafel der Spektrallinien sowie weitere Ausführungen zur Spektralanalyse vgl. Lehrbuch Jander-Blasius.

1.7 Oxidationsschmelze auf Chrom und Mangan

Auf der Magnesiumrinne wird eine Mischung von Substanz und Oxidationsgemisch ($\text{KNO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3$, 1 : 4) im Verhältnis 1 : 2 mehrere Minuten geschmolzen und in dest. Wasser ausgelaugt. Bei Anwesenheit von Mangan tritt eine grüne, bei Anwesenheit von Chrom eine gelbe Färbung auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure schlägt die gelbe Farbe (Chromat) nach orange (Dichromat) um, während die grüne Manganverbindung bei schwachem Ansäuern zu violetterm Permanganat und Braunstein disproportioniert. Bei Anwesenheit von Kobalt und anderen stark gefärbten Substanzen kann die Vorprobe nicht eindeutig ausgewertet werden. Für Mangan muss nach dem Auslaugen noch mit Mennige (Oxidationsmittel) gekocht werden. Eine violette Färbung zeigt Permanganat = Nachweis für Mangan an.

1.8 Borax- und Phosphorsalzperle

Die Spitze eines sauberen Magnesiastäbchens wird zum Glühen erhitzt und heiß in Natriumammoniumhydrogenphosphat oder Borax eingedrückt. Dabei schmilzt etwas Salz an, das durch weiteres Erhitzen in eine glasklare Perle verwandelt wird. Nach dem Erkalten wird auf diese Perle etwas Analysensubstanz gebracht und erneut gegläht.

Blaufärbung : Kobalt
Silberkügelchen : Silber evtl. Quecksilber, Antimon

1.9 Gutzeit-Probe

Eine streichholzkopfgroße Menge Substanz wird mit etwas Zinkstaub gemischt und in einem Reagenzglas mit 6 M-HCl versetzt. Das Glas wird mit etwas Watte, auf der einige AgNO_3 -Kristalle liegen, locker verschlossen. Die Mischung wird leicht erwärmt.

Sofortige Dunkelfärbung der Kristalle : Sb^{3+}
Erst Gelb-, nach Wasserzusatz Schwarzfärbung : As^{3+}
Die Prüfung ist unbrauchbar in Gegenwart von : S^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^-
Entstörung : Bleiacetat-Watte

1.10 Marsh'sche Probe auf Arsen und Antimon

Durchführung siehe Jander-Blasius

1.11 Lötrohr-Probe auf Cadmium

Durchführung siehe Jander-Blasius

1.12 Eisen-, Nickel-Nachweis mit Diacetyldioxim

Man gibt etwas Analysensubstanz auf ein angefeuchtetes Filterpapier, säuert mit 6 M-HCl an, gibt Diacetyldioxim-Reagenz hinzu und alkalisiert mit 6 M-NH₃.

Himbeerroter Niederschlag : Ni²⁺, Fe²⁺.

1.13 Vorprobe auf Eisen

Etwas Analysensubstanz wird auf der Tüpfelplatte mit 6 M-HCl versetzt. Nach Zugabe von K₄[Fe(CN)₆]- bzw. K₃[Fe(CN)₆]-Reagenz:

Blaufärbung : Fe²⁺ bzw. Fe³⁺

1.14 Vorprobe auf Arsen und Phosphat

Etwas Analysensubstanz wird in konz. HNO₃ gelöst. Evtl. ungelöste Substanz wird abzentrifugiert, die Lösung mit Ammoniummolybdat-Reagenz versetzt und kurz erwärmt (evtl. Reiben mit einem Glasstab oder mit 1 Tropfen 6 M-NH₃ versetzen).

Gelber Niederschlag : AsO₄³⁻, PO₄³⁻

1.15 Leuchtprobe auf Zinn

Die Analysensubstanz wird mit Zinkpulver und konz. HCl einige Minuten gekocht; die enthaltene Suspension rührt man mit einem trockenen, mit Eis gefüllten Reagenzglas und hält dieses in die nicht leuchtende Flamme. Das Auftreten einer blauen Lumineszenz ist ein Nachweis auf Sn²⁺.

2 Anionen-Nachweise

2.1 Anionen-Nachweise aus der Analysesubstanz

Acetat: CH_3COO^-

Etwas Analysesubstanz wird mit der 6-fachen Menge KHSO_4 im Mörser verrieben.

Geruch nach Essigsäure : CH_3COO^-

Störung durch : Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , SO_3^{2-}

Entstörung : vor Zugabe der KHSO_4 wird mit Ag_2SO_4 bzw. KMnO_4 verrieben.

Borat: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

Vorsicht ! Etwas Analysesubstanz wird in einem Reagenzglas mit etwa 1 ml Methanol und danach mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Das Gemisch wird erhitzt und das entstehende Gas vorsichtig entzündet. Grün umsäumte Flamme: $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$.

Nitrat: NO_3^-

a, Lunges Reagenz: (Festsubstanzen oder frisch bereitete Lösungen in 30 %iger Essigsäure)

Auf einer Tüpfelplatte wird etwas Analysesubstanz mit gleicher Menge Zinkstaub, α -Naphthylamin und Sulfanilsäure versetzt. Nach Zusatz von einigen Tropfen 6 M-Essigsäure entsteht eine Violett-färbung: NO_3^- .

Als Ersatz für das cancerogen wirkende α -Naphthylamin dient 4-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure.

Es handelt sich um eine sehr empfindliche Probe! Stickoxidhaltige Laborluft kann nach Minuten zu einem positiven Ergebnis führen.

Beim Vorliegen von Bismutylnitrat (BiONO_3) muß mit HCl /Zinkstaub reduziert werden. Nach Abpuffern auf pH 4-5 (mit Natriumacetat) wird aus dieser Lösung Nitrat nachgewiesen.

b, Ringprobe: siehe Anionen-Nachweise aus dem Sodauszug (S. 8)

Fluorid: F^-

Etwas Substanz wird im Reagenzglas mit 1 ml konz. H_2SO_4 übergossen. Glas schräg halten und vorsichtig erwärmen: „Fettigwerden“ der inneren Glaswand und große Glasblasen (SiF_4).

Störung: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -Entstörung:

Etwas Sodauszug wird mit 6 M-Essigsäure neutralisiert, mit wenig AgNO_3 -Lösung versetzt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt, 5 Minuten im Wasserbad erwärmt und anschließend zentrifugiert. Mit der getrockneten CaF_2 -Fällung kann der Nachweis durchgeführt werden.

Carbonat: CO_3^{2-}

a, mit Barytwasser

Etwas Substanz wird im Reagenzglas mit aufgesetztem Gärröhrchen mit 3 M- H_2SO_4 versetzt und im Wasserbad erwärmt. Als Vorlage enthält das Gärröhrchen gesättigte, klare $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung. Das gebildete CO_2 wird in die Vorlage übergetrieben. Die Bildung einer weißen Trübung von BaCO_3 innerhalb von 2-3 Minuten zeigt CO_2 an. Bei zu langem Erhitzen besteht die Möglichkeit, daß durch das in der Luft vorhandene CO_2 Carbonat vorgetäuscht wird.

b, mit Phenolphthalein

CO_2 wird wie bei Nachweis „a,“ in ein Gärröhrchen geleitet, das mit einer frisch bereiteten Phenolphthalein-Lösung beschickt ist, die durch einen geringen Na_2CO_3 -Gehalt gerade rosa gefärbt ist. Eine schnelle Entfärbung zeigt CO_2 an. Ein zeitlicher Vergleich mit der Entfärbung mit der Testlösung durch den CO_2 -Gehalt der Luft ist angebracht.

Störungen bei „a,“ und „b,“: F^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , $(COO)_2^{2-}$.

2.2 Anionen-Nachweise aus dem Sodaauszug (SA)

Zur Prüfung auf die folgenden Anionen wird eine Spatelspitze Substanz mit der 3-fachen Menge Na_2CO_3 in einigen ml Wasser für 10-15 Minuten unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Nach dem Erkalten und Zentrifugieren wird die klare Lösung als Sodaauszug verwendet.

Halogenide:

a, Gemeinsame Fällung mit $AgNO_3$ -Reagenz:

Einige Tropfen SA werden mit 6 M- HNO_3 angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit $AgNO_3$ -Reagenz versetzt. Ein weißer Niederschlag von $AgCl$ (und/oder $AgSCN$) löst sich in verd. NH_3 , gelbliches $AgBr$ in konz. NH_3 , während gelbes, feinkristallin anfallendes AgI mit NH_3 nicht in Lösung geht. Bei erneutem Ansäuern fällt $AgCl$ und $AgBr$ wieder aus!

b, Chlorid: Cl^-

Einige Tropfen SA werden mit 6 M- HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ -Reagenz versetzt. Beim Erwärmen entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag: Cl^- .

Störung: SCN^- , Br^- , I^-

Entstörung von SCN^- :

Einige Tropfen SA werden mit 3 M- H_2SO_4 angesäuert, mit $CuSO_4$ -Lösung und Na_2SO_3 im Überschuss versetzt und zum Sieden erhitzt. Nachdem überschüssiges SO_2 verkocht wurde (Abzug!), wird zentrifugiert und mit dem Zentrifugat der Cl^- -Nachweis geführt.

Entstörung von Br^- und I^- :

Die $AgNO_3$ -Fällung wird mit Wasser gewaschen und mit kalter, frisch hergestellter, gesättigter $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. geschüttelt und zentrifugiert. Beim Ansäuern des Zentrifugats mit 6 M- HNO_3 entsteht ein weißer Niederschlag: Cl^- .

Entstörung von SCN^- , Br^- und I^- :

Der salpetersaure SA wird mit der gleichen Menge konz. HNO_3 versetzt. Man fügt einen Überschuss von 5 %iger $KMnO_4$ -Lösung und 1-2 ml Aceton hinzu und erwärmt unter dem Abzug im Wasserbad, wobei die Lösung braun wird. Nach dem Abkühlen gibt man tropfenweise verd. H_2O_2 zu, bis die Lösung klar und farblos geworden ist.

Nach Zugabe von $AgNO_3$ -Reagenz erhält man einen weißen Niederschlag: Cl^- .

(Die Reaktionsbedingungen müssen sorgfältig eingehalten werden, daher ggf. Vergleichs- und Blindprobe.)

c, Bromid und Jodid: Br^- , I^-

Einige Tropfen SA werden mit 6 M- HCl angesäuert und mit $CHCl_3$ unterschichtet. Dann gibt man tropfenweise 1 %ige Chloramin-T-Lösung zu und schüttelt nach jedem Tropfen gut um.

Violett-färbung der Chloroform-Phase: I^-

Gibt man weitere Chloramin-T-Lösung zu und schüttelt jeweils um, so verschwindet die Jodfärbung. Bei Anwesenheit von Br^- tritt anschließend eine Braungelbfärbung auf: Br^-

Ist nur Bromid anwesend, so tritt diese Farbe sofort auf.

Störung: SO_3^{2-}

Entstörung: nach dem Ansäuern Zugabe von wenig 3 M- H_2O_2 -Lösung.

Liegt $BiOCl$ oder Hg_2Cl_2 vor, werden die Nachweise aus dem SA-Rückstand nach einem Zn/H_2SO_4 -Aufschluß oder aus einem HNO_3 -Extrakt des SA-Rückstandes durchgeführt. Schwerlösliches $AgBr$ oder AgI muss aufgeschlossen werden (siehe S. 19)

Thiocyanat (Rhodanid): SCN^-

Der salzsaure SA wird mit FeCl_3 -Lösung im Überschuss versetzt. Rotfärbung: SCN^- . Das rote, undissoziierte $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ kann in Amylalkohol ausgeschüttelt werden.

Störung: I^- , F^- , PO_4^{3-} , $(\text{COO})_2^{2-}$.

Entstörung von I^- :

Einige Tropfen SA werden mit 3 M- H_2SO_4 angesäuert und mit wenigen Tropfen AgNO_3 -Lösung versetzt. Nach dem Zentrifugieren wird der Rückstand mit einigen Tropfen 6 M- NH_3 digeriert (erwärmt) und H_2S eingeleitet. *Erneut zentrifugieren und nach dem Ansäuern des Zentrifugats mit 6 M- HCl das H_2S verkochen (Abzug!). Aus dieser Lösung wird SCN^- nachgewiesen..

Liegt AgSCN vor, wird der SA-Rückstand mit einigen Tropfen 6 M- NH_3 geschüttelt, H_2S eingeleitet und analog „*“ weitergearbeitet.

Nitrat: NO_3^- (Ringprobe)

Einige Tropfen SA werden mit 3 M- H_2SO_4 angesäuert und mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten, gesättigten Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt. Nach dem Unterschichten mit konz. H_2SO_4 entsteht an der Schichtgrenze ein amethystfärbener bis brauner Ring: NO_3^- .

Störung: Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , CrO_4^{2-} .

Entstörung:

Der mit 6 M- CH_3COOH neutralisierte SA wird mit festem Ag_2SO_4 geschüttelt. Nach dem Abzentrifugieren der ausgefallenen Silbersalze werden die überschüssigen Ag^+ -Ionen mit KCl -Lösung gefällt. Man zentrifugiert und prüft das Zentrifugat auf NO_3^- .

Oxalat: $(\text{COO})_2^{2-}$

Einige Tropfen kurz gekochter SA (nur 3 Minuten kochen) werden mit wenig 6 M- CH_3COOH angesäuert, mit gesättigter CaCl_2 -Lösung versetzt und kurz erwärmt. Der langsam entstehende Niederschlag (mit Glasstab reiben) wird nach 10 Minuten abzentrifugiert und 3x mit wenig H_2O gewaschen. Der Niederschlag wird unter Erwärmen in 3 M- H_2SO_4 gelöst, ein evtl. verbleibender Rückstand wird abzentrifugiert. Die Lösung wird erwärmt und tropfenweise mit 0,5 %iger KMnO_4 -Lösung versetzt. Mindestens 3 Tropfen KMnO_4 -Lösung werden entfärbt: $(\text{COO})_2^{2-}$.

Phosphat: PO_4^{3-}

siehe Vorproben (S. 4) bzw. Kationentrennungsgang

Sulfat: SO_4^{2-}

Einige Tropfen SA werden mit 6 M- HCl angesäuert (Indikatorpapier). Durch Kochen wird das CO_2 vertrieben. Nach Zusatz von BaCl_2 -Reagenz entsteht ein weißer, feinkristalliner Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt. In verd. HCl löst sich der Niederschlag nicht, aber in konz. Schwefelsäure.

Sulfid: S^{2-}

a, Nachweis löslicher Sulfide:

Einige Tropfen SA werden mit 1 Tropfen frisch bereiteter 1 %iger Natriumpentacyanonitrosylferrat-(II)-Lösung versetzt: Violettfärbung zeigt Sulfid an.

b, Nachweis schwerlöslicher Sulfide:

Der Rückstand des SA wird mehrmals mit heißem Wasser und einmal mit kalter 6 M- CH_3COOH ausgewaschen. Bei Anwesenheit von AgSCN wird außerdem mit 6 M- NH_3 digeriert. Nach dem Abzentrifugieren wird der Rückstand mit 3 M- HCl angesäuert und anschließend mit wenig Zinkstaub versetzt. Über das Reagenzglas hält man einen mit Bleiacetat getränkten Filterpapierstreifen und erwärmt die Lösung langsam. Braun- oder Schwarzfärbung des Papiers (PbS) zeigt Sulfid an. Es empfiehlt sich, eine Blindprobe durchzuführen.

Sulfit: SO_3^{2-}

Einige Tropfen SA (SA nur 3 Minuten kochen) werden mit Eisessig neutralisiert (Indikatorpapier) und zu einer Mischung aus wenigen Tropfen ZnSO_4 - und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Reagenz sowie einem Tropfen sehr verdünnter frisch bereiteter $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ -Lösung gegeben.

Erdbeerrot gefärbte Gallerte: SO_3^{2-} .

3 Kationen-Nachweise

Herstellung der Analysenlösung

Eine gehäufte Spatelspitze Analysensubstanz wird mit wenigen ml 3 M-HCl zum Sieden erhitzt (Abzug!) und anschließend zentrifugiert. Die nicht gelöste Substanz wird mit konz. HCl ausgekocht (Abzug!). Ein verbliebener Rückstand wird mit etwas Königswasser einige Minuten gekocht. Die jetzt noch ungelöste Substanz wird als „schwerlöslicher Niederschlag“ weiterbearbeitet (siehe S.19).

Das Zentrifugat des Königswasser-Ansatzes wird unter dem Abzug eingeeengt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Es darf nicht bis zur Trockne eingedampft werden, ggf. wird 6 M-HCl zugesetzt.

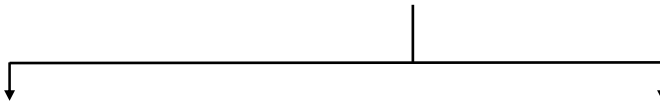
Die erhaltenen Zentrifugate werden in einem großen Reagenzglas vereinigt; sie bilden die Analysenlösung für den Kationentrennungsgang.

Bei Anwesenheit von MnO_4^- und / oder CrO_4^{2-} - erkennbar an der Farbe der Analysenlösung - muß nach Zugabe von etwas Ethanol in der Siedehitze reduziert werden (violette Lösung → farblos; orange Lösung → grün).

Beim Abkühlen der Säurelösungen kann PbCl_2 in weißen Nadeln auskristallisieren.

3.1 H_2S -Gruppe: $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$, Hg^{2+} , Pb^{2+} ; Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Die Analysenlösung wird erhitzt und bis zur vollständigen Fällung H_2S -Gas eingeleitet. Nach dem Abkühlen und Zentrifugieren wird das Zentrifugat mit Wasser verdünnt und durch tropfenweise Zugabe von verd. NH_3 auf pH 2-3 eingestellt. Man erhitzt wieder bis zum Sieden und leitet erneut H_2S -Gas ein, wobei auf vollständige Fällung zu achten ist. Es wird zentrifugiert, die erhaltenen Fällungen werden vereinigt.



Zentrifugat:

Kationen der Urotropin-, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und löslichen Gruppe

Niederschlag: Kationen der H_2S -Gruppe

As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS , HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS und Schwefel S^0

Der Niederschlag wird 2x mit $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Waschwasser gewaschen, mit gelbem Ammoniumsulfid verrührt (pH prüfen!) und die Mischung 5 Minuten im Wasserbad erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wird die Extraktion mit dem ungelösten Niederschlag noch 2x wiederholt.

Der verbleibende Rückstand wird 2x mit $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Waschwasser gewaschen.

Vereinigte Zentrifugate: Arsen-Gruppe

AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} (siehe S. 12)

Rückstand: Kupfer-Gruppe

HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS (siehe S. 13)

3.1.1 Arsen-Gruppe

Die Lösung, welche die Arsen-Gruppe enthält, wird mit 6 M-HCl angesäuert. Ein weißer milchiger Niederschlag enthält nur Schwefel und wird nicht untersucht. Nur ein deutlich gefärbter Niederschlag wird abzentrifugiert und 2x mit wenig $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Waschwasser gewaschen.

Niederschlag: As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 ; S^0

Es wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und kurz erwärmt. Dabei geht Arsen in Lösung.



Zentrifugat: $\text{As}^{3+/5+}$

Das Zentrifugat wird mit einigen Tropfen konz. HNO_3 kurz aufgeköcht und danach mit Ammoniummolybdat-Reagenz versetzt.
Gelber Niederschlag: As^{5+}

Rückstand: SbS_5 , SnS_2

Man löst in heißer konz. HCl. Ausgefallener Schwefel wird abzentrifugiert. Die Lösung wird in 3 Teile geteilt.

- a, Ein Teil der Lösung wird mit NH_3 auf pH 3-4 eingestellt. In die Lösung wird ein Eisennagel eingebracht.
Am Eisennagel bilden sich langsam schwarze Flocken: Sb^{3+} .
- b, Ein Teil der Lösung wird mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit einem Überschuss an $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung versetzt. Es wird zum Sieden erhitzt und H_2S eingeleitet.
Orangefarbener Niederschlag: Sb^{3+} .
- c, Ein Teil der Lösung wird mit Zinkstaub im siedenden Wasserbad erhitzt und zentrifugiert.
 - Eine Hälfte des Zentrifugats wird mit HgCl_2 -Lösung versetzt.
Grauer Niederschlag: Sn^{2+} .
 - Die andere Hälfte des Zentrifugats wird zur Durchführung der Leuchtprobe verwendet (siehe Vorproben S. 4).
Blaue Lumineszenz: Sn^{2+} .

3.1.2 Kupfer-Gruppe

Der Rückstand der Ammoniumpolysulfid-Extraktion wird mit 3 M-HNO₃ 5 Minuten im Wasserbad erhitzt. Ein Rückstand wird abzentrifugiert und zweimal mit kaltem Wasser gewaschen.

Zentrifugat: Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

Das Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen H₂SO₄ konz. vorsichtig unter dem Abzug zur Trockne eingedampft und nach dem Erkalten mit wenigen ml 1,5 M-H₂SO₄ versetzt. Man lässt kurze Zeit stehen und zentrifugiert.

Rückstand: HgS, S⁰, evtl. PbSO₄

Der Rückstand wird mit wenig Königswasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt, bis keine braunen Gase mehr entweichen. Nach dem Erkalten wird mit einigen Tropfen Wasser versetzt und zentrifugiert. Die Lösung wird in zwei Teile geteilt:

- Ein Teil wird mit SnCl₂-Reagenz versetzt. Weißer oder grauer Niederschlag zeigt Hg²⁺ an.
- Ein Teil lässt man auf ein blankes Kupferblech (Pfennig) einwirken. Heller, beim Polieren silbrig glänzender Amalgamfleck

Zentrifugat: Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

Man versetzt mit konz. NH₃ im Überschuss, zentrifugiert einen entstehenden Niederschlag ab und wäscht mit 6 M-NH₃ nach.

Niederschlag: PbSO₄

Der Niederschlag wird mit 6 M-NaOH bis zur Auflösung versetzt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit 6 M-CH₃COOH angesäuert und K₂CrO₄-Reagenz dazugegeben. Gelber Niederschlag: Pb²⁺.

Zentrifugat: [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺

Ist das Zentrifugat blaugefärbt: Cu²⁺.

Einige Tropfen Zentrifugat werden mit 6 M-CH₃COOH angesäuert und mit K₄[Fe(CN)₆]-Reagenz versetzt. Rotbrauner Niederschlag: Cu²⁺.

Wenn das Zentrifugat durch Cu²⁺ blau gefärbt ist, so muss an dieser Stelle durch Zugabe von KCN entfärbt werden. In die so erhaltene farblose Lösung leitet man H₂S ein.

Gelber Niederschlag: Cd²⁺.

Ein entstehender dunkler Niederschlag wird in 3 M-HCl gelöst. Nach H₂S-Einleiten in diese Lösung wird zentrifugiert, das erhaltene Zentrifugat mit 6 M-NH₃ neutralisiert und erneut H₂S eingeleitet.

Gelber Niederschlag: Cd²⁺.

Niederschlag: Bi(OH)SO₄

In drei Teile teilen:

- Ein Teil wird in 3 M-HCl gelöst und mit frisch bereiteter alkalischer Natriumstannat-Lösung versetzt. (Herstellung: SnCl₂-Reagenz mit 6 M-NaOH versetzen, bis die im Alkalischen [pH prüfen und kühlen] auftretende Fällung eben wieder gelöst wird). Braun-schwarze Fällung oder Fällung: Bi³⁺.
- Ein Teil des Niederschlages wird in 3 M-H₂SO₄ gelöst und etwas KI-Rz. zugegeben. Bildung eines schwarzen Niederschlages, der sich im Überschuss von KI (evtl. Festsubstanz) unter Bildung eines orangeroten Komplexes löst: Bi³⁺.
- Thioharnstoff-Probe
Durchführung siehe Vorproben Seite 4.

Das Filtrat der H₂S-Gruppe kann Anionen enthalten, die den weiteren Gang stören:
Phosphat, Borat, *Oxalat*, Fluorid.

Prüfung auf Phosphat:

Einige Tropfen des Filtrats werden mit konz. HNO₃ und Ammoniummolybdat-Reagenz erhitzt.
Gelber Niederschlag: PO₄³⁻ (nur eindeutig, wenn in der H₂S-Gruppe As³⁺ quantitativ abgetrennt wurde).

Störung: Ist die Lösung zu sauer, fällt weißlich-gelbe Molybdänsäure aus.

Entfernung des Phosphats:

Die Abtrennung erfolgt später in der Urotropin-Gruppe durch Zugabe von Eisen-(III)-Ionen. Der Nachweis auf Eisen muss daher bei Anwesenheit von Phosphat an dieser Stelle durchgeführt werden.

Eisen-Nachweise sowohl für Fe²⁺ als auch Fe³⁺: siehe Trennungsgang.

Zur Entfernung von Oxalat, Fluorid und Borat wird das Filtrat der H₂S-Gruppe mit konz. H₂SO₄ versetzt und bis zur Trockne eingedampft. Ist Borat anwesend, so wird gleichzeitig Methanol zugesetzt und abgeraucht. Anschließend wird der Rückstand mit 6 M-HCl aufgenommen, zum Sieden erhitzt und zentrifugiert. Ein hier übrigbleibender Niederschlag besteht aus: BaSO₄, SrSO₄. Er wird aufgeschlossen (siehe schwerlösliche Rückstände S. 19) und identifiziert.

3.2 Urotropin-Gruppe: Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺

Untersucht wird das Zentrifugat der H₂S-Gruppe nach Abtrennung evtl. störender Anionen. Die Lösung wird mit einigen Tropfen 6 M-HNO₃ versetzt und kurz aufgeköcht, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen.

Mit (NH₄)₂CO₃-Lösung wird auf pH 5-6 eingestellt, wobei Trübung der Lösung auftreten kann. Es wird zum Sieden erhitzt, bis zur vollständigen Fällung Urotropin-Lösung zugetropft und noch 5-10 Minuten im Wasserbad erhitzt. Ein entstehender Niederschlag wird abzentrifugiert und 2x mit heißem Wasser gewaschen. Die Waschwässer werden mit dem Zentrifugat vereinigt.

Zur Reinigung wird der Niederschlag in wenig 6 M-HCl gelöst und nochmals wie oben beschrieben ausgefällt. Die Waschwässer dieser Fällung werden verworfen.

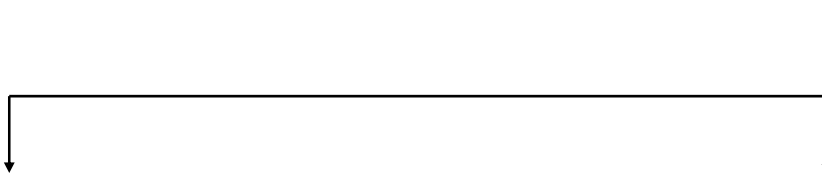
Enthält die Analyse PO₄³⁻, so werden vor der ersten Urotropin-Fällung einige Tropfen FeCl₃-Lösung zugefügt. Die Phosphat-Entstörung ist dann quantitativ verlaufen, wenn der Niederschlag der Urotropin-Fällung rotbraun gefärbt ist.

Zentrifugat:

Kationen der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und der löslichen Gruppe.

Niederschlag:

Kationen der Urotropin-Gruppe
 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, evtl. FePO_4
Der Niederschlag wird in 6 M-HCl gelöst. Die Lösung wird mit 6 M-KOH alkalisiert und nach Zusatz von 10 %iger H_2O_2 -Lösung kurz aufgeköcht und noch heiß zentrifugiert.



Zentrifugat: CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Die Lösung wird in zwei Teile geteilt (das Vorhandensein von Cr^{6+} ist schon hier an einer Gelbfärbung des Zentrifugates zu erkennen).

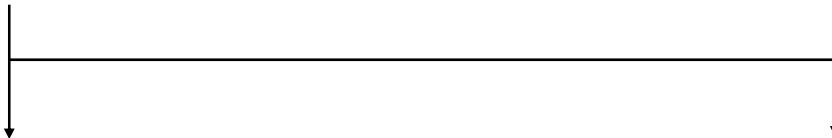
Niederschlag: $\text{Fe}(\text{OH})_3$

a, Der Niederschlag wird in 6 M-HCl gelöst und mit NH_4SCN -Lösung versetzt.

Blutrote Färbung: Fe^{3+} .

b, Der Niederschlag wird in 6 M-HCl gelöst und mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung versetzt.

Blaue Färbung oder Fällung: Fe^{3+} .



Man löst soviel festes NH_4Cl bis die OH^- -Ionenkonzentration so weit herabgesetzt ist, dass $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausfällt. Anschließend erhitzt man 2-3 Minuten, um die Fällung zu vervollständigen.

a, Etwas Niederschlag wird in 6 M- CH_3COOH gelöst und mit Morin-Reagenz versetzt:

Grüne Fluoreszenz, die mit Na_2F_2 verschwindet. (Es empfiehlt sich, sowohl eine Blindprobe als auch eine Vergleichsprobe durchzuführen.)

b, Etwas Niederschlag gut waschen, bis das Waschwasser keine Färbung mehr mit Phenolphthalein-Lösung gibt. Zu dem neutral reagierenden Hydroxid gibt man 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und wenig Na_2F_2 (dieses vorher gegen Phenolphthalein prüfen). Bei Anwesenheit von Al^{3+} tritt Rotfärbung ein.

Die Lösung wird fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung halbiert.

1 Teil der Lösung wird mit 6 M- CH_3COOH angesäuert und tropfenweise mit 1 M-Bariumacetat-Lösung versetzt. Es fällt gelbes BaCrO_4 aus.

1 Teil der Lösung wird mit 1,5 M- H_2SO_4 angesäuert, mit Ether überschichtet und mit wenig 30 %iger H_2O_2 versetzt; kühlen (Eisbad). Die Lösung wird geschüttelt: Bei Anwesenheit von Chromat färbt sich die Etherschicht blau (CrO_5).

3.3 Ammoniumsulfid-Gruppe: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

Das Zentrifugat der Urotropinfällung wird etwas eingengt. Evtl. ausfallende Ammoniumsalze werden abzentrifugiert und verworfen. Die Lösung wird mit NH_3 auf pH 8 alkalisiert, H_2S eingeleitet und im Wasserbad einige Minuten erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und 2x in der Kälte mit einigen Tropfen $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Puffer gewaschen. Falls diese Lösung durch schlecht abzutrennendes Ni_2S_3 braun gefärbt ist, kocht man mit Filterpapierschnitzeln und Ammoniumacetat bis zur Koagulation. Das Zentrifugat und die Waschwässer werden vereinigt, mit 6 M-HCl angesäuert und H_2S sofort verkocht.

Zentrifugat:

Kationen der Ammoniumcarbonat-Gruppe und der löslichen Gruppe.

Niederschlag: Kationen der Ammoniumsulfid-Gruppe: NiS , CoS , MnS , ZnS .

Niederschlag ca. 15 Minuten stehenlassen (Bildung von Ni_2S_3 und Co_2S_3). Anschließend mit 1,5 M-HCl versetzen und zentrifugieren.

Rückstand: Ni_2S_3 , Co_2S_3

Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und unter Erwärmen in 6 M-Essigsäure und 30 %iger H_2O_2 gelöst. Ein nach dem Zentrifugieren verbleibender Rückstand wird verworfen, das Zentrifugat fast zur Trockne eingedampft (H_2O_2 -Entfernung), mit 6 M-Essigsäure aufgenommen und in zwei Teile geteilt.

a, Man alkalisiert mit 6 M- NH_3 und gibt Diacetyldioxim-Reagenz dazu: Himbeerroter Niederschlag: Ni^{2+} .

b, Man versetzt mit etwas festem NH_4SCN , Na_2F_2 und mit je 1 ml Amylalkohol und Ether. Nach dem Umschütteln färbt sich die organische Phase blau: Co^{2+} .

Zentrifugat: Mn^{2+} , Zn^{2+}

Das Zentrifugat wird nun mit einer Mischung aus 6 M-KOH und 10 %iger H_2O_2 bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und erwärmt (ca. 6 Minuten). Nach dem Erkalten wird zentrifugiert.

Zentrifugat: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Die alkalische Lösung wird fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser gelöst und diese Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert. Beim Einleiten von H_2S fällt weißes ZnS aus. Dieser Niederschlag wird abzentrifugiert und in verd. HCl gelöst.

a, Ein Teil auf ein Filterpapier geben. Hierauf tropft man $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung und eine gesättigte Lösung von Diethylanilin (Vorsicht giftig!) in 4 %iger Oxalsäure-Lösung. Orangefärbung: Zn^{2+}

b, Ein Teil mit Natriumacetat puffern und mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Reagenz versetzen; im Wasserbad erwärmen.

Schmutzig-weißer Niederschlag: Zn^{2+} .

Rückstand: $\text{MnO}(\text{OH})_2$

Der Rückstand wird in zwei Teile geteilt.

a, Ein Teil des Niederschlages wird mit konz. HNO_3 und viel PbO_2 5-10 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und zentrifugiert:

Violette Lösung: Mn^{7+}

b, Oxidationsschmelze

Ein Teil des Niederschlages wird auf einer Magnesiumrinne mit einem Überschuss einer 1:1 Mischung von KNO_3 und Na_2CO_3 zum Glühen erhitzt. Die erkaltete Schmelze ist dunkelgrün gefärbt. Nach Zusatz von stark verdünnter Essigsäure (ca. 1 %ig) geht die Farbe in violett über, unter Bildung eines braunen Niederschlages: $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{7+}$.

3.4 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Das Zentrifugat, das die Ionen der Ammoniumcarbonat-Gruppe und der löslichen Gruppe enthält, wird mit konz. HNO_3 versetzt und bis zur Trockne eingedampft, um NH_4Cl zu entfernen (Abzug!). Dieser Vorgang wird 2x wiederholt. Der Rückstand wird in wenig 6 M-HCl aufgenommen. Eventuell ungelöster Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen. Das Zentrifugat wird mit wenig festem NH_4Cl versetzt und tropfenweise mit 6 M- NH_3 auf pH 8-9 eingestellt. Zu dieser Lösung gibt man Ammoniumcarbonat-Lösung im Überschuss, erwärmt 10 Minuten und zentrifugiert.

Zentrifugat:

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

Niederschlag: CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3

Der Niederschlag wird 2x mit wenig Wasser gewaschen, unter Erwärmen in 6 M-Essigsäure gelöst und mit Natriumacetat auf pH 5-6 abgepuffert. Nach Zusatz von K_2CrO_4 -Reagenz entsteht ein gelber Niederschlag: Ba^{2+} . Auf quantitative Ausfällung achten! Der Niederschlag wird abzentrifugiert und kann spektroskopisch identifiziert werden.

Das Zentrifugat wird mit Ammoniumsulfat-Lösung im Überschuss versetzt und ca. 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Ein weißer, in verd. HCl unlöslicher Niederschlag zeigt Sr^{2+} an. (Niederschlag spektroskopieren).

Das essigsäure Zentrifugat der Strontium-Fällung wird mit Ammoniumoxalat-Lösung im Überschuss versetzt. Weißer Niederschlag: Ca^{2+} . (Niederschlag spektroskopieren).

Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} können auch nach dem Ether-Alkohol-Verfahren (s. Jander-Blasius) nachgewiesen werden.

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

Das Zentrifugat der $(NH_4)_2CO_3$ -Fällung wird stark eingeeengt (Abzug!). Aus der Lösung werden Magnesium und Lithium nachgewiesen.

Magnesium: Mg^{2+}

Ein Teil der Lösung wird mit Na_2HPO_4 -Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch tropfenweise Zugabe von 6 M- NH_3 wird alkalisiert (pH 8-9).

Es entsteht eine weiße Fällung: Mg^{2+} .

Da an dieser Stelle auch andere weiße Niederschläge auftreten können, muss der enthaltene Niederschlag mikroskopisch identifiziert werden!

(Kristallaufnahme siehe Jander-Blasius).

Lithium: Li^+

Ein Teil der Lösung wird zur Trockne eingedampft (Abzug!).

- Ein Teil des Rückstandes wird mit Ethanol extrahiert.

Die Ethanol-Lösung brennt mit roter Flamme: Li^+ .

- Der andere Teil des Rückstandes wird spektroskopiert.

Natrium: Na^+

Natrium wird aus der Analysensubstanz nachgewiesen. Intensiv gelbe Flammenfärbung (2-5 Minuten): Na^+ .

Kalium: K^+

Kalium wird aus dem Sodauszug nachgewiesen. Einige ml Sodauszug werden stark eingeeengt, mit 6 M- CH_3COOH auf pH 6-7 eingestellt und mit einem Überschuss einer frisch hergestellten, kalt gesättigten Lösung von Natriumhexanitrokobaltat-(III) versetzt.

Gelbe Fällung: K^+ .

Ammonium: NH_4^+

Ammonium wird aus der Analysensubstanz nachgewiesen. Etwas Substanz wird im Mörser mit einem NaOH-Plätzchen verrieben. Nach Zusatz von 1 Tropfen Wasser: Geruch nach NH_3 , entweichender Ammoniak färbt angefeuchtetes Indikatorpapier blau: NH_4^+ .

4 Schwerlösliche Rückstände

Der nach dem Lösen mit Königswasser erhaltene Rückstand ist durch einfaches Behandeln mit Säuren nicht in Lösung zu bringen. Er kann folgende Verbindungen enthalten:

AgCl, AgBr, AgI, AgSCN, BaSO₄, SrSO₄, PbSO₄, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂.

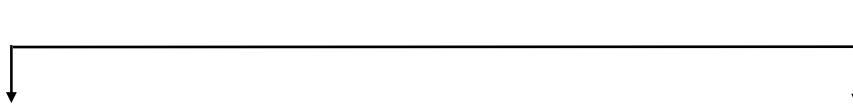
Vor der weiteren Bearbeitung wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung von AgCl und AgSCN wird der Rückstand mit 6 M-NH₃ digeriert und zentrifugiert.

Zentrifugat: Ag⁺

Nach dem Ansäuern mit 6 M-HNO₃ fällt ein weißer Niederschlag aus: Ag⁺.

Rückstand: AgBr, AgI, BaSO₄, PbSO₄, SrSO₄, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂.

Der Rückstand wird mit 3 M-NaOH versetzt, einige Minuten digeriert und zentrifugiert.



Zentrifugat: Pb²⁺

Das Zentrifugat wird mit 6 M-CH₃COOH angesäuert und auf Pb²⁺-Ionen geprüft. (Nachweis siehe Seite 13)

Rückstand: AgBr, AgI, BaSO₄, SrSO₄, Al₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂.

Bei positivem Pb²⁺-Nachweis muss der Rückstand so oft mit 3 M-NaOH behandelt werden, bis im Zentrifugat keine Pb²⁺-Ionen mehr nachweisbar sind. Der Rückstand wird nun nach folgenden Verfahren aufgeschlossen und untersucht:

4.1 Soda-Pottasche-Aufschluss: AgBr, AgI, BaSO₄, SrSO₄, Al₂O₃

Etwas Rückstand wird im Nickeltiegel mit der 4-6 fachen Menge von Na₂CO₃ und K₂CO₃ versetzt und 5-10 Minuten erhitzt, wobei eine klare Schmelze entstehen muss. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze zerkleinert und 3x mit Wasser ausgekocht:

Lösung: Br⁻, I⁻, [Al(OH)₄]⁻

Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt und halbiert.

a, Nachweis von Br⁻ und I⁻ mit Chloramin-T und 6 M-HCl (siehe Seite 8)

b, Zum Nachweis von Al³⁺ wird mit 6 M-CH₃COOH angesäuert und mit Morin-Reagenz versetzt (siehe Seite 15)

Rückstand: Ag⁰, BaCO₃, SrCO₃

Der Rückstand wird mit 6 M-CH₃COOH versetzt (pH prüfen !) und zentrifugiert:

Zentrifugat: Ba²⁺, Sr²⁺

Nachweise siehe Ammoniumcarbonat-Gruppe Seite 17

Rückstand: Ag⁰

Der Rückstand wird mit 6 M-HNO₃ erhitzt, wobei das metallische Ag⁰ in Lösung geht. Man zentrifugiert und prüft die klare Lösung durch Zugabe von 6 M-HCl auf Ag⁺.

AgBr und AgI können auch aufgeschlossen werden, indem man etwas Rückstand mit Zinkstaub und 6 M-HCl versetzt, vorsichtig erhitzt und abzentrifugiert. Aus dem Zentrifugat lassen sich Br⁻ und I⁻ mit Chloramin-T nachweisen, der Rückstand wird mit 6 M-HNO₃ gelöst und auf Silber geprüft.

4.2 Saurer Aufschluß: Fe₂O₃

Wenige mg des Rückstandes werden mit der 6-fachen Menge KHSO₄ versetzt und 10 Minuten bis zur Rotglut im Porzellantiegel oder der Magnesiumrinne (Nickeltiegel enthalten Fe) erhitzt. Nach dem Erkalten wird 2x mit Wasser ausgekocht, zentrifugiert und das Zentrifugat auf Eisen geprüft.

4.3 Freiburger Aufschluß: SnO₂

Wenige mg des Rückstandes werden mit der 6-fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen S⁰ und Na₂CO₃ versetzt und geschmolzen. Man glüht 15 Minuten lang und laugt die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser aus. In der Lösung wird auf Sn⁴⁺ geprüft.

4.4 Oxidationsschmelze: Cr₂O₃

Etwas Rückstand wird auf der Magnesiumrinne mit der 3-fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Na₂CO₃ und KNO₃ vorsichtig geschmolzen. Der erkaltete, intensiv gelb gefärbte Schmelzkuchen wird in Wasser gelöst und Cr⁶⁺ nachgewiesen (siehe Seite 15).

5 Anhang: Reagenzien

Substanz	Formel	Konzentration	Herstellung, Bemerkungen
Aceton			leicht entzündlich !
Ammoniak-Lösung, konz.	NH_3	13 M, 25 %	
Ammoniak-Lsg., verd.		6 M, 10 %	= Ammoniakwasser; 60 ml Wasser + 45 ml konz. NH_3
Ammoniumacetat	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$		
Ammoniumacetat-Waschwasser		10 %	vor Gebrauch H_2S einleiten
Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		
Ammoniumcarbonat-Lsg., gesättigt		ca. 21 %	
Ammoniumchlorid	NH_4Cl		
Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer			16 g NH_4Cl + 90 ml Wasser + 10 ml konz. NH_3
Ammoniummolybdat	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$		
Ammoniummolybdat-Reagenz			7,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ in 50 ml Wasser lösen und in 50 ml 6 M- HNO_3 gießen. Nach mehreren Tagen zentrifugieren.
Ammoniumoxalat	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$		
Ammoniumoxalat-Lsg.		8 %	
Ammoniumsulfid-Lsg., gelb	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$		= Ammoniumpolysulfid-Lsg. (0,1 mol/l H_2S) 0,75 g TAA in 100 ml 6 M- NH_3 lösen und 1 g Schwefel darin auflösen, filtrieren.
Ammoniumsulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
Ammoniumsulfat-Lsg.		10 %	
Ammoniumthiocyanat	NH_4SCN		
Ammoniumthiocyanat-Lsg.		5 %	= Ammoniumrhodanid
Amylalkohol			
Bariumacetat	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		= 1-Pentanol
Bariumacetat-Lsg.		18 %	
Bariumchlorid	BaCl_2		
Bariumchlorid-Lsg.		10 %	
Bariumhydroxid	$\text{Ba}(\text{OH})_2$		
Bariumhydroxid-Lsg., gesättigt		etwa 4 %	
Blei-(IV)-oxid	PbO_2		= Barytwasser, vor Gebrauch zentrifugieren !

Calciumchlorid	CaCl ₂		
Calciumchlorid-Lsg., gesättigt		etwa 42 %	
Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂		
Calciumnitrat-Lsg.		50 %	
Chloramin-T			= N-Chlor-4-toluolsulfonsäureamid-Natrium = Tosylchloramid-Natrium
Chloramin-T-Lsg.		1 %	In 0,1 mol/l NaOH (= 4g NaOH/l) lösen; vor Licht schützen! krebserzeugend !
Chloroform			= Dimethyloglyoxim
Dimethylglyoxim			
Dimethylglyoxim-Lsg.		1 % in Ethanol	
Diethylanilin			giftig !
Dinatriumhydrogenphosphat	Na ₂ HPO ₄		
Dinatriumhydrogenphosphat-Lsg.		10%	
Eisen-(III)-chlorid	FeCl ₃		
Eisen-(III)-chlorid-Lsg.		10 %	
Eisen-(II)-sulfat	FeSO ₄		
Eisen-(II)-sulfat-Lsg., gesättigt		etwa 12 %	
Essigsäure, konz.	CH ₃ COOH	17 M, 96 %	= Eisessig
Essigsäure, verd.		6 M, 36 %	65 ml Wasser + 35 ml Eisessig
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH		= Ethylalkohol, leicht entzündlich !
Ether			= Diethylether, leicht entzündlich !
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃		= Pottasche
Kaliumchlorid	KCl		
Kaliumchlorid-Lsg.		20 %	
Kaliumchromat	K ₂ CrO ₄	10 %	Stäube sind karzinogen
Kaliumcyanid	KCN		= Cyankali, giftig !
Kaliumhexacyanoferrat-(II)	K ₄ [Fe(CN) ₆]		= gelbes Blutlaugensalz
Kaliumhexacyanoferrat-(II)-Lsg.		8 %	
Kaliumhexacyanoferrat-(III)	K ₃ [Fe(CN) ₆]		= rotes Blutlaugensalz
Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lsg.		0,5 %	
Kaliumhydrogensulfat	KHSO ₄		
Kaliumhydroxid	KOH		
Kaliumhydroxid-Lsg.		6 M, 34 %	
Kaliumjodid	KI		vor Licht schützen !

Kaliumjodid-Lsg.		5 %	
Kaliumnitrat	KNO_3		
Kaliumpermanganat	KMnO_4		
Kaliumpermanganat-Lsg.		0,5 %	vor Licht schützen !
Königswasser			1 Teil konz. Salpetersäure + 3 Teile konz. HCl, bei Bedarf frisch herstellen (Abzug !). = Kupfervitriol
Kupfersulfat	CuSO_4		
Kupfersulfat-Lsg.		5 %	
Magnesiumpulver	Mg^0		
Methanol	CH_3OH		leicht entzündlich ! giftig !
Methylrot			pH-Indikator; Farbumschlag von rot (pH < 5) nach gelb (pH > 6)
Morin			
Morin-Lsg.		0,1 % in Methanol	
α -Naphthylamin			krebserzeugend ! vor Licht schützen !
Natriumacetat	NaCH_3COO		
Natriumammoniumhydrogenphosphat	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$		= Phosphorsalz
Natriumcarbonat	Na_2CO_3		= Soda
Natriumfluorid	Na_2F_2		
Natriumhexanitrokobaltat-(III)	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$		
Natriumhydroxid	NaOH		
Natriumhydroxid-Lsg.		6 M, 24 % 240 g	= Natronlauge
Natriumpentacyanonitrosylferrat-(II)	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$		
Natriumsulfit	Na_2SO_3		
Natriumtetraborat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		= Borax
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$		
Oxalsäure-Lsg.		5 %	
Oxin			8-Hydroxichinolin
Oxin-Reagenz		5 %	5 g Oxin in 995 g 60 % Ethanol
Perchlorsäure	HClO_4	70 %	
Phenolphthalein			pH-Indikator; Farbumschlag von farblos (pH 8) nach rot (pH 9)
Phenolphthalein-Lsg.		0,1 % in Ethanol	
Quecksilber-(II)-chlorid	HgCl_2		giftig !

Quecksilber-(II)-chlorid-Lsg.		5 %	
Salzsäure, konz.	HCl	12 M, 36 %	
Salzsäure		6 M, 20 %	46 ml Wasser + 50 ml konz. HCl = 95 ml 6 M-HCl
Salzsäure		3 M, 10,5 %	71 ml Wasser + 25 ml konz. HCl = 96 ml 3 M-HCl
Salpetersäure, konz.	HNO ₃	14 M, 65 %	
Salpetersäure		6 M, 32 %	290 ml Wasser + 210 ml konz. HNO ₃ = 500 ml 6 M-HNO ₃
Salpetersäure		3 M, 17 %	80 ml Wasser + 20 ml konz HNO ₃ = 99 ml 3 M-HNO ₃
Schwefel	S ⁰		
Schwefelsäure, konz.	H ₂ SO ₄	18 M, 96 %	Niemals Wasser in die Säure gießen ! Mit Wasser starke Wärmeentwicklung !
Schwefelsäure		3 M, 25 %	78 ml Wasser + 20 ml konz H ₂ SO ₄ = 90 ml 3 M-H ₂ SO ₄
Schwefelsäure		1,5 M, 13,5 %	90 ml Wasser + 8 ml konz. H ₂ SO ₄ = 96 ml 1,5 M-H ₂ SO ₄
Silbernitrat	AgNO ₃		
Silbernitrat-Lsg.		5 %	Vor Licht schützen!
Silbersulfat	Ag ₂ SO ₄		
Sulfanilsäure			= p-Aminobenzolsulfonsäure
Thioharnstoff			
Urotropin		10 %	= Hexamethylentetramin = Tetraazaadamantan Mit verd. HCl gegen Methylrot auf pH 5-6 einstellen gelb → rot
Wasserstoffperoxid, konz.	H ₂ O ₂	30 %	
Wasserstoffperoxid		10 %	
Zinkstaub	Zn ⁰		
Zinksulfat	ZnSO ₄		
Zinksulfat-Lsg., gesättigt		etwa 35 %	
Zinn-Granalien	Sn ⁰		
Zinn-(II)-chlorid	SnCl ₂		
Zinn-(II)-chlorid-Reagenz			10 g Zinn-(II)-chlorid in 90 ml konz. HCl lösen, einige Zinn-Granalien hinzufügen. Lösung in Plastikfläschchen füllen und in jedes Fläschchen eine Zinn-Granalie geben, die Fläschchen aufschneiden und offen stehen lassen, weil Gas entsteht