

---

# **AC1 Praktikum**

## **— Kolloquiumsscript —**

---

*2. Veröffentlichung vom 4. April 2005*

---

VON WERNER SCHWALBACH  
— <http://BiomedizinischeChemie.de> —

---

# Vorwort

„Alles was schief gehn kann, wird auch schief gehen.“  
Murphy's Law

... und beim Kationentrennungsgang kann sehr viel schief gehen.

Der Kationentrennungsgang gehört zu den frustrierten Aufgaben im 1. Semester des Chemie-Studiums. Nicht nur, dass es scheinbar nie so funktioniert wie es sollte, es ist auch eine gewaltige Informationsfülle die gelernt sein will. Da das Abschlusskolloquium an der Universität Mainz im Anorganische Chemie 1 Praktikum vor Allem auf die Inhalte des Praktikums eingehen wird und in dieser Situation nicht nur die Durchführung – das „Wie“ – sondern auch der Hintergrund der Versuche – Das „Warum“ – bekannt sein muss, habe ich versucht mit Hilfe von „Qualitative Anorganische Analyse“ von Eberhard Gerdes und dem Praktikumsript von Christian Lehmann (<http://www.lcomputer.de>) eine Zusammenstellung zu erstellen, die den Quantitativen und Qualitativen Teil des Praktikums kurz zusammenfasst. Hierbei habe ich mich bemüht die Durchführung, den Hintergrund und auch Probleme die beim praktischen Arbeiten auftauchen können aufzuführen.

In der ersten Version dieser Zusammenstellung sind überall noch Lücken zu erkennen. Dies bitte ich zu entschuldigen, aber ich habe auch kein unbegrenztes Zeitkontingent und versuche nebenbei auch selbst die Inhalte dieses Dokuments zu erlernen. Aus diesem Grund bin ich auch dankbar, wenn mir Fehler oder Verbesserungsvorschläge via Email mitgeteilt werden.

## **Anmerkung zur 2. Veröffentlichung**

Auf Grund akuten Zeitmangels erfolgte in der zweiten Veröffentlichung noch keine Korrektur der doch zahlreich vorhandenen Rechtschreibfehler. Zur Zeit bin ich bemüht die Zusammenstellung zu vervollständigen. In der vorliegenden Version sind die Aufschlüsse vervollständigt und im Anhang die Synthese von Schwefelsäure hinzugefügt worden. Geplant sind noch einige, gängige Vorproben in diese Zusammenstellung aufzunehmen. Die Einzelnachweise der Kationen werden *nicht* mehr vor dem Abschlusskolloquium der Gruppe A in dieses Dokument aufgenommen. Ob ich dies noch vor dem Abschlusskolloquium der Gruppe B hinzufügen werde ist zweifelhaft. In keinem Fall wird eine kurze Wiederholung der Stoffchemie folgen.

*Werner Schwalbach  
am 4. April 2005*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>2</b>
<b>1 Quantitativer Praktikumsteil</b>	<b>5</b>
1.1 Titrationen	6
1.1.1 Beispiel: Titration von $\text{H}_2\text{SO}_4$ mit $\text{NaOH}$	6
1.1.2 Mikrobestimmung von $\text{CO}_3^{2-}$ neben $\text{H}_2\text{CO}_3$ durch Titration	7
1.1.3 Mikrobestimmung von Sulfat $\text{SO}_4^{2-}$ mit Bariumperchlorat $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung	7
1.1.4 Quantitative Bestimmung von Eisen nach Reinhardt-Zimmermann	7
1.2 Redoxreaktionen	8
1.3 Komplexe	9
<b>2 Nachweise der Anionen</b>	<b>10</b>
2.1 Bromid $\text{Br}^-$ und Iodid $\text{I}^-$	10
2.2 Carbonat $\text{CO}_3^{2-}$	10
2.3 Chlorid $\text{Cl}^-$	11
2.3.1 Nachweis als $\text{AgCl}$ mit $\text{AgNO}_3$	11
2.3.2 Nachweis durch Reduktion von Störionen	11
2.4 Nitrat $\text{NO}_3^-$	11
2.4.1 Ringprobe	11
2.4.2 Nachweis mit Devarda Legierung	12
2.4.3 Nachweis mit Lunges Reagenz	12
2.5 Phosphat $\text{PO}_4^{3-}$	12
2.6 Sulfat $\text{SO}_4^{2-}$	13
2.7 Sulfid $\text{S}^{2-}$	13
<b>3 Kationentrennungsgang</b>	<b>14</b>
3.1 $\text{HCl}$ -Gruppe	15
3.1.1 Fällung der $\text{HCl}$ -Gruppe	15
3.1.2 Anmerkungen zur $\text{HCl}$ -Gruppe	15
3.2 $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe	15
3.2.1 Trennung der $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe in Kupfer- und Arsengruppe	16
3.2.2 Die Arsengruppe	16
3.2.3 Die Kupfergruppe	17
3.2.4 Welche Bedeutung hat der pH-Wert für die Fällung	17
3.3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe	17
3.3.1 Aufbereitung der Lösung aus der $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe	18
3.3.2 Bearbeitung der Lösung aus $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	18
3.4 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe	19
3.5 Die lösliche Gruppe	19
<b>4 Aufschlussverfahren</b>	<b>20</b>
4.1 Auszüge	20
4.1.1 Alkalischer Auszug	20
4.1.2 Sodauszug	20

---

4.2	Aufschlüsse . . . . .	21
4.2.1	Soda/Pottasche-Aufschluss . . . . .	21
4.2.2	Saurer Aufschluss . . . . .	21
4.2.3	Oxidationsschmelze . . . . .	22
4.3	Freiberger Aufschluss . . . . .	22
<b>A</b>	<b>Anhang: Herstellungsverfahren</b>	<b>23</b>
A.1	Solvay Verfahren . . . . .	23
A.2	Haber-Bosch Verfahren . . . . .	23
A.3	Ostwald-Verfahren . . . . .	24
A.4	Darstellung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	24

# **Kapitel 1**

## **Quantitativer Praktikumsteil**

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Experimenten aus dem Quantitativen Praktikumsteil und ist in die einzelnen Tage aufgeteilt. Da ich stark annehme, dass jedem bekannt ist, was z.B. eine pH-Kurve oder ein Puffer ist, gehe ich hierauf nicht näher ein. Es wird ein gewisses Grundwissen vorausgesetzt. Zur Erinnerung hier noch die einzelnen Tage:

- Tag 1** Titrationen: NaOH mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Phenolphthalein,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit Bromphenolblau und Tymolphthalein.
- Tag 2** Titration von NaOH gegen HCl mit Phenolphthalein.  
*Dies war die erste bewertete Analyse*
- Tag 3** Mikrobestimmung von Carbonat neben Hydrogencarbonat. Zudem wurde der Nachweis von Carbonat eingeübt und Versuche zu schwerlöslichen Carbonaten durchgeführt.
- Tag 4** Mikrobestimmung von Sulfat mit Bariumperchlorat-Lösung in Isopropanol durch Titration. Zudem wurde der Nachweis von Sulfat eingeübt und Versuche zu schwerlöslichen Sulfaten durchgeführt.
- Tag 5** Durchführung verschiedener Redoxreaktionen.
- Tag 6** Titration nach Reinhardt Zimmerman.  
*Dies war die zweite bewertete Analyse*
- Tag 7** Fällung von Hydroxiden und Sulfiden.

## 1.1 Titrationsen

Eine Titration dient zur Bestimmung der Konzentration einer unbekannt Säure oder Base. Hierzu wird ein bestimmtes Volumen einer Base bzw. Säure zugegeben, deren Konzentration bekannt ist. Mit Hilfe eines geeigneten Indikators kann die Konzentration der unbekannt Säure bestimmt werden.

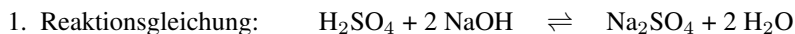
Am Umschlagspunkt des Indikators sind [Säure] und [Base] etwa gleich groß. Das Volumen der benötigten Säure bzw. Base ist bekannt, ebenso auch die Reaktionsgleichung. Über die Beziehung

$$\text{Konzentration } c = \frac{\text{Stoffmenge } n}{\text{Volumen } V} \quad (1.1)$$

kann die Konzentration der unbekannt Säure bestimmt werden.

### 1.1.1 Beispiel: Titration von $\text{H}_2\text{SO}_4$ mit NaOH

Es wird NaOH mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  titriert und der Indikator Phenolphthalein (Umschlag bei pH8,4) verwendet.



2. Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und NaOH erfolgt im Verhältnis 1:2. Aus Gleichung (1.1) folgt:

$$\text{Stoffmenge } n = \text{Konzentration } c \cdot \text{Volumen } V \quad (1.2)$$

Somit ist  $n_{\text{NaOH}} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ .

3. Wir können also über folgende Gleichungen:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (1.3)$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (1.4)$$

$n_{\text{NaOH}}$  durch  $2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  ersetzen und gleichsetzen. Wir erhalten:

$$[\text{NaOH}] = \frac{2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (1.5)$$

**Was ist eigentlich der Verdünnungsfaktor?**

Angenommen Sie erhalten eine Probelösung unbekanntem Volumens und sollen die Stoffmenge an enthaltener Substanz in mg angeben. Die verdünnen Ihre Probe mit dest. H<sub>2</sub>O auf ein bestimmtes Volumen, wodurch sich zwar die Konzentration, aber nicht die enthaltene Stoffmenge ändert. Nunmehr titrieren Sie eine bestimmte Menge z.B. 5ml der verdünnten Probe und bestimmen die Konzentration. Über die Konzentration erhalten Sie leicht über die Beziehung

$$n = c \cdot V$$

die Stoffmenge, die in dieser Probe enthalten sind. Um die Gesamtmenge bestimmen zu können, müssen Sie diese Stoffmenge auf die gesamte Probe hochrechnen. Hierzu multiplizieren Sie schlicht mit dem Verdünnungsfaktor, welcher gleich

$$\text{Verdünnungsfaktor} = \frac{\text{Gesamtvolumen der Probe}}{\text{Volumen der entnommenen Probe}}$$

ist.

Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich in der verunnten Probe überall die gleiche Stoffmenge des zu untersuchenden Stoffes befindet.

**1.1.2 Mikrobestimmung von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> neben H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Titration**

Es werden Lösungen von Carbonat und Hydrogencarbonat aus 30mg der entsprechenden Feststoffe hergestellt. Die Lösungen werden zu gleichen Teilen vermischt, wodurch eine Probelösung entsteht, und mit dem Indikator Bromkresolgün versetzt. Diese Lösung wird zunächst mit HCl titriert, womit der Gesamtgehalt an Carbonat bestimmt wird. Hierbei bildet sich H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



Im nächsten Schritt werden je 2ml der Carbonat und der Hydrogencarbonat-Lösung mit 5ml NaOH und einigen Tropfen BaCl<sub>2</sub> vermischt. Das Carbonat reagiert nicht mit der NaOH und wird durch das BaCl<sub>2</sub> als BaCO<sub>3</sub> gefällt. Das Hydrogencarbonat wird zu Carbonat überführt und kann durch Titration mit HCl bestimmt werden. Aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge an Carbonat und der Menge an Hydrogencarbonat wird der Gehalt an Carbonat erhalten.

**1.1.3 Mikrobestimmung von Sulfat SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit Bariumperchlorat Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung**

Für die Bestimmung von Sulfat wird in nicht-wässrigem Medium gearbeitet, da eine quantitative Bestimmung nur an ca. 20mg Sulfat möglich ist. Daher wird aus festem Bariumperchlorat mit Isopropanol das Titriermittel und aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Isopropanol die Probelösung angesetzt. Als Indikator wird zur Probelösung Thorin gegeben.

Die Berechnung der Sulfatmenge erfolgt wie schon in 1.1.1 beschrieben, wobei Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 1:1 reagieren.

**1.1.4 Quantitative Bestimmung von Eisen nach Reinhardt-Zimmermann**

Es ist eine Probelösung unbekanntem Volumens und unbekannter Konzentration von FeCl<sub>3</sub> gegeben. Diese wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, eine Probe entnommen und der Verdünnungsfaktor notiert.

**Schritt 1** Die Lösung wird erhitzt und mit SnCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Dies reduziert Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup>, da nur Fe<sup>2+</sup> mit KMnO<sub>4</sub> titriert werden kann. Durch die Zerstörung des Hexachloroferrat(III)-Komplex [FeCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> entfärbt sich die Lösung.

**Schritt 2** Durch Zugabe von HgCl<sub>2</sub> wird überschüssiges Sn<sup>2+</sup> oxidiert, damit es nicht ungewollt bei der Titration mit KMnO<sub>4</sub> einen höheren Gehalt an Fe<sup>2+</sup> vortäuscht. Fällt an dieser Stelle ein schwarzer Niederschlag, so hat ein zu großer Sn-Überschuß für die Reduktion von Hg<sup>2+</sup> zu Hg<sup>0</sup> gesorgt und die Lösung ist zu verwerfen.

**Schritt 3** Die Reinhardt-Zimmermann-Lösung besteht aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$ . Die Säuren dienen zum einen zum Einstellen des pH-Wertes und zum anderen als  $\text{H}^+$ -Donatoren für den Ausgleich der Redoxreaktionen. Die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bildet mit  $\text{Fe}^{3+}$  einen farblosen Komplex, wodurch die Lösung sich nicht ungewollt durch Bildung des  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  Komplexes gelb färbt. Die Zugabe von  $\text{MnSO}_4$  schließlich erhöht die  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration und senkt gleichzeitig das Potential des Paares  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  um eine Oxidation von  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Cl}_2$  zu verhindern.

Die eigentliche Titration erfolgt mit einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bekannter Konzentration und bekanntem Volumen.

## 1.2 Redoxreaktionen

Eine Redoxreaktion läuft nur in eine Richtung ab, da durch die Reaktion die Elemente in eine stabilere Oxidationsstufe überführt werden. Man spricht bei einer *Oxidation* von Elektronen-Abgabe und bei einer *Reduktion* von Elektronen-Aufnahme. Beim Aufstellen einer Redoxgleichung wird wie folgt vorgegangen:

### Schritt 1 Aufstellen der Reaktionsgleichung

### Schritt 2 Bestimmung der Oxidationszahlen

Die Oxidationszahlen können am sichersten über LEWIS-Strichformeln bestimmt. Es werden dem elektronegativeren Element *alle* anliegenden Elektronen zugeordnet und diese Anzahl von der Gruppennummer subtrahiert. Bei gleicher Elektronegativität (z.B. bei gleichen Elementen) teilen sich die betroffenen Elemente die Bindungselektronen.

Die gebräuchlichere Methode ist es, folgende Regeln anzuwenden:

- Die Elemente der 1. Hauptgruppe haben immer die Oxidationsstufe +I, die der 2. immer +II
- Wasserstoff H hat immer die Oxidationsstufe +I außer in Hydride. Dort ist die Oxidationsstufe -I.
- Die Halogene haben immer die Oxidationsstufe -I.
- Sauerstoff O hat die Oxidationsstufe -II mit Ausnahme von Peroxiden, in welcher er die Oxidationsstufe -I hat.

### Schritt 3 Reduktions- und Oxidationsgleichung

Es werden die Oxidationsstufe vor der Reaktion und nach der Reaktion verglichen. Die Differenz der Oxidationszahlen gibt an, wieviele Elektronen übertragen wurden. Es wird die Reduktions- und Oxidationsgleichung aufgestellt, wobei je nach Medium, in dem gearbeitet wird, die Ladungsgleichheit mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{OH}^-$  hergestellt wird.

### Schritt 4 Redox-Gleichung

Die Kombination aus beiden Gleichungen ergibt die Gesamtgleichung. Hierbei werden beide Gleichungen auf das kleinste gemeinsame Vielfache gebracht, damit in beiden Gleichungen die gleiche Anzahl von Elektronen fließt.

#### Im Praktikum:

Im Praktikum wurden mehrere Redoxversuche durchgeführt und protokolliert. Diese Reaktionen können zur Übung von Redoxreaktionen herangezogen werden. Zudem ist ein Grundverständnis der Elektrochemie und die Funktion von Batterien und Akkus im Kolloquium vermutlich erforderlich.



## 1.3 Komplexe

Sind um ein Zentralteilchen (Atom, Ion) mehrere Liganden koordiniert, die auch selbstständig existenzfähig sind, so spricht man von einem Komplex. Komplexe werden wie folgt unterschieden:

Zentralteilchen	Ligand	Art des Komplexes
anionisch	neutral	Anionischer Komplex
neutral	neutral	neutraler Komplex
kationisch	neutral	kationischer Komplex
	anionisch	anionischer Komplex

**Nomenklatur** Die Benennung von Komplexen wird nach folgenden Regeln vorgenommen:

1. Zuerst wird der Ligand, dann das Zentralteilchen genannt.
2. Bei anionischen Komplexen erhält das Zentralteilchen den lateinischen Namen und endet auf *at*, der Ligand endet auf „*o*“. Die Zentralteilchen und Liganden neutraler oder kationischer Komplexe werden mit ihren deutschen Namen bezeichnet.
3. Die Anzahl der Liganden wird durch griechische Zahlworte angegeben:  
bis-, tris-, tetra-, penta-, hexa- ...
4. Liganden werden alphabetisch geordnet, wobei Zahlworte ignoriert werden.

Die Komplexgeometrie kann über das VSEPR-Modell erklärt werden.

# Kapitel 2

## Nachweise der Anionen

Im Anorganische Chemie 1 Praktikum können sich die folgenden Anionen in den zu untersuchenden Proben befinden:



In diesem Kapitel werden für jedes dieser Anionen ein bis zwei Nachweise und der theoretische Hintergrund dazu aufgeführt. Die theoretischen Grundlagen wurde mit Hilfe von „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes erarbeitet.

Gerdes

### 2.1 Bromid $\text{Br}^-$ und Iodid $\text{I}^-$

**Durchführung:** Der Sodauszug wird mit Chloroform (oder einem anderen organischen Lösungsmittel wie Toluol) unter- oder überschichtet und mit Chlorwasser betropft. Es folgt folgender Farblauf, wenn beide Ionen vorliegen:

violett ( $\text{I}_2$ )      farblos ( $\text{IO}_3^-$ )      braun ( $\text{Br}_2$ )

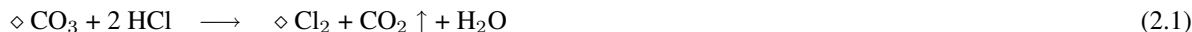
Liegt nur eines der Ionen vor, so ist nur die entsprechende Färbung der organischen Schicht zu sehen.

**Theorie:** Durch das Chlorwasser werden  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  zu  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  oxidiert. Diese lösen sich gut in der Schicht aus organischem Lösungsmittel unter einer charakteristischen Färbung. Zunächst entsteht und löst sich Iod, welches durch einen Überschuß an Chlorwasser zu  $\text{IO}_3^-$  überführt wird.

### 2.2 Carbonat $\text{CO}_3^{2-}$

**Durchführung:** Eine kleine Probe der Ursubstanz (eine abgestrichende Spatelspitze reicht aus) wird auf ein Uhrglas<sup>1</sup> gegeben. Darüber wird ein weiteres Uhrglas gehalten, an welchem sich ein Tropfen Bariumhydroxid  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  befindet<sup>2</sup> gehalten. Zur Ursubstanz wird etwas verd.  $\text{HCl}$  getropft und beobachtet, ob sich der Tropfen aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  trübt. Ist dies der Fall, so ist in der Ursubstanz Carbonat enthalten<sup>3</sup>.

**Theorie:** Durch die Zugabe von  $\text{HCl}$  zur Ursubstanz wird  $\text{CO}_2$  frei. Das Bariumhydroxid  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bildet mit  $\text{CO}_2$  wieder ein schwerlösliches Carbonat, das ausfällt und somit den Tropfen trübt.



$\diamond$  ist Platzhalter für ein Element in der Ursubstanz, das ein Carbonat bildet.

<sup>1</sup>Eine kleine Kristallisierschale ist oft geeigneter

<sup>2</sup>Ist kein  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vorhanden, so kann es durch Mischung von  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{NaOH}$  leicht erhalten werden.

<sup>3</sup>Es ist schnell zu erarbeiten, da auch das Luft  $\text{CO}_2$  ausreicht um den Tropfen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zu trüben.

*Niemals* darf die Probe auf Carbonat aus dem Sodauszug gemacht werden. Dieser wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellt und enthält mit 100%iger Sicherheit Carbonat.

## 2.3 Chlorid $\text{Cl}^-$

Der Nachweis des Chlorid-Ions kann auf zwei Methoden erfolgen. Einerseits gibt eine Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  auf Grund der Farbe den ersten Hinweis und andererseits andererseits kann mittels  $\text{KMnO}_4$  durch Reduktion von  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  eine klare Aussage über die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  gemacht werden.

### 2.3.1 Nachweis als $\text{AgCl}$ mit $\text{AgNO}_3$

**Durchführung:** Es wird aus der Ursubstanz ein Sodauszug hergestellt. Die Probe dieses Sodauszugs wird mit verd.  $\text{HNO}_3$  angesäuert und mit konz.  $\text{HNO}_3$  behandelt. Zu diesem angesäuerten Sodauszug wird  $\text{AgNO}_3$  gegeben, wodurch  $\text{Cl}^-$  als  $\text{AgCl}$  gefällt. Es fallen auch  $\text{Br}^-$  als  $\text{BrCl}$  und  $\text{I}^-$  als  $\text{ICl}$ . Ist der Niederschlag käsigt weiß, so ist  $\text{AgCl}$  vorhanden, es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass  $\text{Br}^-$  nicht vorhanden ist. Ist eine milchig gelbe Trübung sichtbar, so kann sich dies um  $\text{Br}^-$  und / oder  $\text{I}^-$  handeln. Diese Farbe überdeckt den  $\text{AgCl}$  Niederschlag, womit  $\text{Cl}^-$  dennoch anwesend sein kann.

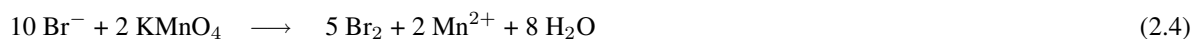
**Theorie:** Das Ansäuern ist nötig um das  $\text{CO}_3^{2-}$ , das sich noch im Sodauszug befindet, zu vertreiben, damit das Carbonat nicht seinerseits mit dem  $\text{Ag}^+$  des  $\text{AgNO}_3$  reagiert. Zum Ansäuern wird  $\text{HNO}_3$  verwendet, da als Fläüungsreagenz Silbernitrat verwendet wird.



### 2.3.2 Nachweis durch Reduktion von Störionen

**Theorie:** Ist bei der Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  ein gelblicher bis gelber Niederschlag entstanden, so sind vermutlich  $\text{Br}^-$  und / oder  $\text{I}^-$  vorhanden. Um gezielt auf  $\text{Cl}^-$  prüfen zu können, müssen diese beiden Ionen reduziert werden, bevor gefällt werden kann.

**Durchführung:** Der Sodauszug wird mit  $\text{KMnO}_4$  versetzt und anschließend wird  $\text{AgNO}_3$  zugegeben. Fällt ein weißer Niederschlag aus, so ist  $\text{Cl}^-$  vorhanden.



## 2.4 Nitrat $\text{NO}_3^-$

Der gängigste und „verlässlichste“ Nitratnachweis<sup>4</sup> ist die Ringprobe. Weitere Nachweise sind mittels Devarda-Legierung<sup>4</sup> und Lungereagenz<sup>5</sup> möglich.

### 2.4.1 Ringprobe

**Durchführung:** Eine Probe des Sodauszugs wird mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, mit  $\text{FeSO}_4$ -Lösung versetzt und mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterschichtet<sup>6</sup>. Ist an der Phasengrenze eine klare Braunfärbung zu erkennen, so ist  $\text{NO}_3^-$  vorhanden. Ist allerdings der Ring lila bis violett, so kann Nitrat anwesend sein, aber der Nachweis durch die Halogenide  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  gestört werden.

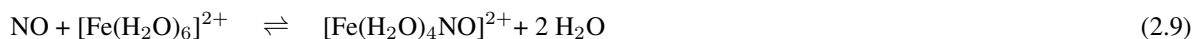
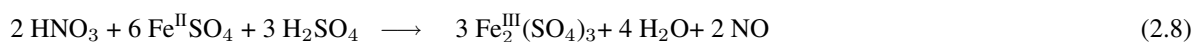
**Theorie:** Die konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  setzt aus Nitraten  $\text{HNO}_3$  frei (2.7). Das  $\text{FeSO}_4$  reduziert den Nitratstickstoff der Salpetersäure und es kommt zur Bildung von  $\text{NO}$  (2.8) und damit verbunden zur Oxidation von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Das nicht oxidierte  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bildet den Hexaaquaeisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (2.6). Das  $\text{NO}$  bildet mit dem  $\text{Fe}^{\text{II}}$  den

<sup>4</sup>Unter Devarda Legierung ist ein Gemisch bekannt, das aus etwa 50% Kupfer, 45% Aluminium und 5% Zinkstaub besteht.

<sup>5</sup>Lungesreagenz setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Zum einen aus Sulfanilsäure und zum anderen auf 1-Naphthylamin. Abbildungen sind im Gerdes auf S.205 zu sehen

<sup>6</sup>Das Ansäuern mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist nötig, damit beim Unterschichten der Probe mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diese nicht durch die schnelle Entwicklung von  $\text{CO}_2$  aus dem  $\text{CO}_3^{2-}$  nicht aus dem Reagenzglas spritzt.

Pentaaquanitrosyleisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NO}]^{2+}$ , wodurch ein brauner Ring sichtbar wird (2.9). Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  begünstigt die Bildung des Komplexes, da Sie das verdrängte  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex aufnehmen kann.



### 2.4.2 Nachweis mit Devarda Legierung

**Durchführung:** Etwa 1-2g dieser Legierung werden mit einer Spatelspitze Ursubstanz vermischt und anschließend mit einigen Tropfen (ca 5) NaOH versetzt. Ein Stück angefeuchtetes Indikatorpapier wird darübergehalten. Eine gleichmäßige Blaufärbung deutet auf die Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$ . Am einfachsten lässt sich dieser Nachweis auf einem Uhrglas durchführen. Das erste Uhrglas enthält die Analysesubstanz und an einem zweite Uhrglas wird der Streifen Indikatorpapier befestigt. Die beiden werden übereinander gehalten. tritt eine gleichmäßige blaufärbung des Streifens ein, so ist  $\text{NH}_3$  entstanden.

**Theorie:**  $\text{NO}_3^-$  wird von Metallen, die sich in Säure unter  $\text{H}_2$ -Bildung lösen, zu  $\text{NH}_3$  reduziert. Dieser Ammoniak steigt auf und wird mit dem pH-Papier nachgewiesen. Dieser Nachweis kann durch  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2^-$  gestört werden.

### 2.4.3 Nachweis mit Lunges Reagenz

**Durchführung:** Hierzu wird in einem Reagenzglas Lungesreagenz (1 und 2) vorgelegt und ein Filter mit Zn mittels einen Trichter auf das Reagenzglas gesetzt. Es wird der Sodaauszug mit verdünnter HAC versetzt in auf den Filter gegeben. Ist eine rote Färbung sichtbar, so ist dies der Nachweis für  $\text{NO}_3^-$ .

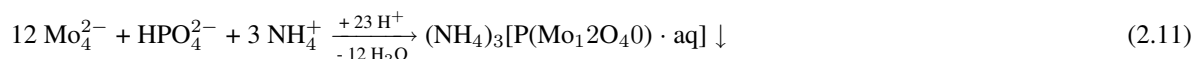
**Theorie:** Zn reduziert  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$ , welches durch die Protonen der HAC zu salpetriger Säure  $\text{HNO}_2$  reagieren.  $\text{HNO}_2$  wiederum reagiert mit primären, aromatischen Aminen, wie der Sulfanilsäure des Lunges-Reagenz, zu Diazoniumsalzen. Diese Diazoniumsalzen bilden in saurem Milieu mit Aminen, wie dem 1-Naphthalamin des Lunges-Reagenz, einen roten Azofarbstoff.



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

**Durchführung:** Der Nachweis erfolgt mit  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Die Analysesubstanz wird mit  $\text{HNO}_3$  versetzt bis keine braunen nitrosen Gase mehr ausdampfen. Zur 10 Tropfen salpetersaurer Lösung werden nunmehr 20 Tropfen Ammoniummolybdatlösung, 4 Tropfen konzentrierte  $\text{HNO}_3$  und 2 Tropfen  $\text{NH}_3$  versetzt. Fällt ein feinkristalliner, gelber Niederschlag aus, so ist  $\text{PO}_4^{3-}$  anwesend.<sup>7</sup>

**Theorie:**  $\text{PO}_4^{3-}$  bildet mit  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$  das gelbe Ammoniummolybdophosphat.



<sup>7</sup>Anmerkung: Die Tropfenangaben sind als  $\pi$  · Daumen anzusehen. Es bildet sich bei einem positiven Nachweis ein klar erkennbarer, stark gelber Niederschlag<sup>8</sup>. Der Vorteil dieses Nachweises ist, dass er aus der Ursubstanz durchführbar ist.

## 2.6 Sulfat $\text{SO}_4^{2-}$

**Durchführung:** Dieser Nachweis erfolgt aus dem Sodaaszug als  $\text{BaSO}_4$ . Das Bariumsulfat  $\text{BaSO}_4$  ist als feiner weißer Niederschlag zu erkennen. Dies kann einige Zeit dauern, wobei das Kratzen mit einem Glasstab am Reagenzglasrand den Kristallisationsvorgang beschleunigt.

**Theorie:** Das  $\text{SO}_4^{2-}$  fällt als  $\text{BaSO}_4$ :



## 2.7 Sulfid $\text{S}^{2-}$

**Durchführung:** Der Nachweis von  $\text{S}^{2-}$  erfolgt als  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas:

Ein Geruch nach „faulen Eiern“ bestätigt die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  und der Nachweis ist als  $\text{PbS}$  möglich. Hierzu wird die Analysesubstanz mit einigen Tropfen  $\text{HCl}$  in ein nicht zu hohes Becherglas gegeben. Dieses wird mit einem in  $\text{PbAc}$  (Bleiacetat) getränkten Filterpapier überdeckt. Färbt sich das Papier braun bis schwarz, so ist  $\text{PbS}$  entstanden, welches als Nachweis für die Anwesenheit von  $\text{S}^{2-}$ .

**Theorie:** Das aufsteigende  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas reagiert mit dem  $\text{Pb}$  des  $\text{PbAc}_2$  zu braunem  $\text{PbS}$ .



## **Kapitel 3**

# **Kationentrennungsgang**

Der Kationentrennungsgang dient zur Auftrennung einer Probe mit unbekannter Zusammensetzung. Hierbei werden nach und nach die Ionen getrennt erhalten und können gezielt nachgewiesen werden.

Bevor mit der Analyse begonnen werden kann, muss die Ursubstanz zunächst in Lösung gebracht werden. Hierzu werden folgende Lösungsmittel zunächst kalt, dann warm verwendet<sup>1</sup>:



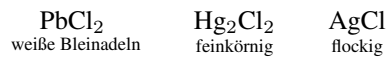
### 3.1 HCl-Gruppe

**Ionen der Gruppe:**  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$

**Fällung:** Das Fällungsreagenz ist HCl und die Ionen werden als schwerlösliche Chloride gefällt.

#### 3.1.1 Fällung der HCl-Gruppe

**Schritt 1** Zur gelösten Probe wird 2 molare HCl zugegeben und es fallen:



Der Niederschlag wird abgetrennt und bildet die HCl Gruppe.

**Schritt 2**  $\text{PbCl}_2$  geht in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{Pb}^{2+}$  in Lösung und kann nachgewiesen werden. Kann an dieser Stelle Pb nachgewiesen werden und ist auch ein Nachweis von Sulfat positiv, so ist neben den durch HCl gefällten Chloriden auch  $\text{PbSO}_4$  als Niederschlag vorhanden.

Pb

*In Lösung bleiben:*  $\text{AgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

**Schritt 3**  $\text{AgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  werden mit halbkonz.<sup>2</sup> behandelt. Dadurch geht  $\text{AgCl}$  als Diamminsilber(I)-Komplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  in Lösung und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  fällt als elementares Hg und  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  aus. Der Hg-Niederschlag kann abgetrennt und nachgewiesen werden. Gleiches gilt für den in Lösung befindlichen Silber-Komplex.

Ag, Hg

#### 3.1.2 Anmerkungen zur HCl-Gruppe

Die Kationen der HCl-Gruppe werden im sauren Milieu gefällt. Wurden sich den Nachweisen der Anionen  $\text{Cl}^-$  nachgewiesen, so sind in der Ursubstanz bereits schwerlösliche Chloride vorhanden. Diese können meist nur unter Verwendung eines Oxidationsmittels als Ionen in Lösung gebracht werden.

**Möglichkeit 1** Die Ursubstanz kann mit  $\text{HNO}_3$  gelöst werden. Der Nachteil hierbei ist, dass sich die Ionen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe leichter aus salzsaurem Milieu fällen lassen und die  $\text{HNO}_3$  daher erst vor dieser Fällung aus der Lösung vertrieben werden muss.

**Möglichkeit 2** Eine andere Möglichkeit wäre es zunächst mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu arbeiten. Diese Möglichkeit ist zu bevorzugen, da sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  leichter verkochen lässt.

### 3.2 $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe

Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe wird in zwei Untergruppen unterteilt: Die Arsengruppe und die Kupfergruppe.

**Ionen der Cu-Gruppe:**  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

**Ionen der As-Gruppe:**  $\text{As}^{3+/5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+/5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$

<sup>1</sup>Es ist sinnvoll zunächst das kalte Lösungsmittel auf eine Heizplatte zu stellen und längere Zeit 10-30 min bis zum Sieden erhitzen

<sup>2</sup>Halbkonzentriertes  $\text{NH}_3$  erhält man durch ein 1:1 Gemisch aus konz.  $\text{NH}_3$  und dest.  $\text{H}_2\text{O}$

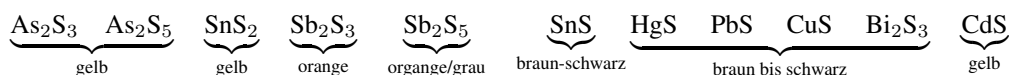
**Fällung:** Das Fällungsreagenz ist  $\text{H}_2\text{S}$  und die Ionen werden in stark saurem Milieu als schwerlösliche Sulfide gefällt.

### 3.2.1 Trennung der $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe in Kupfer- und Arsengruppe

Die überstehende Lösung aus der HCl-Gruppe wird, wenn dies nicht schon durch die Anionenanalyse erfolgt ist, auf Nitrate überprüft. Verläuft dieser Nachweis positiv, so sind die Nitrate abzurauchen

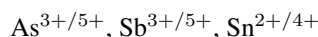
**Schritt 1** Der pH der Lösung aus der HCl-Gruppe wird (z.B. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  oder Ammoniakwasser  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf pH 2 eingestellt. Dies ist nötig, damit nicht an dieser Stelle schon die Kationen der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe als schwerlösliche Sulfide fallen.

**Schritt 2** Es wird das Fällungsreagenz  $\text{H}_2\text{S}$  zu der Lösung zugegeben, wodurch alle Ionen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe als schwerlösliche Sulfide ausgefällt werden. Es fallen nacheinander:



**Schritt 3** Wenn keine Sulfide mehr fallen erhöht man den pH *vorsichtig* auf pH 3-4<sup>3</sup> und fällt somit am Ende noch Cadmium als CdS. Dieser Niederschlag wird abgetrennt, mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser gewaschen und weiter bearbeitet. Die überstehende Lösung wird für die  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe zur Seite gestellt.

**Schritt 4** Nunmehr wird in As- und Cu-Gruppe getrennt. Der Filtrückstand wird mit (heißer)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung versetzt, wodurch sich die Ionen der Arsen-Gruppe:



gelöst werden. Der feste Rückstand bildet die Kupfer-Gruppe.

Die Elemente der Arsengruppe, mit Ausnahme von Sn, bilden bei Zugabe der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung Thiosalze (Thioanionen), die in Lösung gehen. Hierbei erfolgt zudem eine Oxidation, die formal durch den  $\text{S}^0$  verursacht wird:



Diese Oxidation ist nötig, um  $\text{Sn}^{2+}$  zu  $\text{Sn}^{4+}$  zu überführen, welches damit ebenfalls in der Lage ist ein Thiosalz zu bilden und in Lösung zu gehen.

Nachdem nunmehr die  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe in ihre Untergruppen aufgeteilt wurde, werden diese weiter bearbeitet.

### 3.2.2 Die Arsengruppe

**Schritt 1** In der flüssigen Phase, die nach der Behandlung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  erhalten wurde, sind die Elemente der As-Gruppe. Die Lösung wird solange mit 2molarer HCl versetzt bis der pH im sauren Bereich ist. Es sollte kurz im Wasserbad erwärmt werden. Die Ionen der As-Gruppe fallen durch diese Behandlung als Sulfide aus, da die Thiosalze, die durch die Ammoniumsulfid-Lösung  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  entstanden sind, nur bei hoher  $\text{S}^{2-}$ -Konzentration beständig sind.

Ist der Niederschlag, der entsteht, rein weiß, so sind (vermutlich) keine Kationen dieser Gruppe vorhanden.

**Schritt 2 Komplexierung von  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  und  $\text{SnS}_2$ :** Durch Zugabe von ca 10 Tropfen (halb) konzentrierter HCl gehen Sb und Sn als  $[\text{SbCl}_6]^-$  und  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  in Lösung und als Rückstand verbleibt  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

- Der Rückstand wird mit ca 2 Tropfen konz. HCl und 10 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Dann wird mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Verhältnis 1:1) gelöst. Es entsteht  $\text{AsO}_4^{3-}$ , welches als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  nachgewiesen wird.
- Die beiden Chloro-Komplexe werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, einem Fe-Nagel *vorsichtig* versetzt und im Wasserbad erwärmt. Dadurch bildet sich elementares Sb (schwarz) und  $\text{Sn}^{2+}$ . Das Antimon Sb lässt sich mittels waschen in konz. HCl und wenig  $\text{HNO}_3$  lösen und wird dabei farblos.

<sup>3</sup>keinesfalls höher, da die Gefahr besteht, dass die Ionen der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe ausfallen



### 3.2.3 Die Kupfergruppe

- Schritt 1** Der feste Rückstand wird gewaschen und mit  $\text{HNO}_3$  (4 molar oder Mischung „1 Teil konz.  $\text{HNO}_3$  2 Teile  $\text{H}_2\text{O}$ “) behandelt  $\rightarrow$  Alle Kationen der Cu-Gruppe sind nun wieder in Lösung<sup>4</sup>.  
*Nunmehr unlösliche Rückstände sind Schwefel (weiß bis gelb) oder  $\text{HgS}$  (schwarz)*
- Schritt 2 Pb als  $\text{PbSO}_4$  ausfällen:** In einer Porzellanschale wird mit 2-3 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis Nebel aufsteigt. Nach Erkalten wird etwa das gleiche Volumen an verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben und ca 5-10 Minuten abgewartet. Der feste Rückstand ( $\text{PbSO}_4$ ) wird abgetrennt und sollte mit ammoniakalischer Tatratlösung lösbar und mit  $\text{PbCrO}_4$  nachweisbar sein.  
*In Lösung bleiben:*  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$ .
- Schritt 3 Fällen von  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ :** Die Lösung wird mit  $\text{NH}_3$  versetzt (Gefahr des Spritzens), wodurch  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ausfällt und Cu als  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (blau) und Cd als  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (farblos) in Lösung gehen.
- Schritt 4 Maskieren von Cu und Ausfällen von Cd als CdS:** Es wird nun der Cu-Komplex mit 1 molarer  $\text{KCN}$ <sup>5</sup> maskiert<sup>6</sup> versetzt. Mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser kann CdS (gelb) ausgefällt werden.

### 3.2.4 Welche Bedeutung hat der pH-Wert für die Fällung

Zur Erinnerung: Konzentrationen werden in [eckigen Klammern] angegeben.

$\text{H}_2\text{S}$  ist eine schwache 2-protonige Säure, die demnach auch zwei Dissoziationskonstanten hat<sup>7</sup>. Die Gesamtdissoziationskonstante ergibt sich aus dem Produkt aus  $K_1$  und  $K_2$ .



Es ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 \cdot K_2 = K_{\text{gesamt}} = 10^{-20} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{HS}^-] [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}] [\text{HS}^-]} \quad (3.3)$$

oder umgeformt:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot K}{[\text{H}^+]^2} \quad (3.4)$$

In Worten ausgedrückt: *Je höher der pH-Wert, desto höher ist die  $[\text{S}^{2-}]$ .*

Das bedeutet, dass bei einem niedrigen pH-Wert (ca ph 1-2) nur die schwerlöslichen Sulfide der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe fallen können.

## 3.3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

**Ionen der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$

**Ionen der Urotropin-Gruppe:**  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

**Fällung:** Die Kationen werden als Sulfide und Hydroxide gefällt. Früher wurden beide Gruppen getrennt behandelt, woher auch der Name Urotropin-Gruppe rührt. Im Praktikum an der Universität Mainz hingegen werden beide Gruppen gemeinsam gefällt.

<sup>4</sup>Hier findet die Regel „Die stärkere Säure, verdrängt die schwächere aus ihrem Salz.“ Es wird „ $\text{H}_2\text{S}$ “ bzw.  $\text{S}^{2-}$  bei der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  frei

<sup>5</sup>Durch Zugabe von 1M  $\text{KCN}$ -Lsg bilden sich  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  (farblos) und  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

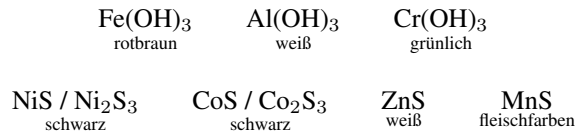
<sup>6</sup>d.h. der blaue Komplex wird in einen farblosen überführt

<sup>7</sup> $K_1 = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  und  $K_2 = 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ .

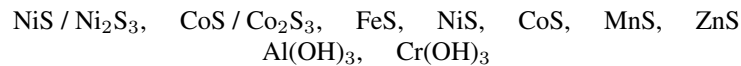
### 3.3.1 Aufbereitung der Lösung aus der H<sub>2</sub>S-Gruppe

Die Lösung aus der H<sub>2</sub>S-Gruppe wird, wenn dies nicht bereits bei der Anionenanalyse geschehen ist, auf Phosphate überprüft. Sind diese Vorhanden, werden Sie entfernt, da Sie im ammoniakalischen Bereich mit Ionen der Erdalkalimetalle unter Bildung von schwerlöslichen Phosphaten reagieren.

**Schritt 1** Der pH-Wert wird auf pH 5-7 eingestellt, damit eine ausreichend hohe S<sup>2-</sup>-Konzentration bei der Fällung vorhanden ist (siehe auch S.17 Abschnitt 3.2.4). Dies erfolgt mit Ammoniakwasser NH<sub>4</sub>OH und / oder Ammoniumcarbonat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Letzteres hat den Vorteil, dass sich ein Puffer bildet und somit der pH-Wert während der Fällung annähernd konstant bleibt. Der pH-Wert muss sich im Bereich pH 5-7 bewegen, damit die Ionen der „Urotropin-Gruppe“ in ausreichendem Maße fallen. Markante Farben hierbei sind:



**Schritt 2** Sobald der pH-Wert eingestellt ist, wird das Fällungsreagenz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S zugegeben, wodurch die Kationen der Gruppe als Sulfide und Hydroxide fallen:



Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung für die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gruppe beiseite gestellt.

**Schritt 3** Durch Zugabe von 2 molarer HCl gehen alle Sulfide und Hydroxide bis auf die Sulfide von Ni und Co in Lösung.

**Schritt 4** Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und in Essigsäure HAc und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelöst. Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> werden nebeneinander nachgewiesen.

### 3.3.2 Bearbeitung der Lösung aus Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>

**Schritt 1** Die überstehende Lösung, die die Ionen Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> enthält, wird dem alkalischen Sturz unterworfen:

**Alkalischer Sturz:**

1. Es wird eine Lösung angesetzt: einige KOH-Plättchen + H<sub>2</sub>O + einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
2. In einer Porzellanschale bis zum Sieden erhitzen.
3. In die angesetzte Lösung wird die Lösung unter Rühren gegeben.

Durch den alkalischen Sturz fällt Fe<sup>2+</sup> als Fe(OH)<sub>3</sub> und Mn<sup>2+</sup> als MnO(OH)<sub>2</sub>. Gelöst bleiben die anderen Ionen als Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> und CrO<sub>4</sub>.

**Schritt 2** **Behandlung von Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> und CrO<sub>4</sub>**

Die überstehende Lösung, die Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> und CrO<sub>4</sub> enthält, wird vom festen Rückstand abgetrennt und mit einem Gemisch aus NH<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)Cl versetzt. Dadurch fällt Al(OH)<sub>3</sub> aus, CrO<sub>4</sub> bleibt unverändert und Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> bildet den Tetrammoniumzink(II)-Komplex [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Die Ionen können an dieser Stelle nach gängigen Verfahren nachgewiesen werden. Zn, Cr, Al

**Schritt 3** **Behandlung von Fe(OH)<sub>3</sub> und MnO(OH)<sub>2</sub>** Der abgetrennte Niederschlag enthält Fe(OH)<sub>3</sub> und MnO(OH)<sub>2</sub>. Diese werden mit konzentrierter HCl als Fe<sup>3+</sup> und Mn<sup>2+</sup> in Lösung gebracht und durch gängige Verfahren nachgewiesen. Fe, Mn

### 3.4 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

---

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

**Fällung:** Die Kationen werden als Carbonate im ammoniakalischen Milieu gefällt.

---

**Schritt 1** Zunächst wird das sich in der überstehenden Lösung aus der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe befindliche  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser verkocht und anschließend mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällt. Dadurch fallen  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ .

**Schritt 2** Der Niederschlag wird abgetrennt und die überstehende Lösung für die lösliche Gruppe beiseite gestellt. Mit Essigsäure  $\text{HAc}$  werden die Carbonate wieder als Ionen in Lösung gebracht und nach gängigen Verfahren nachgewiesen. Ca, Sr, Ba

### 3.5 Die lösliche Gruppe

---

**Ionen der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe**  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$

**Fällung:** Da es sich hierbei um die lösliche Gruppe handelt, sind die Kationen durch Fällung nicht trennbar.

---

Aus der überstehenden Lösung der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe wird das noch enthaltene  $\text{CO}_3$  verkocht. Die Ionen sind nun in Lösung und können nach gängigen Verfahren nachgewiesen werden. Eine weitere Auftrennung findet nicht statt.

# Kapitel 4

## Aufschlussverfahren

Ein Aufschlussverfahren dient dazu schwerlösliche Rückstände in ihre Ionen aufzuschließen und damit in Lösung zu bringen. Bekannte Aufschlußverfahren sind der Soda/Pottasche-Aufschluss, der saure Aufschluß und der Freiburger-Aufschluss. Zudem werden im Zusammenhang mit den Aufschlussverfahren noch der Sodaauszug und der alkalische Auszug behandelt.

### 4.1 Auszüge

#### 4.1.1 Alkalischer Auszug

Der alkalische Auszug dient zur Überführung der Salze der Elemente Pb, Sn, Al und Zn in lösliche Hydroxokomplexe. Dies ist hilfreich bei Elementen, die nicht quantitativ ausfallen wollen. Zunächst bilden sich die Hydroxide der genannten Elemente, die mittels weiterer Lauge in die löslichen Komplexe überführt werden können. Mittels Säure lässt sich der Vorgang umkehren.

#### Durchführung

- Schritt 1** Die Ursubstanz wird mit konz. Lauge erwärmt und die nicht löslichen Rückstände entfernt.
- Schritt 2** Der Auszug wird vorsichtig angesäuert und  $\text{Pb}^{2+}$  nachgewiesen.
- Schritt 3** Die Lösung wird nachfolgendem dem regulären Trennungsgang unterworfen.

#### Anmerkungen und Hinweise

- Der Vorteil des Alkalischer Auszug ist, dass auch schwer nachweisbare Elemente wie Pb, Al oder Zn direkt aus dem Alkalischer Auszug bestimmt werden können.

#### 4.1.2 Sodaauszug

Der Sodaauszug dient dazu alle gebunden Anionen freizusetzen, indem deren Kationen in Carbonate überführt werden. Die Überführung der Kationen in Carbonate ist wichtig, da viele Kationen Anionenachweise stören. So ist der Nachweis von  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{AgNO}_3$  als  $\text{AgCl}$  bei Anwesenheit von  $\text{Ag}^+$  nicht sicher möglich. Das zugegebene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  liefert Carbonat-, Hydrogencarbonat- und Hydroxidionen, mit denen fast alle Kationen gefällt werden. Es wird ein großer Überschuss an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwendet, da auf diesem Wege auch schwerlösliche Verbindungen überführt werden können. Das Prinzip von *le Chatelier*<sup>1</sup> ist der theoretische Hintergrund hierfür.

#### Durchführung

- Schritt 1** Die Ursubstanz wird mit der 3-5fachen Menge an Soda versetzt und mit ca 15-20ml  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeschlämmt.

---

<sup>1</sup>Auch als Prinzip des kleinsten zwangs bekannt. Ein System versucht immer einem äußeren zwang auszuweichen. Ein Überschuss von Carbonat (Zwang) führt zur Bildung von Carbonaten und somit zur Verringerung des Überschusses. Die Reaktion wird demnach auf die produktseite verschoben.

- Schritt 2** Der Sodauszug muss nun ca 15-20 Minuten gekocht werden. Empfohlen wird eine Porzellanschale. Sollte ein Becherglas verwendet werden, so ist ein 50ml Becherglas geeignet. Auf Grund der Gefahr von Siedeverzügen<sup>2</sup> sollte ein Glasstab in die Substanz gestellt werden, mit dem auch ab und an umzurühren ist. Da in einem Sodauszug naturgemäß viel Carbonta befindet, wird der Sodauszug beim kochen am Anfang stark „blubbern“.
- Schritt 3** Sollte der Sodauszug etwa 15-20min erhitzt worden sein, wird er abgekühlt<sup>3</sup> und eventuelle Rückstände abgefiltert.

### Anmerkungen und Hinweise

- Der Ansatz des Sodauszug muss nicht 50% der Ursubstanz umfassen. Es reichen 3  $\mu$ -Spatel aus um eine ausreichende Menge an Sodauszug zu erhalten. In diesem Fall ist noch genug Ursubstanz übrig um eventuell noch Nachweise anzufertigen, die nicht funktioniert haben.
- Der Sodauszug wird vor seiner Verwendung angesäuert um das noch vorhandene Carbonat zu vertreiben. Hierbei wird die Säure verwendet, die auch im Anionennachweis ihr Anwendung findet. Generell ist eine verdünnte Säure vorzuziehen, da durch das entstehende  $\text{CO}_2$  der Sodauszug leicht überläuft.  
**Achtung: Niemals den gesamten Sodauszug am Anfang mit HCl ansäuern. Dies macht den  $\text{Cl}^-$  Nachweis unmöglich, da dieser in diesem Fall naturgemäß immer positiv wäre**
- Aus dem Sodauszug wird kein Carbonat mehr nachgewiesen. Dieser Nachweis verläuft immer positiv, da ein Sodauszug mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellt wird.

## 4.2 Aufschlüsse

### 4.2.1 Soda/Pottasche-Aufschluss

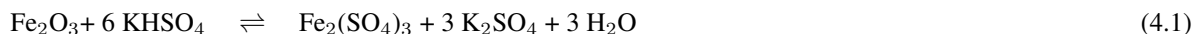
Dieser Aufschluss dient zum aufschließen von schwerlöslichen Sulfaten, hochglühenden Oxiden, Sulicaten und Silberhalogeniden. Hierbei dient der große Überschuss an Soda/Pottasche zum einen zur Schmelzpunktserniedrigung (eutektisches Gemisch) und zum anderen zur Verschiebung der Reaktion auf die Seite der Produkte (Prinzip von le Chatelier)

#### Durchführung

Eine Probe der Ursubstanz wird mit der 5-6fachen Menge aus einem gemörserten 1:1 Soda/Pottasche-Gemisch<sup>4</sup> versetzt und auf einer Magnesiarienne in einem Bunsenbrenner geschmolzen. Der klare Schmelzfluss wird mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung oder dest.  $\text{H}_2\text{O}$  abgespült.

### 4.2.2 Saurer Aufschluss

Der saure Aufschluss dient zum aufschließen von basischen oder amphotheren Oxiden wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Hierbei werden die schwerlöslichen Oxide und lösliche Sulfate überführt. Als Aufschlussmittel dient  $\text{KHSO}_4$ , welches in etwa der 6fachen Menge zugegeben wird:



Dabei reagiert  $\text{KHSO}_4$  bei etwa  $250^\circ\text{C}$  zunächst zu Kaliumdisulfat („Pyrosulfat“)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  und bei zu hohen Temperaturen weiter zu Kaliumsulfat und  $\text{SO}_3$ .



<sup>2</sup>Die Substanz beginnt, auch wenn sie schon von der Wärmequelle entfernt wurde, zu sieden, da das Glas noch weiterhin Wärme abgibt. Dadurch kann es zum Überschäumen oder sogar Herausspritzen der Substanz kommen

<sup>3</sup>Empfehlung des Autors

<sup>4</sup>Soda =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Pottasche =  $\text{KCO}_3$

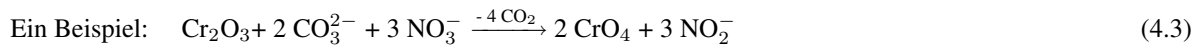
**Durchführung**

Es wird zu der aufzuschließenden Substanz ca die 6fache Menge an  $\text{KHSO}_4$  gegeben, verrieben und bei möglichst niedriger Temperatur in einem Tiegel geschmolzen bis ein klarer Schmelzfluss entsteht. Der Schmelzkuchen wird nach dem Erkalten mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wird in der Schmelze zu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und kann mittels  $\text{NaOH}$  in  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  überführt und durch Säure als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wieder gefällt werden.

**4.2.3 Oxidationsschmelze**

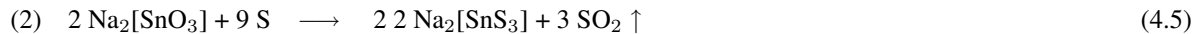
Die Oxidationsschmelze dient dem Aufschluss von schwerlöslichen, oxidierbaren Verbindungen, wie z.B.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Hierzu wird eine  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaNO}_3$ -Schmelze verwendet, in welcher das  $\text{NO}_3^-$  als Oxidationsmittel und  $\text{CO}_3^{2-}$  als Oxidation-Donor wirken. Es handelt sich also um Redoxreaktionen.

**Durchführung**

Die zu untersuchende Substanz wird fein gemörsert und mit 3 Teilen  $\text{KNO}_3$  und 2 Teilen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geschmolzen, der abgekühlte Schmelzkuchen in Wasser gelöst und der noch unlösliche Rückstand abgetrennt. Aus der Flüssigkeit erfolgen die Nachweise.

**4.3 Freiburger Aufschluss**

Der Freiburger Aufschluss dient zur Überführung von schwerlöslichen As-, Sb- und Sn-Verbindungen in ihre löslichen Thiosalze. Ein Beispiel:




---

Eine Übersicht über schwerlösliche Verbindungen ist in „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes auf Seite 237f. zu finden.

---

# Anhang A

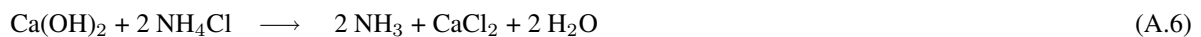
## Anhang: Herstellungsverfahren

### A.1 Solvay Verfahren

Soda wird über das Solvay - Verfahren gewonnen:



Durch das Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine gesättigte  $\text{NaCl} / \text{NH}_3$  Lösung bildet sich Ammoniumcarbonat  $\text{HCO}_3^-$ , welches bei Abkühlung als schlecht lösliches Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$  ausfällt. Dieses wird unter Zufuhr von Wärme zu Natriumcarbonat (Soda) abgebaut.  $\text{CO}_2$  steht wieder für den Prozess zur Verfügung, aber  $\text{NH}_3$  muss zunächst noch wieder gewonnen werden.



Es wird aus dem  $\text{CaCO}_3$  zunächst  $\text{CaO}$  hergestellt, welches wiederum zu Brandkalk  $\text{Ca(OH)}_2$  verarbeitet werden kann. Mit dem Brandkalk kann nun das Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$  zersetzt werden. Der Ammoniak  $\text{NH}_3$  wird wieder in den Kreislauf gebracht. Die Brutto-Reaktion des Ammoniak - Soda - Verfahrens (Solvay Verfahren) lautet demnach:



Das neben dem Soda entstehende  $\text{CaCl}_2$  ist ein gutes Trockenmittel.

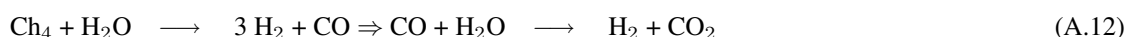
### A.2 Haber-Bosch Verfahren

Das Haber-Bosch verfahren dient zur Synthese von Ammoniak  $\text{NH}_3$ . Die Ausgangsstoffe werden unter anderem auf folgenden Wegen gewonnen.

- Stickstoff  $\text{N}_2$



- Wasserstoff  $H_2$ .



Die eigentliche Synthese erfolgt bei einem Druck von etwa 200 bar und  $500^\circ C$ .



Es sind als Katalysatoren Fe,  $Al_2O_3$  und  $K_2O$  nötig. Das Eisen dient als Reaktionsoberfläche, an die sich der Stickstoff bindet.  $Al_2O_3$  dient der Strukturstabilität und ist mit  $K_2O$ , welches die  $e^-$ -Konzentration erhöht, ein Promotor.

Die Reaktion läuft wie folgt ab:

1. Der Stickstoff  $N_2$  bindet sich zunächst mit einer, dann mit beiden freien Elektronenpaaren an das Fe.
2. Der Wasserstoff  $H_2$  greift die Doppelbindung an, löst diese auf und bindet sich an den Stickstoff.
3. Weiterer  $H_2$  löst die Einfachbindung zwischen den Stickstoffatomen auf und bindet sich an die einzelnen Stickstoffatome.
4. Schließlich bindet sich noch je ein H-Atom an den Stickstoff, welcher als  $NH_3$  sich von der Fe-Oberfläche löst.

### A.3 Ostwald-Verfahren

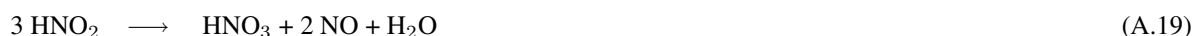
Das Ostwald-Verfahren dient zur Synthese von  $HNO_3$ . Hierbei lautet die Synthesegleichung:



Als Katalysator wird ein Pt/Rh-Netz verwendet, da bei zu hoher Temperatur sich Stickstoffmonoxid wieder in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt.



Der Syntheseweg sieht wie folgt aus:



### A.4 Darstellung von $H_2SO_4$

Die heute gängigste Methode zur großtechnischen Gewinnung von  $H_2SO_4$  ist das *Kontakt Verfahren*. Als Edukt wird hierbei  $SO_3$  verwendet, das auf folgenden Wegen gewonnen wird:

- Verbrennung von elementarem Schwefel
- Rösten von  $FeS_2$  oder anderen sulfidischen Erzen
- Zersetzung von Gips



Das gewonnene  $\text{SO}_2$  wird durch Elektrofiltration von Fremdkörpern gesäubert und wird in Zusammenhang mit  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  als „Röstgas“ bezeichnet. Der nächste Schritt ist die Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ . Da die Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{O}_2$  bei Standardbedingungen nicht abläuft, wird bei hohen Temperaturen gearbeitet. Die Reaktion von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  ist exotherm, was bedeutet, dass die Reaktion bei hohen Temperaturen auf der Seite des  $\text{SO}_2$  liegt. Aus diesem Grund wird ein Vanadiumoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Katalysator.

