
AC1 Praktikum

Qualitativer Praktikumsteil

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

Vorwort

Diese Zusammenstellung richtet sich an die Teilnehmer des AC1 Praktikums an der Johannes - Gutenberg - Universität in Mainz. Hierbei wurde das von Frau Irene Bonn gehaltene Seminar zusammengefasst. Da das Seminar bedingt durch die knappe zeitliche Bemessung nicht zu sehr in die Tiefe gehen konnte, habe ich in diesem Dokument die Themen „Anionennachweise“ und „Kationentrennungsgang“ durch Informationen aus „Qualitative Anorganische Analyse“ von Eberhard Gerdes (kurz: der „Gerdes“) ergänzt (siehe Literaturverzeichnis für weitere Informationen). Auch wurden Sicherheitshinweise, Vorproben und Auftrennungsverfahren mit Hilfe des „Gerdes“ und des von Christian Lehmann verfassten Dokuments „Praktikum Kolloquiumscript 2&3“ (siehe Literaturverzeichnis) zusammengestellt. Wer auf der Suche nach Nachweisen für die einzelnen Ionen ist, der wird in diesem Dokument nicht fündig werden. Die Nachweise sind zu zahlreich und gehen damit über die Zielsetzung dieser Zusammenstellung hinaus.

In den ersten Versionen des Dokuments sind noch nicht alle geplanten Abschnitte enthalten, da ich versuche die bereits erstellten Teile schnell der Allgemeinheit zur Verfügung zu stellen. Wie immer würde ich mich über Kritik, Anregungen und Hinweise auf Fehler freuen. Wie immer übernehme ich keine Garantie dafür, dass die Informationen in diesem Dokument korrekt sind.

Dieses Dokument wurde mit $\LaTeX 2_{\epsilon}$ (Mik \TeX) unter Verwendung des \TeX nicCenter erstellt.

Die vorliegende Version 1.0 wurde nur teilweise auf Rechtschreib-, Grammatik-, und Tippfehler überprüft.

Werner Schwalbach
am 27. März 2005

Über den Aufbau

Bei der Erstellung dieses Dokuments habe ich mich bemüht, wo immer möglich, eine Schritt für Schritt Anleitung zu erstellen. Vorsichtsmaßnahmen, Hinweise und Anmerkungen wurden hier bei in einer **fetten serifenlosen** Schriftart erstellt. Die Farben von Verbindungen sind durch zentrierte Textstellen hervorgehoben. Stellen an denen Informationen aus dem Gerdes entnommen wurde, werden zusätzlich am Rand mit Gerdes gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht beginnt im Abschnitt „Kationentrennungsgang - Theorie“ jede Trennungsgang-Gruppe mit einer neuen Seite.

Über den Inhalt

Sektion 1 Vorproben:

in Arbeit. Quelle: „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes

Sektion 2 Aufschlussverfahren:

in Arbeit. Quelle: „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes

Sektion 3 Anionen Nachweise:

Basierend auf dem Seminar von Frau Irene Bonn wurden hier die Nachweise für die Anionen aufgeführt und mit Informationen aus „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes ergänzt.

Sektion 4 Kationentrennungsgang - Theorie: *in Arbeit*

Die HCl- und H₂S-Gruppe sind vollständig aufgeführt. Hierbei wurden die Hintergründe der ablaufenden Reaktionen mit Hilfe von „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes herausgearbeitet. Die Grundlage lieferte das Seminar.

Sektion 5 Kationentrennungsgang - Praxis: *in Arbeit*

Eine kleinschrittige Anleitung, wie bei einer Vollanalyse die Ursubstanz aufzutrennen ist. Hierbei werden besondere Gefahren erneut erwähnt. Für genauere Hintergründe ist der Theorie-Teil heranzuziehen.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	2
1 Sicherheitshinweise	4
1.1 Allgemeines Verhalten	4
1.2 Chemikalien und Entsorgung	4
2 Nachweise der Anionen	5
2.1 Carbonat CO_3^{2-} Nachweis	5
2.2 Sulfid S^{2-} Nachweis	5
2.3 Sulfat SO_4^{2-} Nachweis	5
2.4 Nitrat NO_3^- Nachweis	6
2.5 Phosphat PO_4^{3-} Nachweis	6
2.6 Nachweis der Halogenide: I^- , Br^- , I^-	6
3 Kationentrennungsgang - Theorie	8
3.1 Probenvorbereitung	8
3.2 Die Gruppen des Trennungsgangs	8
3.3 Die HCl - Gruppe	9
3.3.1 Gruppentrennung	9
3.3.2 Vollanalyse	9
3.4 Die H_2S -Gruppe	11
3.4.1 Trennen von Cu- und As-Gruppe	11
3.4.2 Cu-Gruppe	11
3.4.3 As-Gruppe	12
4 Kationentrennungsgang - Praxis	13
4.1 HCl-Gruppe	13
4.2 H_2S -Gruppe	13
4.2.1 Cu-Gruppe	13
4.2.2 As-Gruppe	13
A Literaturverzeichnis	14

1 Sicherheitshinweise

Dieser Abschnitt erläutert in knapper Form einige Vorsichtsmaßnahmen, die sinnvoll und nötig erscheinen.

1.1 Allgemeines Verhalten

- Merksregel: *Man selbst kann gewissenhaft arbeiten, aber wenn der Nachbar dies nicht ebenfalls beherzigt, ist der Arbeitsplatz nicht sicher.*
- Die Schutzkleidung ist immer zu tragen, wenn im Labor gearbeitet wird. Die Schutzbrille sollte hierbei bei Brillenträgern auch an den Seiten einen Spritzschutz gewährleisten.
- Beim Arbeiten mit konzentrierter Säure bieten normale Einmalhandschuhe wenigstens einen kurzfristigen Schutz. Gelangt dennoch Säure, insbesondere H_2SO_4 auf die Hand, so sollte die zuerst rasch mit einem Tuch entfernt werden. H_2SO_4 reagiert bei Kontakt mit Wasser stark exotherm, wodurch es neben der eigentlich Verätzung noch zu Verbrennungen kommen kann.
- Werden Chemikalienflaschen transportiert, so sind diese am Hals und am Boden festzuhalten, damit ein Herunterfallen ausgeschlossen ist. Größere Gefäße sollten in einem Eimer oder einer Wanne transportiert werden, um den Schaden beim Zerschlagen zu minimieren.

1.2 Chemikalien und Entsorgung

- Eine gute Merksregel ist: *Jede unbekannte Substanz ist potentiell hoch giftig, krebserregend und gesundheitsschädlich und sollte daher mit Vorsicht behandelt werden.*
 - Einer unbekanntes Probesubstanz können bei Behandlung mit anderen Chemikalien (z.B. oxidierenden Säuren) giftige Gase entweichen. Aus diesem Grund sollte generell unter dem Abzug gearbeitet werden.
 - Lösung, die Cyanide CN^- enthalten dürfen nicht angesäuert werden, da sich hochgiftige Blausäure HCN bilden kann. Cyanide sollten separat in einem Gefäß gesammelt werden. Blausäure ist an dem Geruch nach Bittermandeln zu erkennen, wobei etwa 50% aller Menschen genetisch bedingt nicht in der Lage sind diesen Geruch wahrzunehmen.
 - Ammoniakalische Abfälle, die Silber enthalten sind anzusäuern, da ansonsten explosives Knallsilber Ag_3N entstehen kann.
 - In die Schwermetallbehälter dürfen niemals reduzierende Substanzen, wie Zinkgranalien oder Zinkstaub, gelangen, da es ansonsten zur Entwicklung von Arsenwasserstoff AsH_3 oder Antimonwasserstoff SbH_3 kommen kann.
-

2 Nachweise der Anionen

2.1 Carbonat CO_3^{2-} Nachweis

Der Nachweis von Carbonat erfolgt über die Verbindung BaCO_3 . Hierzu stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Allgemein gilt:



1. Der Nachweis erfolgt durch das Einleiten von CO_2 in Ba(OH)_2
Hierzu wird in ein Uhrglas etwas Analysesubstanz gegeben und mit ein bis zwei Tropfen HCl versetzt. Ein anderes Uhrglas, auf welchem sich ein Tropfen Ba(OH)_2 befindet, wird darüber gehalten. Trübt sich der Tropfen, so konnte CO_2 und indirekt dadurch auch CO_3^{2-} nachgewiesen werden. Eine andere Methode ist es, das entstehende CO_2 in ein Gärröhrchen, in welchem sich Ba(OH)_2 befindet zu leiten.
2. Für leichtlösliche Carbonate ergibt sich noch eine andere Möglichkeit:
Die AS wird mit einigen Tropfen HCl oder HAc versetzt und ein weiteres Uhrglas wird darübergerlegt. Ist eine Gasblase, die sich ausbreitet sichtbar, so ist dies das CO_2 . Auch hier wird dadurch das CO_3^{2-} indirekt nachgewiesen.

2.2 Sulfid S^{2-} Nachweis

1. Der Nachweis von S^{2-} erfolgt als H_2S -Gas:



Ein Geruch nach „faulen Eiern“ bestätigt die Anwesenheit von H_2S .

Achtung: chemisches Riechen. H_2S ist toxisch! Es wird daher auch vom Autor empfohlen auf einen anderen Nachweis zurückzugreifen.

2. Neben der Geruchsprobe ist noch der Nachweis als PbS möglich. Hierzu wird die Analysesubstanz mit einigen Tropfen HCl in ein nicht zu hohes Becherglas gegeben. Dieses wird mit einem in PbAc (Bleiacetat) getränkten Filterpapier überdeckt. Färbt sich das Papier schwarz, so ist PbS entstanden, welches als Nachweis für die Anwesenheit von S^{2-} dient.



Achtung: Das Filterpapier mit einer Tiegelfange festhalten. PbAc zieht in die Poren der Haut ein!

Achtung: Bedingt durch die hohe Giftigkeit von H_2S ist dieser Nachweis unter dem Abzug durchzuführen.

2.3 Sulfat SO_4^{2-} Nachweis

1. Dieser Nachweis erfolgt aus dem Sodaazug als BaSO_4 . Die Durchführung eines Sodaauszugs wird im Abschnitt „Aufschlussverfahren“ (S. SEITE) beschrieben.



Das Bariumsulfat 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.

Achtung: Die BaCl_2 -Lösung sollte frisch sein.

2. Eine Alternative wäre der Nachweis durch Spektroskopie. In diesem Fall ist der Sodaauszug mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ herzustellen. Der Nachteil hierbei ist, dass der Sodaauszug im weiteren Verlauf nicht mehr einsetzbar ist.

2.4 Nitrat NO_3^- Nachweis

Der Nachweis von NO_3^- ist über mehrere Wege möglich:

1. Reduktion des Sodauszug mit Devarda Legierung
Unter Devarda Legierung ist ein Gemisch bekannt, das aus etwa 50% Kupfer, 45% Aluminium und 5% Zinkstaub besteht. 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 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.
2. mit Lungesreagenz:
Hierzu wird in einem Reagenzglas Lungesreagenz vorgelegt und ein Filter mit Zn mittels einen Trichter auf das Reagenzglas gesetzt. Es wird der Sodauszug mit verdünnter HAc versetzt in auf den Filter gegeben. Ist eine rote Färbung sichtbar, so ist dies der Nachweis für NO_3^- .
Achtung: Dieser Nachweis ist nur bei Abwesenheit von Nitrit problemlos möglich.
3. mittels Ringprobe:
Der Sodauszug wird vorsichtig mit etwa der gleichen Menge an mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerter FeSO_4 -Lösung unterschichtet. An der Phasengrenze bildet sich bei Anwesenheit von NO_3^- ein brauner bis violetter Ring.

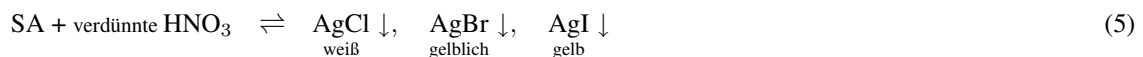
2.5 Phosphat PO_4^{3-} Nachweis

PO_4^{3-} wird über zwei Methoden nachgewiesen. Zum einen als ZrPO_4 und zum anderen mit $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ als gelbes Ammoniummolybdophosphat.

1. Als ZrPO_4
Der Sodauszug wird mit verdünnter HCl angesäuert und mit Zirkonylchlorid ZrOCl_2 versetzt und erhitzt. Ein geleeartiger Niederschlag entsteht bei Anwesenheit von PO_4^{3-} .
2. Der Nachweis mit $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ erfolgt laut „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes wie folgt: Gerdes
Die Analysesubstanz wird mit HNO_3 versetzt bis keine braunen nitrosen Gase mehr ausdampfen. Zur 10 Tropfen salpetersaurer Lösung werden nunmehr 20 Tropfen Ammoniummolybdatlösung, 4 Tropfen konzentrierte HNO_3 und 2 Tropfen NH_3 versetzt. Fällt ein feinkristalliner, gelber Niederschlag aus, so ist PO_4^{3-} anwesend.

2.6 Nachweis der Halogenide: I^- , Br^- , I^-

Zunächst werden die Halogenide mittels Silbernitrat AgNO_3 aus dem angesäuerten Sodauszug gefällt:



Liegen zwei oder mehr der Halogenide vor, so ist die Fällung noch kein Hinweis auf die Anwesenheit eines bestimmten Halogenids. Daher wird der Niederschlag weiter mit einer der nachfolgenden Methoden weiterbearbeitet:

1. fraktionierte Auflösung: Hierbei bildet sich $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
2. sukzessive Oxidation, wenn I^- neben Br^- vorliegt:
Hierbei wird der Sodauszug in ein Reagenzglas gegeben und mit Toluol überschichtet. Hierzu wird tropfenweise Chlorwasser gegeben, welches die Halogenide oxidiert. Es bilden sich in folgender Reihenfolge bei Zutropfen des Chlorwassers:

- (a) I_2 Dieses löst sich gut in organischen Lösungsmitteln (Toluol) welches sich dadurch violett färbt.
(b) IO_3^- Das Toluol wird bei Bildung wieder farblos.
(c) Br_2 Das Toluol färbt sich braun.

3. selektive Oxidation (Cl^- Nachweis)

Es wird der Sodaauszug mit $KMnO_4$ behandelt, wodurch Br^- und I^- oxidiert werden. Durch Zugabe von $AgNO_3$ wird das Ag^+ als $AgCl$ gefällt:



Alternativ kann der Sodaauszug zuerst mit verdünnter HNO_3 angesäuert werden, dann mit konzentrierter HNO_3 behandelt werden und dann durch die Zugabe von $AgNO_3$ $AgCl$ ausgefällt werden. Dieser Niederschlag kann durch Behandlung mit NH_3 wieder in Lösung gebracht werden.

3 Kationentrennungsgang - Theorie

3.1 Probenvorbereitung

Schritt 1 Betrachtung der Analysesubstanz:

Die Morphologie (z.B. „Probe zeigt sichtbare Kristalle“, „Probe ist hygroskopisch“ ...), die Farbe und der charakteristische Geruch (z.B. „riecht nach Essig“ (Hinweis auf Acetatverbindung), „riecht nach faulen Eiern“ (Hinweis auf sulfidische Verbindung), „riecht nach Salmiak“ (Hinweis auf ammonium Verbindung)...) werden notiert.

Schritt 2 Lösungsversuche:

Es gilt die Fausregel: Je einfacher das Lösungsmittel, desto weniger Probleme ergeben sich später im Trennungsgang. Es werden daher alle Lösungsmittel erst kalt und, wenn nötig, warm angewendet. Hierbei wird in dieser Reihenfolge vorgegangen:

1. mit Wasser
2. mit verdünnter HCl
3. mit konzentrierter HCl
4. mit einer oxidierenden Säure (z.B. HNO₃ oder H₂SO₄).
Oxidierende Säuren bringen einen gewissen Nachteil mit sich und sind vor der H₂S-Fällung abzurauchen. Ein Problem ist z.B., dass Fe²⁺ zu Fe³⁺ überführt wird.

Anmerkung: Es existieren in HCl einige charakteristische, schwerlösliche Verbindungen. Hierzu zählen z.B. Hg₂Cl₂, HgS (rot) (Zinnober) und Sb.

Schritt 3 weiteres Vorgehen:

Nachdem die Probe zufriedenstellend in Lösung gebracht wurde, werden noch unlösliche Rückstände mit einem der Aufschlussverfahren behandelt. Die gelöste Probe wird im Kationentrennungsgang aufgearbeitet.

3.2 Die Gruppen des Trennungsgangs

Die Gruppen des Kationentrennungsgangs wurden nach den Reagenzien benannt, mit denen die Kationen dieser Gruppe gefällt werden. Als Beispiel werden in der HCl-Gruppe mit HCl die Ionen als schwerlösliche Chloride gefällt. Zur Übersicht dienen Schemata, die z.B. im „Jander-Blasius“ oder im „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes zu finden sind und hier nicht erneut aufgeführt werden. Es wird in den folgenden Abschnitten beschrieben, wie von der Analysesubstanz ausgegangen, diese aufgetrennt werden kann und dabei die Ionen in Lösung gebracht werden. Sobald die Ionen sich einzeln in Lösung befinden, kann mittels gängiger Nachweisverfahren das Ion selbst nachgewiesen werden.

3.3 Die HCl - Gruppe

Ionen der Gruppe: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

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

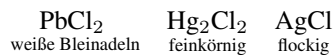
Bei der HCl ist eine Unterscheidung zwischen einer Gruppentrennung und einer Vollanalyse nötig, da Cl^- und S^{2-} mit den Ionen der HCl-Gruppe schwerlösliche Niederschläge bilden. Bei der ersten Untersuchung der Probe gibt die Farbe und Morphologie Anhaltspunkte, ob diese Ionen vorhanden sind. Eine weiße bis leicht gelbliche Probe enthält vermutlich höchstens lösliche Sulfide, wohingegen eine dunkelbraune bis schwarze Analysesubstanz Metallsulfide enthält.

3.3.1 Gruppentrennung

Bei der Gruppentrennung sind nur die Ionen der HCl Gruppe vorhanden. Es kann daher in salpetersaurem Milieu gearbeitet werden, welches mit verdünnter HNO_3 hergestellt wird.

Hinweis: Eine zu konzentrierte HNO_3 führt dazu, dass Hg_2^{2+} zu Hg^{2+} oxidiert wird und damit aus der HCl Gruppe in die H_2S Gruppe gelangt. Nur Hg_2^{2+} bildet schwerlösliche Chloride

Schritt 1 Zunächst wird vorhandener Niederschlag abgetrennt. Hierbei muss es sich, wenn nur Ionen der HCl-Gruppe vorhanden sind, um PbSO_4 handeln. Es wird verdünnte HCl zugesetzt bis kein Niederschlag mehr fällt. Anhand des Niederschlag können Aussagen über die enthaltenen Ionen gemacht werden:



Schritt 2 Es wird mehrmals heißes H_2O zugegeben und der Niederschlag schnell abgetrennt. In Lösung ist nun noch Pb^{2+} welches beim Abkühlen der Lösung als PbCl_2 fällt und nachgewiesen werden kann.

Schritt 3 In Lösung befinden sich nun Hg_2Cl_2 und AgCl . Durch Zugabe von NH_3 bilden sich der Silberdiamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, weißer Amidoquecksilberchloridkomplex $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ und elementares schwarzes Hg.

Schritt 4 Die Hg-Niederschläge werden abgetrennt und entsprechend nachgewiesen. Der in Lösung befindliche Ag-Komplex kann durch Zugabe von NH_3 weißes AgCl überführt werden und mittels *zutropfen* HCl wieder als Komplex in Lösung gebracht werden. Dies ist ein Nachweis für Ag.

3.3.2 Vollanalyse

Hinweis: Im Seminar wurde die Vollanalyse nicht klar herausgearbeitet. Die hier aufgeführten Informationen wurden mit „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes erarbeitet und zusammengefasst.

Gerdes

Sind S^{2-} und Cl^- anwesend, wovon bei einer Vollanalyse potentiell auszugehen ist, so sollte nicht im salpetersauren Milieu gearbeitet werden, Sulfide lassen sich besser aus salzsaurem Milieu fällen. Es bilden sowohl Cl^- als auch S^{2-} mit den Ionen der HCl-Gruppe schwerlösliche Niederschläge. Es wird daher mit konzentrierter HCl und H_2O_2 gearbeitet. Durch den niedrigen pH-Wert fallen die Ionen der HCl-Gruppe nicht als Sulfide, da die S^{2-} -Konzentration zu gering ist. Auch lässt sich im späteren Verlauf H_2O_2 leicht verkochen.

Schritt 1 Die Ursubstanz wird mit HCl und H_2O_2 bis zum Sieden erhitzt und nach Abtrennen von eventuellen Rückständen mit H_2O auf das doppelte verdünnt und abgekühlt. Ist Ag vorhanden, so bildet sich weißes, käsiges AgCl . Die noch heiße Lösung wird abgetrennt. Die Lösung sollte beim abtrennen heiß sein, da eventuell gebildetes PbCl_2 noch in Lösung ist und nicht auskristallisiert.

Schritt 2 Im abgefilterten Rückstand sind nun AgCl und PbSO_4 enthalten. Diese werden nach dem auswaschen mit NH_3 versetzt, wodurch sich der Silberdiamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ bildet. Der PbSO_4 -Niederschlag wird abgetrennt.

Entsorgungshinweis: ammoniakalische Silberabfälle sind anzusäuern. Ansonsten besteht die Gefahr, dass sich explosives Ag_3N („Knallsilber“) bildet.

- Schritt 3** PbSO_4 wird mit ammoniakalischer Titratlösung in Lösung gebracht und Pb^{2+} mit einem gängigen nachweisverfahren nachgewiesen.
- Schritt 4** Der Silberdiamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ wird mit HNO_3 in AgCl überführt. AgCl kann am weißen, käsigen Niederschlag erkannt werden, welcher bei Lichteinwirkung altert und nach einiger Zeit gräulich erscheint. AgCl wird nach gängigen Verfahren nachgewiesen.
- Schritt 5** **Anmerkung: Im AC1 Praktikum wird statt TAA H_2S -Wasser verwendet.** Die flüssige Lösung, die abgetrennt wurde enthält Hg^{2+} und Pb^{2+} . Durch die Behandlung mit TAA (Thioacetamid) werden die Ionen als Sulfide gefällt. Es wird TAA zugegeben bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit wenig (ca 1ml bei 50 - 100mg Analysesubstanz) HNO_3 versetzt. Dadurch geht PbS wieder in Lösung und der verbleibende Niederschlag, d.h. das HgS , kann abgetrennt werden. HgS kann nunmehr mit Königswasser wieder in Lösung gebracht werden.

Gerdes

3.4 Die H₂S-Gruppe

Die H₂S-Gruppe wird in zwei Untergruppen unterteilt: Die Arsen-Gruppe und die Kupfer-Gruppe.

Ionen der Cu-Gruppe: Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

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

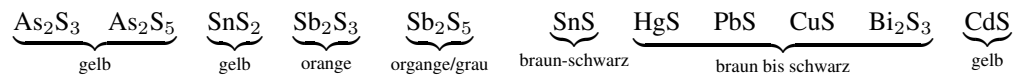
Fällung: Das Fällungsreagenz ist H₂S und die Ionen werden in stark saurem Milieu als schwerlösliche Sulfide gefällt.

3.4.1 Trennen von Cu- und As-Gruppe

Schritt 1 Sollte die Ursubstanz mit HNO₃ in Lösung gebracht worden sein, so ist diese mit Ethanol zu verkochen. Danach werden HCl und H₂S-Wasser zugegeben. An dieser Stelle empfiehlt der „Gerdes“ zunächst die Rückstände der HCl Gruppe unter dreimaliger Zugabe von 2-3ml konzentrierter HCl einzudampfen. Hierbei muss vorsichtig gearbeitet werden, damit leicht sublimierende Metalle sich nicht verflüchtigen. Zu der eingedampften Lösung werden ca 5 Tropfen HCl gegeben und das Ganze auf ca 10-15ml mit H₂O verdünnt. Dadurch wird ein pH im Bereich 1 bis 4 erreicht. Dieser ist nötig, da die S²⁻-Konzentration bei pH 0 zu niedrig ist und bei pH > 4 die Ionen der (NH₄)₂S-Gruppe zu fallen beginnen.

Gerdes

Schritt 2 Durch die Zugabe des Fällungsreagenz (H₂S-Wasser oder nach „Gerdes“ TAA) fallen die Ionen in folgender Reihenfolge als Sulfide:



Bevor mit Schritt 3 fortgefahren wird, sollte die Fällung auf Vollständigkeit überprüft werden.

Schritt 3 Mittels (NH₄)₂S_x werden nunmehr Cu- und As-Gruppe getrennt. Bei ca 40°C bis 60°C wird das Filtrat (Niederschlag der H₂S-Gruppe) mit ca 1ml (NH₄)₂S_x etwa 10 Minuten vermischt. Der Rückstand wird mit (NH₄)₂S-Wasser gewaschen.

Im Washwasser und Filtrat befinden sich nun die Elemente der Arsen-Gruppe und im Rückstand die Elemente der Kupfer-Gruppe.

3.4.2 Cu-Gruppe

Schritt 1 Die abgetrennte Cu-Gruppe wird mit 30%iger HNO₃ versetzt. Es fällt HgS aus, welches abgetrennt und anschließend mit Königswasser gelöst wird.

Achtung: Zu konzentrierte HNO₃ zersetzt das Filterpapier und bringt so Teile des Filters mit in die Probe. Dies erschwert unnötig den Trennungsgang.

Schritt 2 Im Abzug wird konzentrierte H₂SO₄ zugegeben. Es sollte weißer Rauch entstehen. Nachdem die Probe vollständig abgekühlt ist, werden 1-2ml verdünnte H₂SO₄ zugegeben um Pb²⁺ als PbSO₄ zu fällen. Nach dem Abtrennen kann PbSO₄ mittels ammoniakalischer Titratlösung in Lösung gebracht werden.

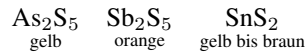
Schritt 3 Die Lösung wird mit NH₃ basisch gemacht. Hierbei ist Vorsicht geboten, da eine Neutralisation stattfindet und daher Spritzer entstehen können. Es fällt Bi als Bi(OH)₃ als *feiner* weißer Niederschlag aus, der an dieser Stelle abflitriert wird. Mit Säure ist Bi(OH)₃ wieder in Lösung zu bringen und Bi³⁺ nachzuweisen.

Schritt 4 Durch die Zugabe von NH₃ haben sich der blaue [Cu(NH₃)₄]²⁺ und der farblose [Cd(NH₃)₄]²⁺ Komplex gebildet. Der blaue Komplex verhindert einen Nachweis des [Cd(NH₃)₄]²⁺ Komplex. Aus diesem Grund wird der [Cu(CN)₄]²⁻ Komplex mit KCN-Lsg. maskiert. Es bilden sich die Komplexe [Cu(CN)₄]³⁻ und [Cd(CN)₄]²⁻, welche beide farblos sind. Mit Na₂S wird der Cadmium-Komplex in das gelbe CdS überführt.

Achtung: In der Vollanalyse liegt im AC1 Praktikum Cu nicht neben Cd vor. Eine blaue Färbung indiziert die Anwesenheit von Cu und damit die Abwesenheit von Cd. Eine farblose Lösung verlangt allerdings noch den klaren Nachweis des Cd.

3.4.3 As-Gruppe

Schritt 1 Die Lösung wird mit HCl angesäuert, wodurch die Ionen in Sulfide überführt werden.



Schritt 2 Der Niederschlag wird mit konzentrierter HCl behandelt, wodurch As_2S_5 ausfällt und abgetrennt werden kann. Weiterhin bilden sich die Chloro-Komplexe $[\text{SbCl}_6]^-$ und $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Schritt 3 Es wird ein Eisennagel in die Probe gegeben. Dieser oxidiert $[\text{SbCl}_6]^-$ zu elementarem Sb, welches sich als schwarze Flocken niederschlägt und $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ zu Sb^{2+} .

Hinweis: Den Fe-Nagel vorher etwas anrauen und *nicht* mit der Spitze in das Reagenzglas fallen lassen. Der Nagel wird vorsichtig und langsam mit dem Kopf zuerst in der Reagenzglas gegeben.

Schritt 4 Elementares Sb kann durch Zugabe von konz. HCl in farbloses Sb^{5+} überführt werden. Sn^{2+} wird mittels Leuchtprobe nachgewiesen.

4 Kationentrennungsgang - Praxis

Es wird im folgenden der Trennungsgang stark vereinfacht aufgeführt. Hierbei werden nur die Arbeitsschritte und deren Interpretation genannt.

4.1 HCl-Gruppe

- Schritt 1** Mit H_2O_2 und HCl bis zum Sieden erhitzen und eventuelle Rückstände abtrennen.
- Schritt 2** Nach Abkühlen mit H_2O auf das Doppelte des Volumens verdünnen.
Den käsigen, weißen AgCl-Niederschlag abtrennen.
- Schritt 3** Versetzen mit NH_3 und abtrennen des PbSO_4 .
 PbSO_4 wieder mit ammoniakalischer Titratlösung lösen und nachweisen.
- Schritt 4** Zugabe von HNO_3 und Nachweis von AgCl

4.2 H_2S -Gruppe

- Schritt 1** Falls HNO_3 vorhanden ist mit Ethanol verkochen.
- Schritt 2** Mit HCl ansäuern.
- Schritt 3** Fällungsreagenz H_2S -Wasser zugeben.
- Schritt 4** Die Fällung sollte mit CdS vollständig sein. Dies ist zu überprüfen.
- Schritt 5** Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ bei ca. 40 bis 60°C.
- Schritt 6** **Hinweis: Der noch vorhandene Niederschlag enthält die Cu-Gruppe, die Lösung die As-Gruppe.**

4.2.1 Cu-Gruppe

- Schritt 1** Zugabe von 30%iger HNO_3 .
Abtrennen des Niederschlags HgS.
- Schritt 2** Zugabe von konzentrierter H_2SO_4 im Abzug.
Abtrennen des Niederschlags PbSO_4 .
- Schritt 3** Zugabe von NH_3 (Achtung Neutralisation *rightarrow* kann spritzen).
Abtrennen des (feinen, weißen) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -Niederschlags.
- Schritt 4** Zugabe von KCN \rightarrow Lösung wird farblos. Zugabe von $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS}_{\text{gelb}}$

4.2.2 As-Gruppe

- Schritt 1** Langsam mit HCl ansäuern und anschließend (nach sichtbaren Farben) mit konz. HCl behandeln.
 As_2S_5 Niederschlag abtrennen.
- Schritt 2** Vorsichtige Zugabe eines Fe-Nagels \rightarrow schwarze Sb-Flocken fallen. Es ist nur noch Sn^{2+} in der Probe.
- Schritt 3** Sb abtrennen und mit HCl wieder in Lösung bringen.
-

A Literaturverzeichnis

Qualitative Anorganische Analyse von Eberhard Gerdes

— Ein Begleiter für Theorie und Praxis —

2., korrigierte und überarbeitete Auflage

erschienen im Springer Verlag

ISBN 3-540-67875-1

Kommentar: Im Gegensatz zum Jander Blasius (siehe unten) ist „der Gerdes“ wesentlich kompakter gehalten. Es fehlen die theoretische Grundlagen, die beim praktischen Arbeiten meist sowieso nicht nachgelesen werden wollen. Das Buch bezieht sich ausschließlich auf die qualitative Analyse (Ionentrennungsgang). Am Anfang werden zunächst Sicherheitsvorkehrungen für das praktische Arbeiten im Labor abgehandelt, sowie Entsorgungshinweise gegeben. Es folgt ein Kapitel über die ersten Schritte bei der Analyse und gängige Vorproben. Die eigentliche Analyse ist in die Trennungsganggruppen gegliedert, welche in sinnvoller Reihenfolge abgearbeitet werden. Neben der Kationen und Anionenanalyse werden auch die seltenen Elemente behandelt. Zum Ende hin werden die wichtigsten Aufschlußverfahren vorgestellt.

Ein klarer Vorteil des Gerdes ist klare Gliederung. Der Aufbau der Elemente ist in einen allgemeinen Teil, teilweise Vorproben und die eigentlichen Nachweisverfahren gegliedert. Es wird deutlich auf Gefahren hingewiesen. Alles in allem eine leichtere Lektüre als der Jander Blasius.

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum von Joachim Strähle und Eberhard Schweda

— „Jander Blasius“ —

Auflage 14., neu bearbeitete Auflage

erschienen im S. Hirzel Verlag Stuttgart · Leipzig 1995

ISBN 3527302360

Kommentar: Der „Jander Blasius“ wird für das AC1 Praktikum empfohlen. Meiner Meinung nach ist der vorgestellte Stoff zu trocken und verklausuliert erklärt. Eine bessere Alternative mit klaren Hinweisen zu Sicherheit und möglichen Problemen ist „der Gerdes“.

Praktikum Kolloquiumsscript 2&3 von Christian Lehmann

erstellt am 28. Januar 2004

Quelle: <http://www.lcomputer.de>

Kommentar: Eine gute Repetitionsmöglichkeit für die Kolloquien, die in groben Zügen Aufschlüsse, Nachweisreaktionen, Vorproben und die Gruppen des Kationentrennungsgangs enthält.
