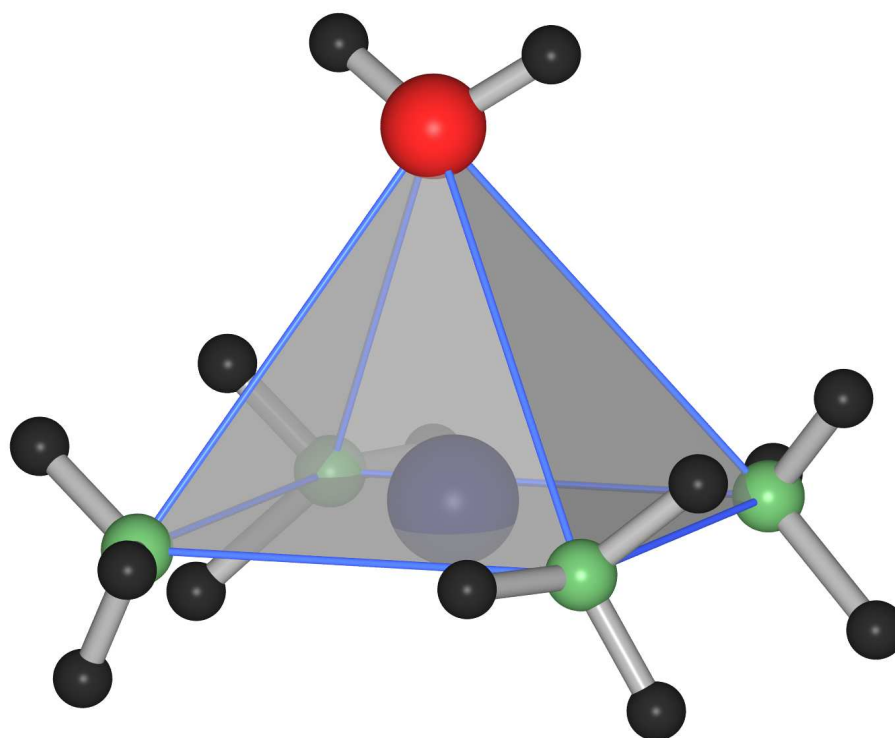


Grundpraktikum
Anorganische und Analytische Chemie
(LA-AGP)



für

*Studierende des Polyvalenten Zweifach-Bachelors
mit Lehramtsoption, Fach Chemie*

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeines	3
I	Qualitative Analysen	11
2	Die Analysen 1 bis 5	13
3	Vorbehandlung der Proben	15
3.1	Vorproben und Nachweise aus der Ursubstanz	15
3.2	Lösungsversuche	17
3.3	Aufschlussverfahren	18
4	Trennung der Kationen	19
5	Nachweise der Ionen der HCl-Gruppe	23
5.1	Nachweis von Pb	23
5.2	Nachweis von Ag	24
5.3	Nachweis von Hg	24
6	Nachweise der Ionen der H₂S-Gruppe	25
6.1	Nachweis von Bi	25
6.2	Nachweis von Cd	25
6.3	Nachweis von Cu	26
6.4	Nachweis von As und Sb	26
6.5	Nachweis von Sn	27
7	Nachweise der Ionen der Urotropingruppe	29
7.1	Nachweis von Al	29
7.2	Nachweis von Cr	30
7.3	Nachweis von Ti	30
7.4	Nachweis von Fe	30
8	Nachweise der Ionen der (NH₄)₂S-Gruppe	33
8.1	Nachweis von Mn	33
8.2	Nachweis von Zn	33
8.3	Nachweis von Ni und Co	34
9	Nachweise der Ionen der (NH₄)₂CO₃-Gruppe	37
9.1	Nachweis von Ca	37
9.2	Nachweis von Sr und Ba	37
10	Nachweise der Ionen der löslichen Gruppe	39
10.1	Nachweis von Mg	39
10.2	Nachweis von Na	39
10.3	Nachweis von K	39
10.4	Nachweis von NH ₄ ⁺	40
11	Trennung und Nachweise der Anionen	41
11.1	Sodaauszug	41

11.2 Trennung der Anionen	42
11.3 Nachweis der Halogenide Cl^- , Br^- und I^-	43
11.4 Nachweis von Peroxid	43
11.5 Nachweis von Sulfid	44
11.6 Nachweis von Sulfit	45
11.7 Nachweis von Sulfat	45
11.8 Nachweis von Nitrat und Nitrit	46
11.9 Nachweis von Phosphat	47
11.10 Nachweis von Oxalat	47
11.11 Nachweis von Carbonat	48
11.12 Nachweis von Silicat	48
11.13 Nachweis von Borat	49
II Quantitative Analysen	51
12 Acidimetrische Bestimmung von Phosphorsäure (II/6)	53
13 Komplextometrische Bestimmung von Mn	55
14 Manganometrische Bestimmung von Fe	57
15 Gravimetrische Bestimmung von Ni (II/9)	59
III Präparate	61
16 Cobaltferrit CoFe_2O_4 (III/10)	63
17 Mangan-dotiertes Zinksulfid (III/11)	65
18 Tetramminkupfer(II)-sulfatmonohydrat (III/12)	67
IV Anhang	69
A Laborordnung	71
B Platzausrüstung (Geräteliste)	73
C Erklärung	75
D Kontrollfragen und Übungsaufgaben	77
D.1 Fragen zur qualitativen Analyse	77
D.2 Fragen zur quantitativen Analyse	81
D.3 Fragen zu den Präparaten	82
D.4 Übungsaufgaben	82

1 Allgemeines

Ziele des Praktikums

Das Grundpraktikum *Anorganische und Analytische Chemie* für Chemie-Studierende des Polyvalenten 2-Fach-Bachelors (mit Lehramtsoption) baut auf den im *Einführungskurs* und in der *Grundvorlesung Allgemeine und Anorganische Chemie* vermittelten Kenntnissen und Fertigkeiten auf.

Aufgaben des Praktikums sind:

- den gefahrlosen Umgang mit chemischen Stoffen, auch giftigen und aggressiven Substanzen zu erlernen,
- am Beispiel ausgewählter Reaktionen das Verständnis für die in der Grundvorlesung behandelten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu vertiefen,
- Methoden für den Nachweis und zur Konzentrationsbestimmung von Elementen und Verbindungen kennenzulernen,
- durch Ausführung von qualitativen und quantitativen Analysen das Erkennen und Lösen von Problemen beim Nachweis, der Abtrennung und Bestimmung von Elementen und Verbindungen zu üben sowie präzises und sauberes Arbeiten zu erlernen,
- durch Synthese eines anorganischen Feststoffes präparative Arbeiten kennenzulernen.

Organisatorisches, Zeitplan

Das Praktikum wird in Form eines Ganztageskurses in der vorlesungsfreien Zeit durchgeführt, der aktuelle Termin und sämtliche Informationen zur Organisation und viele weitere Materialien finden Sie auf

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/nebenfach_praktikum.html

Während des Praktikums:

- Arbeitszeit: Mo - Fr von 9.00 - 12.00 und 13.00 - max. 18.00 Uhr
- Seminar: 9 -10 Uhr und nach Absprache (s.u.)

Zahl und Art der auszuführenden Reaktionen und Analysen ist darauf abgestimmt, dass alle interessierten Studierenden in der vorgesehenen Zeit das vollständige Programm abwickeln können. Es wird dringend empfohlen, im eigenen Interesse alle Versuche mit Sorgfalt durchzuführen. Bei schlampiger Arbeitsweise sind Fehler bei der Ausführung von Analysen unvermeidlich. Des weiteren sei darauf hingewiesen, dass fundierte Kenntnisse über die in den Analysen durchgeführten Reaktionen helfen können, Fehler zu erkennen oder zu vermeiden. Vor allem im analytischen Praktikum kann gründliche Vorbereitung die Arbeitszeit im Labor erheblich verkürzen.

Die Aufgaben gliedern sich in drei Abschnitte, qualitative Analysen (I), quantitative Analysen (II) und ein Präparat (III):

I	1	Analyse: Erdalkali- und Alkalimetall-Kationen, NH_4^+	Kap. 11
	2	Analyse: Anionen	
	3	Analyse: Kationen der Ammoniumsulfid/Urotropingruppe	
	4	Analyse: Kationen der $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ -Gruppe	
	5	Analyse: Vollanalyse	
II	6	Analyse: Acidimetrische Bestimmung von Phosphorsäure	Kap. 12
	7	Analyse: Komplexometrische Bestimmung von Mn	Kap. 13
	8	Analyse: Manganometrische Bestimmung von Fe	Kap. 14
	9	Analyse: Gravimetrische Bestimmung von Ni	Kap. 15
III	10	Präparat: Cobaltferrit	Kap. 16
	11	Präparat: Mangan-dotiertes Zinksulfid	Kap. 17
	12	Präparat: Tetramminkupfer(II)-sulfatmonohydrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kap. 18

Bei der Bearbeitung der qualitativen Analysen (Versuche 1 bis 5) ist eine weitgehend selbstständige Arbeitsplanung und Zeiteinteilung möglich. Sie werden in der Zeit des Praktikums durchgeführt, die nicht für quantitative Analysen oder Präparate benötigt wird. Für die quantitativen Analysen und Präparate (Versuche 6 bis 12) ist jeweils ein bestimmter Tag vorgesehen, da für diese Versuche eine Vorbesprechung notwendig ist. Falls Sie einen dieser Versuche wiederholen müssen, stimmen Sie den Termin mit Assistenten oder HiWis ab. Die Durchführung der Versuche erfolgt im Herbst 2024 nach dem folgenden Zeitplan:

Woche 1	Mo	Di	Mi	Do	Fr
	09.09.	10.09.	11.09.	12.09.	13.09.
Versuche	I	I	II/6	II/7	II/8
Seminare	13:00	17:15	17:15	17:15	-
Woche 2	Mo	Di	Mi	Do	Fr
	16.09.	17.09.	18.09.	19.09.	20.09.
Versuche	III/12	II/9	I	I	I
Seminare	17:15	17:15	17:15	17:15	-
Woche 3	Mo	Di	Mi	Do	Fr
	23.09.	24.09.	25.09.	26.09.	27.09.
Versuche	I	III	I	I	I
Seminare	-	-	-	-	-
Woche 4	Mo	Di	Mi	-	Fr
Nachkochwoche	30.09.	01.10.	02.10.	-	04.10.
Versuche	I	-	I	-	*Saalputz
Seminare	-	-	-	-	& Platzabgabe

*wird ggf. verschoben

Von den Versuchen III (Präparate) muss jeweils nur einer durchgeführt werden:

Versuch III/10: Plätze 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34

Versuch III/11: Plätze 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35

Versuch III/12: Plätze 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36

Seminare

Zum Praktikum finden Seminare statt:

- 1. bis 3. Woche: Analytik, Besprechung des Trennungsgangs, Wiederholung der Grundkenntnisse der Chemie von Metallen und Nichtmetallen, wässrige Chemie der jeweiligen Ionen (jeweils 9-10 Uhr, SR 00 002)

- 1. bis 3. Woche: Vorbereitungsseminare 1. Analyse, quantitative Analysen und Präparate (jeweils 17:15-18:15 Uhr, HS Chemie)
- Nach der Praktikumszeit: Klausurfragestunde nach Absprache
- Der Klausurtermin wird am ersten Seminartag festgelegt.

Sicherheitsbestimmungen und Umweltschutz

Jede/r, der mit Chemikalien umgeht, ist zu vorbildlichem Verhalten in Bezug auf Umweltschutz und Gesundheit verpflichtet. Im Praktikum bedeutet dies, dass das Entweichen von Gefahrstoffen in die Atmosphäre oder in das Abwasser zu vermeiden ist und dass die Entsorgungsmaßnahmen vollständig und fehlerfrei vorzunehmen sind.

JB587

Die Praktikumsäle sind Gefahrenzonen, in denen Sicherheitsbestimmungen streng zu beachten sind. Über diese und die geltende Praktikumsordnung (Saalordnung) wurden Sie im *Einführungskurs* und in der Sicherheitsbelehrung zu Beginn des Praktikums ausführlich informiert. Vor Beginn der praktischen Arbeiten hat jede/r Studierende durch Unterschrift erneut zu bestätigen, dass er/sie die geltende Saalordnung und die Sicherheitsbestimmungen zur Kenntnis genommen hat. Zusätzlich zu der aushängenden Praktikumsordnung sind allgemeine Arbeitsregeln, Hinweise auf Giftgefahren und einfache Regeln des Arbeitsschutzes in Kap. 2 des Lehrbuches von Jander/Blasius zusammengestellt. Weiterhin wird verwiesen auf die in den Sälen ausgelegte Schrift *Richtlinien für chemische Laboratorien* der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, in denen auch eine Liste der maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen ('MAK-Werte') gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe enthalten ist (vergl. MAK-Wert für Schwefelwasserstoff). Vollständige Angaben zu allen Gefahrstoffen finden Sie in der GESTIS-Stoffdatenbank unter <https://www.dguv.de/>. Über die *Erste Hilfe bei Unfällen* finden sich in dem Beilageheft des Buches einige Angaben. Bei jeder Verletzung, auch kleinerer Art (Schnittwunden, verbrannte Finger usw.), sind die aufsichtsführenden Assistenten zu benachrichtigen. Diese entscheiden, ob zur Erhaltung des Versicherungsschutzes Maßnahmen getroffen werden müssen.

Es wird darauf hingewiesen, dass jede(r) Studierende immer eine Schutzbrille tragen muss. Sie ist in der Platzausrüstung enthalten und sollte während des Praktikums im Spind aufbewahrt werden, da sie schon beim Betreten des Praktikumsraumes getragen werden muss. Das Arbeiten mit stinkenden und giftigen Reagenzien, sowie alle Arbeiten mit dem Bunsenbrenner dürfen nur in den Abzügen durchgeführt werden. Beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln ist besonders darauf zu achten, dass sich keine offene Flamme in der Nähe befindet (Ether!). Umweltschutzvorschriften sind streng einzuhalten.

Folgende Abfallgefäße sind vorhanden:

- Schwermetallabfälle, stark alkalisch
- Organische Lösungsmittel
- Feststoffabfälle (Filterpapiere, verschmutzte Wischtücher usw.)
- verunreinigter Glasbruch
- sauberer Glasbruch

Spülbecken sind keine Abfallkästen; Filterpapiere, Zinkgranalien, Glasscherben etc. führen zur Verstopfung. Es wird von jedem/jeder Praktikanten/in erwartet, dass er/sie mit Gas, Wasser, Strom und Chemikalien (besonders mit Maßlösungen) sparsam umgeht. Die meisten der für die Versuche in chemisch reiner Form zur Verfügung gestellten Chemikalien sind sehr teuer und oft umweltschädlich. Sie dürfen deshalb nur in geringen Mengen mit einem

sauberen Spatel bzw. einer sauberen Pipette aus den Vorratsflaschen entnommen werden. Um Verunreinigungen zu verhindern, ist das Zurückschütten von Substanzen in die Vorratsgefäße streng verboten. Achten Sie besonders darauf, dass die Reagenzienflaschen richtig geordnet bleiben und die Stopfen nicht vertauscht werden. Nach Arbeitsschluss ist der Arbeitsplatz in ordnungsgemäßem Zustand zu verlassen; durch Abwischen mit einem feuchten Lappen sind die Chemikalienreste zu beseitigen. Bei der Reinigung ist vor allem auch der Arbeitsplatz im Abzug nicht zu vergessen. Es dürfen keine Geräte mehr auf den Labortischen herumliegen. Geräte und Reaktionsansätze, die am folgenden Tag noch gebraucht werden, müssen mit Namen, Platznummer und durchgeführtem Versuch gekennzeichnet und in den Abzug gestellt werden.

Jede/r Praktikant/in erhält eine komplette Platzausrüstung (s. Anhang), für deren Zustand und Erhaltung er/sie verantwortlich ist. Die Ausstattung ist am Ende des Praktikums komplett und in sauberem Zustand zurückzugeben, verlorene oder beschädigte Teile sind zu ersetzen. Der Arbeitsplatz ist mit einem Namensschild zu versehen. Zu jedem Arbeitsplatz gehört ein Garderobenschrank, der jeweils nach Praktikumsende umgehend geräumt werden muss.

Allgemeine Hinweise zu den Aufgaben

Vergleichsproben, Blindproben

Durch Ausführung der im Skript beschriebenen Handversuche sollen Sie mit der Technik von Trennverfahren und Nachweisreaktionen vertraut werden, charakteristische Eigenschaften von Verbindungen kennenlernen und am Beispiel ausgewählter Reaktionen das Verständnis für die zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten vertiefen. Hierzu wird jeweils auf die entsprechenden Kapitel im Lehrbuch verwiesen. Weitere Hinweise werden von den Assistenten gegeben. Bei Durchführung einer Reaktion müssen Sie sich stets über die entsprechende Reaktionsgleichung informieren. Dadurch vermeiden Sie inhaltliche und sicherheitsrelevante Fehler.

Qualitative Analysen (Teil I)

Aufgabe der qualitativen Analyse ist es, Verbindungen und Stoffgemische in ihre Einzelkomponenten zu zerlegen und zu identifizieren. Durch Ausführung qualitativer Analysen einfacher Stoffgemische werden die bei der Ausführung der Handversuche erworbenen Kenntnisse der Arbeitstechnik und des chemischen Verhaltens von Stoffen vertieft, indem an praktischen Beispielen Trenn- und Nachweisreaktionen durchgeführt werden. Bei der Ausführung der gestellten Aufgaben ist eine weitgehend selbstständige Arbeitsplanung möglich, ausgehend von der Aufgabenstellung bis zur eigenen Beurteilung und Kontrolle der Analysenwege und der Analyseergebnisse. Die qualitativen Analysen dieses Praktikums werden im Halbmikromaßstab durchgeführt (Substanzmenge: 100-10 mg; Lösungsmenge: 0.5-5 ml).

Sie erhalten die Proben vom Assistenten in Rollrandgläsern zu Beginn des Praktikums. Diese Gefäße sind nach Abschluss der Analyse sauber und trocken zurückzugeben. Der Gang der Analyse wird stichwortartig in einem Laborjournal festgehalten, aus dem auch das Ergebnis der Analyse durch eine Zusammenfassung am Ende deutlich zu erkennen sein muss. Dieses Laborjournal wird den Assistenten zur Korrektur der Ansagen vorgelegt. Es ist Grundlage der Bewertung der Leistungen des Praktikanten.

Anmerkungen zum Laborjournal

- Datum notieren
- Versuchsbezeichnung (Buchstabe im Trennungsgang, Einzelnachweis etc.) und ggf. Reaktionsgleichungen notieren
- Beobachtungen:
 - pH-Wert
 - Farben
 - Niederschläge, ggf. deren Reihenfolge
 - Gasentwicklung

Diese sind wichtig zum Aufspüren von Fehlern!

- Ansagen deutlich als Zusammenfassung ans Ende des Eintrags einer Analyse, z.B. „Ansaage Nr. 1: Analyse Nr. 1 enthält K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} “. Dabei auf korrekte Ionenladung achten
- Zahlen können mit beliebig vielen Nachkommastellen notiert werden, bei der Ansage nur eine Nachkommastelle
- Bei Titrationsen ist es vorteilhaft, nicht nur das Verbrauchsvolumen, sondern auch die tatsächlichen Füllstände zu notieren
- Filterpapiere bitte nicht einkleben, sondern ggf. abzeichnen
- **Die Assistenten können nur Hilfestellung geben oder Fehler finden, wenn das Laborjournal sauber und ordentlich geführt wurde!**

1. Analyse (Ammonium-Carbonat- u. lösliche Gruppe)

12.03.2017

Probe: klare, farblose FL.

möglicherweise enth. Ionen: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

① Vorproben

Positiv-Probe:
 CaCl_2 -Lsg. u.
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg.

- a) Flammenf.: - intensiv gelb-orange, kwz etwas violett?
 - mit Kobaltglas violett besser sichtbar (FL. diesmal nicht so intensiv orange, eher rot und am Rand etwas grün)
 $\Rightarrow \text{K}^+$, Ca^{2+} ?, Sr^{2+} ?, Ba^{2+} ?

NB: Magn.-Stab.
 vielleicht an der
 Spitze vorher
 berührt?

- b) NH_4^+ -Nachweis durch Basizität: - pH-Papier färbt sich nach ca. 3min grün

- c) " " " Geruchsprobe: - kein NH_3 -Geruch

② Trennungsgang: Start bei I (direkt mit Carbonatfällung)

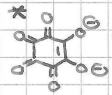
- Probe-Lsg. (ca. 1/2 Pipette) + NH_4CO_3 -Lsg. (gesättigt, 1P), aufgekocht (kann ab. 5min)
 \rightarrow nix ausgefallen, Lsg. bleibt klar? pH bei 7!

- + NH_4CO_3 -Lsg. (1P), aufgekocht \rightarrow Lsg. wird sehr trüb, fein verteilte weißer Niederschlag, zentrifugiert, nochmal (auf Vollst. prüfen), fällt nur noch sehr wenig weißes Zeug aus, zentrifugiert

- klare Lsg. (Überstand) in Reagenzglas 1 überführt, Nds mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ (wenig) gewaschen, Waschwasser verworfen

- Schritt U: Nds in 10 Tropfen HCl (2M) gelöst

NB: 1ml HCl
 (2M) auf 20ml
 auffüllen mit
 $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$



PP: BaCl_2 -Lsg

- Schritt V: HCl saure Prob. Lsg. von U aufgeteilt (R2 u. R3)

- R2: Sr^{2+} u. Ba^{2+} -Nw mit Rhodizonat* \rightarrow hellroter Ring, nicht in 0,1 M HCl löslich $\Rightarrow \text{Ba}^{2+}$

- R3: Ca^{2+} als Gipsnadeln fällen ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

- nix passiert nach dem Abkühlen, noch etwas H_2SO_4 zugeben \rightarrow Nds, aufgekocht, warm zentrifugiert, 2 Tropfen d. Ü auf Objektträger \rightarrow durchsichtige, farblose, dünne Nadeln, Nadelhaufen $\Rightarrow \text{Ca}^{2+}$

NB: H_2SO_4 (2M)
 1:1 mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$
 verdünnen

- Schritt W mit Lsg. aus R1, Lsg. auf R4, R5, R6 aufgeteilt

- R4: Mg^{2+} -Nw als Farbstoff $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Chinalizarin (blauer Nds)

- \rightarrow blaue Lsg., keine Trübung, kein blauer Nds

- R5: Na^+ -Nw als $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

- \rightarrow keine Oktaeder, sehr viele kleine Kristalle (Schneegestöber)

- R6: K^+ -Nw als KClO_4 (Sargdeckel)

- \rightarrow durchsichtige, farblose Quader, manche mit "ungefrennten" Ecken (Sargdeckel?) $\Rightarrow \text{K}^+$

PP: KCl -Lsg

1. Ansage: K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+}

Quantitative Analysen (Teil II)

Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Substanzen ist eine der wichtigsten Aufgaben bei zahlreichen Untersuchungen im Bereich der Naturwissenschaften. Für das Gelingen einer quantitativen Analyse ist sauberes Arbeiten und das Einhalten genau definierter Bedingungen eine wichtige Voraussetzung. So kann am Ergebnis einer quantitativen Analysenaufgabe die Qualität Ihrer Arbeit sicher bewertet werden. Weiterhin wird beim quantitativen Arbeiten der Umgang mit Konzentrationsangaben und die Herstellung von Lösungen definierten Gehaltes erlernt. Für die Analysenausgabe sind folgende Gefäße **am Abend vor dem Versuch** in sauberem Zustand (trocken nicht erforderlich!) mit der Kennzeichnung (Platz-Nr., Analysen-Nr.) abzugeben (II/6, 7 und 9: Messkolben 100 ml mit Stopfen; II/8: Becherglas 600 ml mit Uhrglas als Deckel, vorher prüfen, ob das Gefäß ins Wasserbad passt!). Die Analyseergebnisse sind mit einer stichwortartigen Angabe der verwendeten Bestimmungsmethode einschließlich der Titrationsergebnisse und der Rechnung ins Laborjournal einzutragen.

Präparate (Teil III)

Neben den analytischen Arbeiten soll durch Synthese eines der drei im Skript genannten Präparate auch der Aspekt der präparativen anorganischen Chemie im Praktikum vertreten sein. Auch hier sollen die Arbeiten in Stichworten im Laborjournal festgehalten werden. Zum Präparat wird ein Protokoll angefertigt, das eine Versuchsbeschreibung und einen kurzen Abschnitt über die für den Versuch relevanten bindungs- und strukturechemischen Hintergründe, sowie Struktur/Eigenschafts-Beziehungen enthält. Der Gesamtumfang sollte in etwa zwei Seiten betragen. Für die erfolgreiche Durchführung des Präparates wird ein Punkt vergeben, das Protokoll wird mit maximal zwei Punkten bewertet.

Bewertung

Die Bewertung der Leistungen im Praktikum richtet sich nach der Qualität der ausgeführten Arbeiten, d.h. nach der Anzahl der Fehler bei qualitativen Analysen und nach den Abweichungen der Analysenresultate von der richtigen Zusammensetzung bei quantitativen Analysen. Die Bewertung erfolgt nach folgenden Schlüsseln:

Qualitative Analysen

Analyse Nr.	1. Abgabe	1. Verbesserung			2. Verbesserung			Fehler
	0	0	1	2	0	1	2	
1	3	2	0	0	0	0	0	Punkte
2	5	3	-	-	1	0.5	0	
3 und 4	4	2	1	0	0	0	0	
5	9	6	-	-	3	2	1	
Summe quali.	25							

Quantitative Analysen

Analyse Nr.	$\leq 1\%$	$\leq 2\%$	$\leq 3\%$	$> 3\%$	Fehler	
6 - 9	3	2	1	0	Punkte	
Summe quanti.	12					

Präparat

10, 11, 12	1 (Synthese) + 2 (Protokoll)	Punkte
------------	------------------------------	--------

Gesamtsumme	40
-------------	----

Analysen, die mit 0 Punkten bewertet wurden, müssen wiederholt werden. Das Ergebnis wiederholter Analysen geht jeweils mit halber Punktzahl in die Bewertung ein. Enthält Analyse 5 bei der ersten Abgabe mehr als 6 Fehler, dann wird eine neue Analyse ausgegeben.

Zu diesem Skript

Das vorliegende Skript hat nicht die Aufgabe eines Lehrbuches, sondern ist in erster Linie eine Zusammenstellung der auszuführenden Arbeiten. Als praktikumsbegleitendes Lehrbuch ist vorgesehen:

- E. Schweda: Jander/Blasius, Anorganische Chemie I
Theoretische Grundlagen & Qualitative Analyse
18. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2016.

Soweit entsprechende Aufgaben in dem Lehrbuch behandelt werden, sind die Arbeitsanweisungen im Skript sehr kurz gehalten und es wird auf diese Stelle verwiesen JB, Seitenzahl. In diesem Lehrbuch sind auch Kapitel zu finden, in denen der an Schulen und in der Grundvorlesung vermittelte Lehrstoff behandelt wird. Weitere Lehrbücher wurden in der Grundvorlesung empfohlen. Um das Verständnis der auszuführenden Reaktionen zu fördern, wurden am Ende des Skripts Kontrollfragen angegeben. Damit haben Sie die Möglichkeit, zu überprüfen, ob Sie den betreffenden Lehrstoff aus der Grundvorlesung oder dem Einführungskurs beherrschen.

Als Quellen bei der Ausarbeitung des vorliegenden Skripts wurden herangezogen:

- E. Schweda; Jander/Blasius, Anorganische Chemie I, Einführung & Qualitative Analyse; 17. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart 2012
- Arbeitsunterlagen zum Grundpraktikum Analytische Chemie; Lehrstuhl für Analytische Chemie, Prof. Dr. H. Weisz, Universität Freiburg 1981
- G. Jander, F. Jahr, H. Knoll, Maßanalyse, 15. Auflage, Verlag W. de Gruyter Berlin, 1989.
- F. Kober, Grundlagen der qualitativen anorganischen und organischen Analyse, Leuchtturm-Verlag, 1977.

Teil I

Qualitative Analysen

2 Die Analysen 1 bis 5

In den Kapiteln 3 bis 11 werden Trennung und Nachweise einer Vollanalyse mit allen Ionen beschrieben. Dies entspricht dem Trennschema, das auf Analyse 5 anzuwenden ist. Die Analysen 1 bis 4 enthalten jeweils nur eine Gruppe dieser Ionen, sodass hier nur ein Teil der Trennschritte und Nachweisreaktionen durchgeführt werden muss. Aus didaktischen Gründen entspricht die Reihenfolge der Analysen 1 bis 4 nicht derjenigen der Fällungsgruppen in der Vollanalyse (Analyse 5). Die Trennungsgänge werden jeweils mit 2-4 Spatelspitzen der Ursubstanz (bzw. 0.5-1 Pasteurpipetten bei Flüssigproben) durchgeführt. Welche Schritte für die einzelnen Analysen nötig sind, wird im folgenden beschrieben.

Analyse 1 kann Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen sowie NH_4^+ enthalten. Es sind damit die Trennschritte und Nachweisreaktionen der **Ammoniumcarbonat- und löslichen Gruppe** durchzuführen. Entsprechend werden als Vorproben Flammenfärbung und NH_4^+ -Nachweis durchgeführt (s. Kap. 3.1). Der Einstieg in das Trennschema (Kap. 4) erfolgt bei der Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in Schritt T (Eindampfen zur Entfernung von H_2S ist in diesem Fall natürlich nicht nötig). Die benötigten Nachweise sind aus den Kapiteln 9 und 10 zu entnehmen.

Analyse 2 kann **alle Anionen** enthalten. Da hier (im Gegensatz zu Analyse 5) keine störenden Schwermetall-Ionen enthalten sind, muss **kein Sodaauszug** durchgeführt werden. Ein Aufschluss ist ebenfalls nicht erforderlich. Trennung und Nachweise der Anionen werden gemäß Kap. 11 durchgeführt.

Analyse 3 kann die Ionen der **Urotropin- und Ammoniumsulfidgruppe** enthalten. Entsprechend werden als Vorproben Boraxperle und Oxidationsschmelze durchgeführt (s. Kap. 3.1). Anschließend werden hochoxydierte Elemente reduziert, um eine Störung der Fällung durch Oxidation der Sulfid-Ionen zu Schwefel zu vermeiden. Dazu wird die Probe mit möglichst wenigen Tropfen 2N HCl angesäuert und mit 2-3 ml Ethanol versetzt. Letzteres wird anschließend im Wasserbad verkocht (ca. 10 Minuten). Der Einstieg in das Trennschema (Kap. 4) erfolgt bei der Zugabe von Urotropin in Schritt L (Eindampfen zur Entfernung von H_2S ist in diesem Fall natürlich nicht nötig). Die benötigten Nachweise sind aus den Kapiteln 7 und 8 zu entnehmen.

Analyse 4 kann die Ionen der **Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppe** enthalten. Entsprechend werden als Vorproben Marsh-Probe, Leuchtprobe und Pfennigprobe durchgeführt (s. Kap. 3.1). Anschließend werden Aufschlussversuche gemäß Kapitel 3.3 unternommen. Ist die Probe gelöst, wird das Trennschema (Kap. 4) von Anfang an durchgeführt. Die benötigten Nachweise sind den Kapiteln 5 und 6 zu entnehmen. **Achtung!** Ab Analyse 4 können die Proben Hg enthalten, welches in einem separaten Müll entsorgt werden muss.

Analyse 5 kann **alle Kationen, sowie Chlorid, Sulfid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Carbonat, Silicat und Borat** enthalten, es werden alle Vorproben durchgeführt (s. Kap. 3.1). Anschließend werden Lösungs- und Aufschlussversuche gemäß den Kapiteln 3.2 und 3.3 unternommen und der gesamte Trennungsgang mit allen Nachweisen durchgeführt. Trennung und Nachweis der Anionen erfolgt aus dem Überstand des Sodaauszuges bzw. der Ursubstanz (Kap. 11).

3 Vorbehandlung der Proben

Vor Beginn der Analyse sollte die Probe genauer betrachtet werden. Farbe und (bei festen Proben) Aussehen der Einzelbestandteile können bereits erste Hinweise geben. Anschließend muss die feste Analysensubstanz gründlich gemörsert werden (Mörser vorher **gründlich** reinigen!). Folgende Anionen und Elemente des Kationentrennungsgangs können in den Analysen enthalten sein:

HCl-Gruppe:	$\text{Ag}^{\text{I}}, \text{Hg}^{\text{I}}, \text{Pb}^{\text{II}}$
H_2S -Gruppe:	$\text{As}^{\text{III,V}}, \text{Bi}^{\text{III}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}, \text{Sb}^{\text{III,V}}, \text{Sn}^{\text{II,IV}}$
Urotropin-Gruppe:	$\text{Al}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III,VI}}, \text{Fe}^{\text{II,III}}, \text{Ti}^{\text{IV}}$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe:	$\text{Co}^{\text{II,III}}, \text{Mn}^{\text{II,IV,VII}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe:	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$
Lösliche Gruppe:	$\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
Anionen:	Chlorid, Bromid, Iodid, Peroxid, Sulfid, Sulfit, Sulfat, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Oxalat, Carbonat, Silicat, Borat

Die Elemente des Kationentrennungsgangs liegen jeweils isoliert wie Na^+ oder Pb^{2+} (in Lösung meist als Aquakomplex) oder als komplexes Oxoanion wie CrO_4^{2-} oder AsO_3^{3-} vor. Die Elemente Quecksilber und Blei kommen jeweils in der HCl- und der H_2S -Gruppe vor. Bei Quecksilber hängt das Fällungsverhalten von der Oxidationsstufe ab. Ist Blei in der Analyse vorhanden, so fällt in der Regel der Großteil als PbCl_2 in der HCl-Gruppe aus. Da PbCl_2 aber in geringen Mengen löslich ist, können trotz korrekt durchgeführter HCl-Fällung geringe Mengen von PbS in der H_2S -Gruppe auftreten.

3.1 Vorproben und Nachweise aus der Ursubstanz

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen können ohne Trennungsgang aus der Ursubstanz durchgeführt werden. Flammenfärbung, trockenes Erhitzen oder Erhitzen mit H_2SO_4 , Boraxperle und Oxidationsschmelze sind Vorproben, d.h. sie geben Hinweise auf die An- oder Abwesenheit bestimmter Ionen, sind aber nur unter speziellen Bedingungen echte Nachweise. Bei den übrigen Reaktionen handelt es sich um spezifische Nachweise, die aus der Ursubstanz durchgeführt werden können, da keine anderen Ionen die Reaktion stören. Die Reaktionen können auch aus den entsprechenden Fraktionen des Trennungsgangs durchgeführt werden.

Flammenfärbung: Alle Elemente senden bei hohen Temperaturen in der Gasphase ein charakteristisches Spektrum an elektromagnetischer Strahlung aus. Vor allem bei den Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen reicht dafür die Temperatur der Bunsenflamme aus. Ein Teil des emittierten Lichtes liegt im sichtbaren Bereich, wodurch eine charakteristische Farbe beobachtet werden kann. Die Farbe des Kaliums wird dabei oft durch die des Natriums überdeckt. Durch ein Cobaltglas wird die Farbe des Natriums herausgefiltert. Zur genaueren Untersuchung kann die Flamme auch durch ein Spektroskop betrachtet werden. Besonders gut geeignete Salze sind die Chloride, da sie relativ leicht flüchtig sind.

JB500

Eine Spatelspitze der festen Analysensubstanz bzw. einige Tropfen der Probelösung werden auf der Tüpfelplatte mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt. Ein sauberes, ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird in die Lösung oder Suspension getaucht und in die oxidierende Bunsenflamme gebracht. Alternativ kann auch die Tüpfelplatte direkt an die Luftzufuhr des Brenners gehalten und ein glühendes Magnesiastäbchen eingetaucht werden. Farben: Natrium: intensiv gelb, Kalium: fahlviolett, Calcium: ziegelrot, Strontium: tiefrot, Barium: grün, Kupfer: blaugrün

JB503 Boraxperle: Einige Übergangsmetall-Ionen verursachen charakteristische Farben, wenn sie in Kristalle oder Gläser eingelagert werden. Boratglas ist zwar nicht lange an Luft haltbar, schmilzt aber schon bei relativ niedrigen Temperaturen und ist daher für eine Nachweisreaktion gut geeignet. Eine Besonderheit stellt die Boraxperle mit Kupfer bei Anwesenheit von Zinn(II) dar. Dabei wird Zinn(II) zu Zinn(IV) oxidiert und Kupfer zum Element reduziert. Letzteres wird im Boratglas kolloidal gelöst und färbt die Perle dunkelrot (vgl. CASSIUS'scher Goldpurpur).

Ti	heiß blassgelb, kalt farblos
Cr	heiß dunkelgelb, kalt grün
Mn	violett
Fe	gelbrot
Co	blau, überdeckt meist andere Farben
Ni	kalt rotbraun
Cu	heiß grün, kalt türkis

Ein Magnesiastäbchen wird in der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht und heiß in Natriumtetraborat-Pulver ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oder besser: $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, „Borax“) getaucht. Dabei bleibt ein wenig Pulver am Stäbchen hängen und wird in der oxidierenden Flamme zu einem Glastropfen verschmolzen. Dies wird solange wiederholt, bis der Tropfen etwa 1-2 mm Durchmesser hat. Dann wird solange geglüht, bis eine durch Rußpartikel entstandene Graufärbung verschwunden und die Perle klar ist. Die heiße Boraxperle wird in die flüssige oder feste Analysensubstanz eingetaucht und die daran haftende Probe in das Boratglas eingeschmolzen. Bei zu geringen Substanzmengen bleibt die Perle farblos. Sie kann zur weiteren Probenaufnahme erneut in die Analysensubstanz eingetaucht werden. Bei zu großen Substanzmengen wird die Perle schwarz. In diesem Fall wird ein Teil der geschmolzenen Perle vom Magnesiastäbchen abgeschüttelt und die Perle durch Aufnahme von weiterem Tetraborat verdünnt. Anschließend wird die Boraxperle wieder gründlich in der Oxidationsflamme geglüht, um Rußpartikel zu oxidieren. Die fertige Perle wird aus der Flamme gezogen und die Farbe im heißen und im kalten Zustand geprüft.

JB512 Oxidationsschmelze: Geschmolzenes Kaliumnitrat ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Bei der Oxidation von Mangan- und Chromverbindungen entstehen dabei Salze mit charakteristischer Farbe, sodass die Oxidationsschmelze gleichzeitig als Aufschluss von Chrom- und Manganoxiden und als Nachweis dieser Metalle verwendet werden kann. Soda dient dabei als basisches Flussmittel und hilft somit beim Aufschluss der Oxide und der Bildung von Oxometallaten. Mangan wird zu grünem Manganat(VI), Chrom zu gelbem Chromat(VI) oxidiert. Manganat(VI) disproportioniert in Eisessig zu Braunstein und Permanganat, das durch seine violette Farbe identifiziert werden kann. Eine evtl. entstandene Blaufärbung indiziert die Bildung von Mn(V), die Disproportionierung unterbleibt in diesen Falle.

Eine kleine Spatelspitze der Ursubstanz wird mit etwa der 6fachen Menge einer 1:1-Mischung aus Na_2CO_3 und KNO_3 verrieben und auf einer Magnesiumrinne in oxidierender Flamme geglüht, bis die Gasentwicklung aufhört. Liegt die Probe gelöst vor, so wird die Soda/Kalisalpeter-Mischung mit einigen Tropfen der Probe befeuchtet, wobei nach Zugabe jedes Tropfens durch vorsichtiges Erhitzen getrocknet wird. Ist der Schmelzkuchen durch andere Elemente als Mangan und Chrom schwarz gefärbt, sollte noch länger geglüht werden. Verschwindet die schwarze Farbe nicht, ist die Farbe des Manganats bzw. Chromats oft auf der Unterseite der Magnesiumrinne oder am Rand des Schmelzkuchens besser zu sehen. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit wenig Wasser in ein Uhrglas oder eine Tüpfelplatte gewaschen. Anschließend lässt man einen Tropfen Eisessig vom Rand her in die Lösung einfließen.

Marsh-Probe auf As und Sb: s. Kap. 6.4

JB365

Leuchtprobe auf Sn: s. Kap. 6.5

JB377

Pfennig-Probe auf Hg: s. Kap. 5.3

JB335

NH₄⁺-Nachweis: s. Kap. 10.4

JB486

3.2 Lösungsversuche

Lösungsversuche werden nacheinander mit folgenden Lösungsmitteln, jeweils zuerst in der Kälte, dann unter Erhitzen, unternommen:

- Wasser
- 2N Essigsäure
- 2N HCl
- konz. HCl
- 2N HNO₃
- konz. HNO₃

Dabei sollte nicht vergessen werden, dass es sich bei einem in HCl unlöslichen Rückstand auch um die Chloridniederschläge der HCl-Gruppe handeln kann. Dies ist der Fall, wenn der Niederschlag mit HCl weiß und die Ursubstanz in 2N Essigsäure löslich ist. In diesem Fall wird in 2N HCl gelöst, der Niederschlag abzentrifugiert und als HCl-Gruppe behandelt.

Bleibt in allen Lösungsmitteln ein unlöslicher Rückstand, wird dasjenige Lösungsmittel gewählt, in dem sich alle Komponenten außer diesem Rückstand lösen. Dann wird der Rückstand abzentrifugiert und aufgeschlossen (s.u.).

Wurde konz. HCl gewählt, löst man in möglichst wenig Lösungsmittel und verdünnt anschließend mit Wasser auf das fünffache Volumen (das entspricht in etwa 2N HCl). Dabei gehen Konzentrationsniederschläge von KCl, NaCl, MgCl₂ etc. in Lösung, während Chloridkomplexe wie [PbCl₄]²⁻ oder [AgCl₂]⁻ zerfallen und Chloridniederschläge bilden.

Wurde Salpetersäure verwendet, sollte diese vor Beginn des Trennungsgangs entfernt werden, da sonst bei der Sulfidfällung aufgrund der oxidierenden Wirkung der Salpetersäure Schwefel ausfallen kann. Dazu wird die Lösung mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt und auf 0.5 ml eingeeengt. Die Lösung wird auf 2-3 ml verdünnt und evtl. vorhandener Niederschlag als HCl-Gruppenfällung behandelt.

3.3 Aufschlussverfahren

Auswahl schwerlöslicher Niederschläge:

Substanz	Farbe	Aufschlussverfahren
AgCl	weiß	verd. NH ₃ oder NH ₄ Cl-Lösung
AgBr	hellgelb	konz. NH ₃
AgI	gelb	Thiosulfat-Lösung
Erdalkalisulfate	weiß	basischer Aufschluss
PbSO ₄	weiß	heiße ammoniakalische Tartrat-Lösung
Silicate	weiß	basischer Aufschluss
MgO (geglüht)	weiß	saurer Aufschluss
TiO ₂	weiß	saurer Aufschluss
MnO ₂	braun	saurer Aufschluss oder Oxidationsschmelze
Al ₂ O ₃	weiß	saurer oder basischer Aufschluss
Fe ₂ O ₃	rotbraun	saurer Aufschluss
Cr ₂ O ₃	grün	saurer Aufschluss oder Oxidationsschmelze
SnO ₂	weiß	Freiberger Aufschluss

JB511 **Basischer Aufschluss:** Durch Glühen mit einer Soda-Pottasche-Mischung werden die Sulfate der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba (Magnesiumsulfat ist wasserlöslich) in ihre Carbonate (löslich in verd. Säuren), Aluminiumoxid in Natriumaluminat (löslich in Wasser) und Silicate in Natriumsilicat (löslich in Wasser) überführt. Beim Auflösen der Carbonate muss der Niederschlag unbedingt vorher sulfatfrei gewaschen werden, da ansonsten sofort wieder Erdalkalimetallsulfate ausfallen.

Der unlösliche Rückstand wird mit der 4-6fachen Menge einer 1:1-Mischung aus Na₂CO₃ und K₂CO₃ verrieben und im Porzellantiegel oder auf der Magnesiumrinne 5-10 min geglüht. Die Magnesiumrinne wird anschließend in 1-2 ml kaltem Wasser ausgelaugt. Aluminate und Silicate gehen dabei in Lösung, Erdalkalimetallcarbonate bleiben als Niederschlag. Aluminium und Silicat werden aus dem Überstand nachgewiesen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen, bis im Überstand kein Sulfat mehr nachgewiesen werden kann. Dann wird er in 2N Essigsäure gelöst und die Erdalkalimetall-Ionen nachgewiesen.

JB512 **Saurer Aufschluss:** Kaliumhydrogensulfat kondensiert beim Erhitzen zu Wasser und Kaliumdisulfat. Letzteres zerfällt bei weiterem Erhitzen zu Kaliumsulfat und SO₃. Dieses greift als Lewis-Säure schwerlösliche Metalloxide an, sodass sie zu leichter löslichen Sulfaten reagieren.

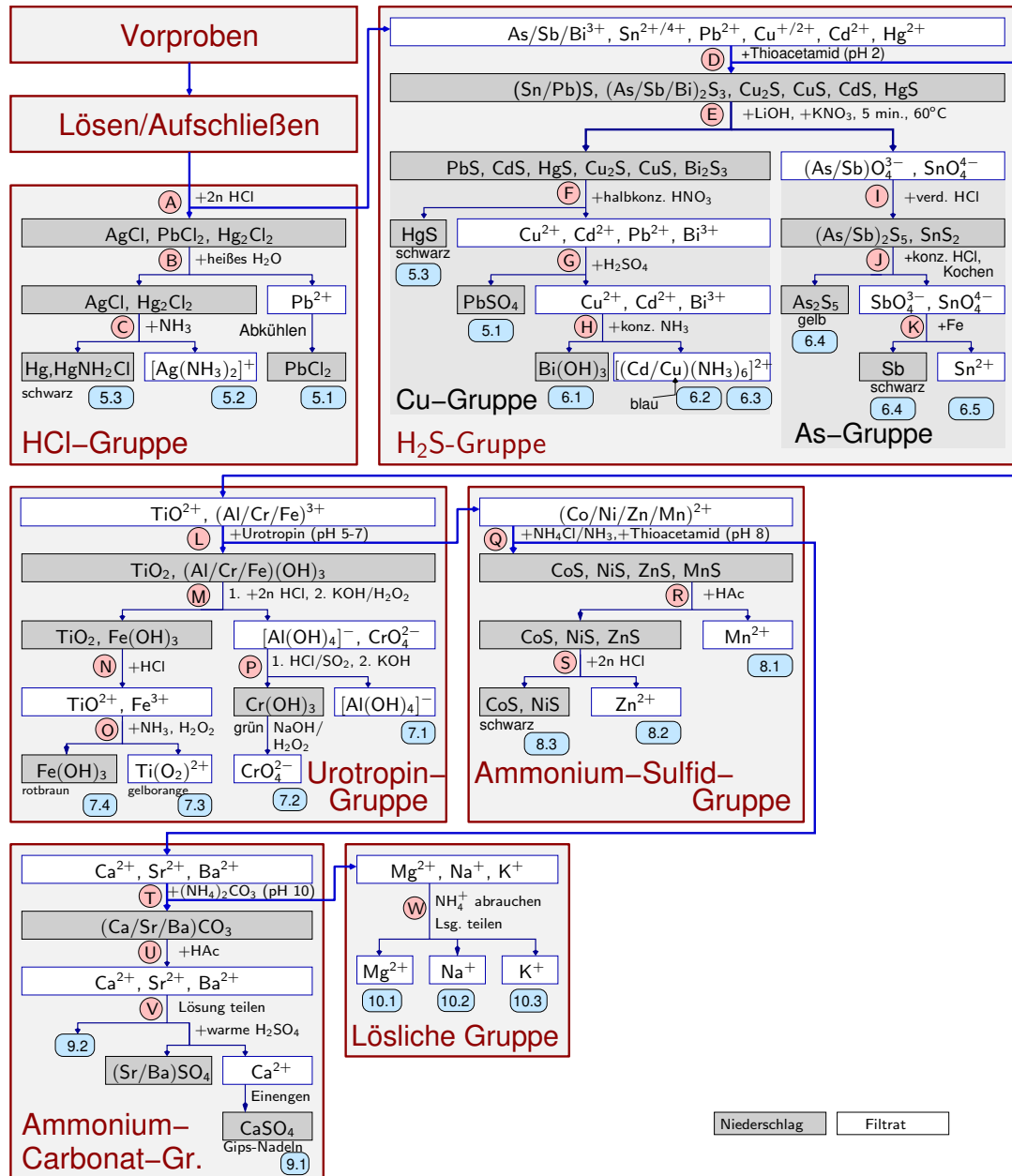
Der unlösliche Rückstand wird mit der 6fachen Menge an KHSO₄ verrieben und im Porzellantiegel oder auf der Magnesiumrinne langsam bis zur Rotglut erhitzt. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Verbleibt ein unlöslicher Rückstand, wird dieser abzentrifugiert und erneut mit KHSO₄ geglüht.

JB513 **Freiberger Aufschluss:** Schwerlösliche Oxide von Metall-Ionen, die Thiosalze $[MS_x]^{n-}$ bilden, können mit elementarem Schwefel zu diesen löslichen Thioverbindungen umgesetzt werden. Zinnstein (SnO₂) geht dabei z.B. in Thiostannat (SnS₃²⁻) über.

Der unlösliche Rückstand wird mit der 6fachen Menge einer 1:1-Mischung aus Schwefel und Na₂CO₃ (wasserfrei) verrieben und im Porzellantiegel oder auf der Magnesiumrinne geschmolzen. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in kaltem Wasser ausgelaugt und überschüssiger Schwefel abzentrifugiert.

JB512 **Oxidationsschmelze:** s. Vorproben (Kap. 3.1)

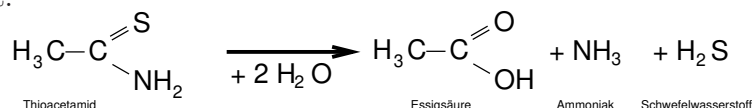
4 Trennung der Kationen



- A** Die Probelösung wird in einem Zentrifugenglas mit 1 ml 2N HCl versetzt und zentrifugiert. Durch Zugabe von weiteren 2-3 Tropfen 2N HCl wird die Fällung auf Vollständigkeit überprüft.
- B** PbCl₂ ist, im Gegensatz zu den anderen Niederschlägen der HCl-Fällung, in heißem Wasser löslich und kann dadurch abgetrennt werden. Dazu wird der Niederschlag der HCl-Fällung mit wenig Wasser aufgeschlämmt, 3-5 min im Wasserbad gekocht und heiß filtriert (evtl. mit heißem Wasser nachspülen). Bei Anwesenheit von Blei bilden sich beim Abkühlen des Filtrats lange Nadeln aus PbCl₂. Enthält die Lösung nur wenig Blei, so kann die Kristallisation durch Einengen des Überstandes beschleunigt oder Nachweise aus der Lösung durchgeführt werden.

C Der Niederschlag wird in 1 ml 2N NH_3 aufgeschlämmt und zentrifugiert. Bei Anwesenheit von Ag^+ geht dieses als Diamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ in Lösung. Die Hg(I) -Teilchen aus dem Hg_2Cl_2 -Niederschlag disproportionieren in Quecksilber(II)-Amidochlorid $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ und elementares Quecksilber. Letzteres ist sehr fein verteilt und färbt dadurch den Niederschlag schwarz.

D Vor weiteren Fällungen muss eventuell vorhandenes Chromat oder Permanganat zu Cr^{3+} bzw. Mn^{2+} reduziert werden, da sie sonst durch ihre stark oxidierende Wirkung die folgende Trennung stören. Dazu wird die HCl -saure Probe mit 2-3 ml Ethanol versetzt. Dieses wird anschließend im Wasserbad verkocht. Der pH-Wert sollte 1-2 betragen. Danach wird die Probelösung im Zentrifugenglas mit 1-2 ml Thioacetamid-Lösung versetzt und für 5 min im Wasserbad erwärmt. Dabei hydrolysiert Thioacetamid zu Essigsäure, Ammoniak und H_2S . Letzteres ist bei kleinen pH-Werten nur sehr wenig dissoziiert.



Die geringe Sulfidkonzentration sorgt dafür, dass nur die schwerlöslichen Sulfide ausfallen. Farbe, Reihenfolge und Menge der Niederschläge können bereits Hinweise auf die vorhandenen Metall-Ionen geben:

HgS , PbS , CuS :	pechschwarz
Bi_2S_3 :	braunschwarz
SnS :	schmutzig-gelb
As_2S_3 :	zitronengelb
Sb_2S_3 :	orange
CdS :	postkastengelb

Falls ein weißer Niederschlag ausfällt, handelt es sich um Polysulfide, die sich im Überschuss von Thioacetamid bilden können. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von weiteren 0.5 ml Thioacetamid-Lösung und erneutes Kochen überprüft.

E Die Fällung der H_2S -Gruppe wird in wenigen ml LiOH/KNO_3 -Lösung gründlich aufgeschlämmt und 5 min auf ca. 60 °C erwärmt. As_2S_3 , Sb_2S_3 und SnS lösen sich hierbei als farblose Oxido-Anionen. Häufig tritt dadurch ein Farbwechsel des verbleibenden Sulfidniederschlags auf.

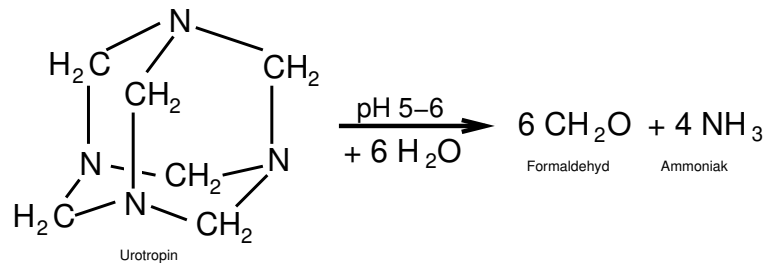
F Der Niederschlag wird mit 1 ml halbkonz. HNO_3 aufgeschlämmt und für 5 min im Wasserbad erhitzt.

G Die Lösung wird mit 5 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt und eingengt, bis keine braunen Dämpfe mehr entstehen. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit 0.5-1 ml Wasser verdünnt.

H Die Lösung wird mit wenigen Tropfen konz. NH_3 vorsichtig auf stark alkalischen pH gebracht.

I Die Lösung wird tropfenweise mit 2N HCl versetzt, bis die Fällung vollständig ist ($\text{pH} < 3$). Starker Säureüberschuss ist zu vermeiden. Die Lösung enthält noch Sulfid-Ionen aus der Thioacetamid-Fällung, daher fallen beim Ansäuern die Sulfide As_2S_5 , Sb_2S_5 und SnS_2 wieder aus. Steht die Lösung der Oxido-Anionen in LiOH/KNO_3 längere Zeit (z.B. über Nacht), so kann diese Fällung allerdings ausbleiben, da S^{2-} vollständig durch KNO_3 zu Sulfat oxidiert wurde. In diesem Fall gibt man einige Tropfen Thioacetamid-Lösung zu und erwärmt 5 min im Wasserbad.

- J** Der Niederschlag wird in 10 Tropfen konz. HCl aufgeschlämmt, 5 min im Wasserbad erhitzt und zentrifugiert.
- K** Die Lösung wird mit Wasser auf 5 ml verdünnt und mit einem Eisennagel versetzt. Dabei scheidet sich Antimon metallisch ab, während Sn^{4+} nur zu Sn^{2+} reduziert wird.
- L** Die Lösung wird in einer Porzellanschale auf 1 ml eingengt. Anschließend wird solange gekocht, bis keine H_2S -Dämpfe mehr entweichen (mit Bleiacetat-Papier überprüfen). Dabei wird das Flüssigkeitsvolumen durch Zugabe von 2N HCl auf ca. 1 ml gehalten. Sind alle H_2S -Dämpfe abgeraucht, wird überschüssige Salzsäure durch Einengen auf wenige Tropfen vertrieben, die Lösung mit Wasser auf 1 ml verdünnt und in ein Zentrifugenglas überführt. Der pH-Wert sollte bei 5-6 liegen. Anschließend wird die mit 1-2 ml Urotropin-Lösung versetzt und 5 min im Wasserbad erwärmt. Dabei hydrolysiert Urotropin zu Formaldehyd und Ammoniak.



Letzterer hebt langsam den pH-Wert, sodass schwerlösliche Hydroxide ausfallen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von weiteren 0.5 ml Urotropin-Lösung und erneutes Kochen überprüft. Nach der Fällung sollte der pH-Wert 7-8 betragen.

- M** Der Niederschlag wird in möglichst wenig 2N HCl gelöst und vorsichtig (!) in 4 ml einer Lösung von 10-15 Tropfen 30%iger H_2O_2 in 30%iger KOH eingetropft (alkalischer Sturz). Dazu wird die Probelösung tropfenweise in die alkalische Lösung gegeben und nach jedem Tropfen kräftig geschüttelt.
- N** Der Niederschlag wird in möglichst wenig 2N HCl gelöst. Gelegentlich kann bei der Urotropinfällung Mangan als $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ausfallen. Dies verbleibt dann an dieser Stelle als unlöslicher schwarzbrauner Rückstand von MnO_2 , der abgetrennt und mit PbO_2 nachgewiesen werden kann (s. Kap. 8.1).
- O** Die Lösung wird vorsichtig in 1 ml einer Lösung von 2-3 Tropfen 30%iger H_2O_2 in konz. NH_3 eingetropft. Der Niederschlag wird anschließend gründlich mit Wasser gewaschen und in wenig 2N HCl gelöst.
- P** Chromat wird aus dem Überstand des alkalischen Sturzes nachgewiesen. Anschließend wird mit möglichst wenig halbkonz. HCl angesäuert und zur Reduktion von Chromat mit wenig SO_2 -Wasser versetzt, bis ein SO_2 -Geruch bestehen bleibt. Anschließend wird überschüssiges SO_2 durch Einengen auf 0.5-1 ml vertrieben. Bei Zugabe von KOH fällt grünes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus. Soll dieses wieder oxidiert werden, wird gelöst, mit 1-2 ml einer Mischung von verd. Natronlauge und 3%iger Wasserstoffperoxid-Lösung (1:1) versetzt und 3-4 min gekocht.
- Q** Der Überstand der Urotropingruppe wird in der Porzellanschale auf etwa 1 ml eingengt. Anschließend gibt man eine kleine Spatelspitze Ammoniumchlorid zu und bringt die Lösung durch tropfenweise Zugabe von 2N Ammoniak auf pH 7-9. Die Probe wird in ein Zentrifugenglas überführt und mit 1-2 ml Thioacetamid-Lösung versetzt. Zur

Fällung der Sulfide wird einige Minuten im Wasserbad gekocht und anschließend zentrifugiert. Durch Zugabe von weiteren 0.5 ml Thioacetamid-Lösung und erneutes Kochen wird die Fällung auf Vollständigkeit überprüft. In deutlichem Überschuss an Thioacetamid können hier auch weiße Polysulfide ausfallen. Es empfiehlt sich, den Überstand der Fällung über Nacht stehen zu lassen, da ZnS oft erst sehr spät ausfällt.

- R** Der Niederschlag der Ammoniumsulfid-Fällung wird in 2N Essigsäure aufgeschlämmt und zentrifugiert. Dabei geht Mangan als Mn^{2+} in Lösung, die anderen Sulfide sind unlöslich.
- S** Der Niederschlag der Ammoniumsulfid-Fällung wird in 2N Salzsäure aufgeschlämmt, kurz erhitzt und zentrifugiert. Dabei geht Zink als Zn^{2+} in Lösung, die anderen Sulfide sind unlöslich.
- T** Die Lösung wird mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt und in einer Porzellanschale zur Entfernung von H_2S gerade bis kurz vor die Trockene eingedampft (nicht weiter erhitzen, da sonst schwerlösliche Oxide entstehen können!). Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in möglichst wenig 2N HCl gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von 1-2 ml gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (pH 9-10) und kurzes Aufkochen werden die Carbonate gefällt. Nach dem Abkühlen wird abzentrifugiert und die Fällung durch weitere Zugabe von gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung auf Vollständigkeit überprüft. Besteht der Verdacht, dass der Niederschlag noch Stör-Ionen enthält (z.B. weil er farbig ist), kann er durch Auflösen in möglichst wenig 2N HCl und erneute Fällung mit gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gereinigt werden.
- U** Die Carbonatniederschläge werden in möglichst wenig 2N Essigsäure gelöst.
- V** Die Lösung wird aufgeteilt. Aus einem Teil werden Strontium und Barium direkt nachgewiesen. Die Anwesenheit von Calcium stört dabei nicht. Der andere Teil wird mit 2 ml 2N H_2SO_4 versetzt, 5 min auf dem Wasserbad erhitzt und bei einer Temperatur von ca. 40 °C zentrifugiert. Dadurch werden die auch in der Wärme schwerlöslichen Sulfate von Strontium und Barium abgetrennt. Das in der Wärme teilweise lösliche Calciumsulfat fällt beim Abkühlen als Gipsnadeln ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aus. Enthält die Lösung nur wenig Calcium-Ionen kann die Fällung auch ausbleiben. In diesem Fall können Gipsnadeln auch durch Einengen von 2-3 Tropfen der Lösung auf dem Objektträger erzeugt werden (s. Kap. 9.1).
- W** Aus dem Überstand der Carbonatfällung müssen Ammoniumsalze entfernt werden, da sie die Nachweise von Magnesium, Natrium und Kalium stören können. Dazu wird die Lösung vorsichtig mit 5 Tropfen konz. HCl und 10 Tropfen konz. HNO_3 versetzt und langsam in einer Porzellanschale bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen in möglichst wenig Wasser gelöst. Falls ein in Wasser unlöslicher Rückstand verbleibt, handelt es sich wahrscheinlich um MgO. Die Lösung wird in drei Teile aufgeteilt, aus denen Magnesium, Natrium und Kalium nachgewiesen werden.

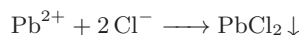
5 Nachweise der Ionen der HCl-Gruppe

5.1 Nachweis von Pb

Da Blei(II)-Chlorid bei Raumtemperatur zu etwa 1% in Wasser löslich ist, kann Blei sowohl in der HCl- als auch in der H₂S-Gruppe auftreten.

Nachweis als PbCl₂-Nadeln: Pb²⁺ bildet mit Chlorid-Ionen einen weißen Niederschlag von PbCl₂. Dieser ist in der Hitze löslich und kristallisiert beim Abkühlen in Form dünner Nadeln aus, die oft schon mit bloßem Auge sichtbar sind. JB341

Die Probelösung wird mit 1 ml 2N HCl versetzt. Alternativ kann auch der Niederschlag der HCl-Fällung verwendet werden. Der Niederschlag wird durch Aufkochen gelöst und langsam abgekühlt. Alternativ kann auch ein Tropfen der heißen Lösung auf einen Objektträger aufgebracht werden.



Nachweis als PbCrO₄: Pb²⁺ bildet mit Chromat-Ionen einen gelben Niederschlag von PbCrO₄. Zur mikrokristallinen Untersuchung kann dieser in Form von gelben Stäbchen kristallisiert werden. JB342

0.5-1 ml der alkalischen Probelösung werden mit einem Tropfen 0.5 M K₂CrO₄-Lösung versetzt und mit halbkonz. Essigsäure schwach angesäuert. Zur mikrokristallinen Untersuchung wird ein Tropfen der Probelösung auf einem Objektträger mit einem Tropfen 2N HNO₃ versetzt und leicht erwärmt. Anschließend wird unter dem Mikroskop ein möglichst kleiner Kaliumdichromat-Kristall in den Tropfen gelegt und die Kristallbildung beobachtet. Liegt Blei als Chloridniederschlag aus der HCl-Fällung vor, so wird dieser zuvor mit wenig ammoniakalischer Tartrat-Lösung aufgelöst.



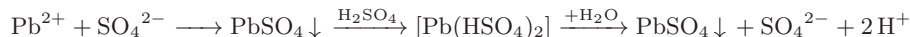
Nachweis als PbI₂: Bei Zugabe von Iodid zu einer Pb²⁺-haltigen Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag von PbI₂, der sich bei weiterer Zugabe von Iodid als PbI₄²⁻-Komplex auflöst. Aus heißer Lösung kann PbI₂ als gelbe Plättchen mit charakteristischer Kristallform gefällt werden. JB342

0.5-1 ml der Probelösung werden tropfenweise mit verd. KI-Lösung versetzt. Zur mikrokristallinen Untersuchung wird nur soviel Iodid-Lösung zugegeben, dass die Fällung möglichst vollständig ist. Anschließend wird die Lösung aufgeköcht, 2 Tropfen der heißen Lösung auf einen Objektträger aufgebracht und nach dem Abkühlen unter dem Mikroskop betrachtet. Liegt Blei als Chloridniederschlag aus der HCl-Fällung vor, so wird dieser zuvor mit wenig ammoniakalischer Tartrat-Lösung aufgelöst.



Nachweis als PbSO₄: Bleisulfat ist in Wasser schwerlöslich, löst sich aber in konz. Schwefelsäure als komplexe Säure H₂[Pb(SO₄)₂]. Wird diese in Wasser eingegossen, fällt erneut Bleisulfat aus. JB342

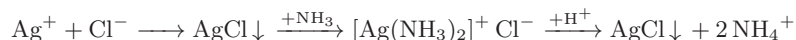
0.5-1 ml der Probelösung werden mit 1-2 ml 2N Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert und in konz. Schwefelsäure gelöst. Anschließend wird die Lösung vorsichtig in 5-10 ml Wasser eingegossen.



5.2 Nachweis von Ag

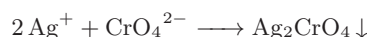
JB322 **Nachweis als AgCl:** Ag^+ bildet mit Chlorid-Ionen einen weißen Niederschlag von AgCl. Dieser ist in Ammoniak löslich, da die Silber-Ionen einen Diamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ bilden. Beim Ansäuern werden die NH_3 -Liganden zu Ammonium protoniert, sodass erneut AgCl ausfällt.

Einige Tropfen der Probelösung werden mit 1 ml 2N HCl versetzt und der Niederschlag zentrifugiert. Alternativ kann auch der Niederschlag der HCl-Fällung verwendet werden. Anschließend wird in 2N Ammoniak gelöst und erneut mit 2N HCl gefällt.



JB323 **Nachweis als Ag_2CrO_4 :** Ag^+ bildet mit Chromat-Ionen einen orangebraunen Niederschlag von Silberchromat.

Einige Tropfen der neutralen Probelösung werden tropfenweise mit 0.5 M K_2CrO_4 -Lösung versetzt.

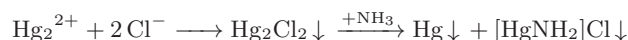


5.3 Nachweis von Hg

Quecksilber kann in HCl- und H_2S -Gruppe auftreten, da Hg(I) schon als Chlorid, Hg(II) erst als Sulfid gefällt werden kann.

JB336 **Nachweis von Hg(I) als Kalomel:** Ein Niederschlag von Hg_2Cl_2 (Kalomel) disproportioniert bei Zugabe von Ammoniak zu Quecksilber(II)-Amidochlorid ($[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$) und elementarem Quecksilber. Letzteres ist sehr fein verteilt und färbt dadurch den Niederschlag schwarz.

Aus 0.5-1 ml Probelösung wird mit 1 ml 2N HCl Quecksilber(I)-Chlorid gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit einigen Tropfen 2N Ammoniak versetzt.



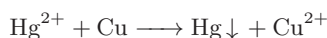
JB338 **Nachweis durch Reduktion:** Quecksilber wird durch Zinn(II) zu einem grauen bis schwarzen Niederschlag von fein verteiltem metallischem Quecksilber reduziert. Liegt Quecksilber als Hg^{2+} vor, so entsteht bei langsamer Zugabe der SnCl_2 -Lösung zunächst das weiße Quecksilber(I)-Chlorid.

0.5-1 ml der Probelösung oder des Überstandes aus Schritt A werden tropfenweise mit verdünnter SnCl_2 -Lösung versetzt.



JB335 **Nachweis als Kupfer-Amalgam (Cent-Probe):** Quecksilber wird durch Kupfermetall zum Element reduziert und bildet silbern spiegelndes Kupfer-Amalgam. Andere Edelmetalle bilden unter denselben Bedingungen graue Niederschläge, jedoch keine silbernen Spiegel. Zur Unterscheidung von Silber und Quecksilber wird das Centstück kurz in die Brennerflamme gehalten. Die flüchtige Quecksilberverbindung verdampft, während bei Silber der metallische Überzug bestehen bleibt.

Ein Tropfen der HNO_3 -sauren Probe wird auf ein Stück Kupferblech oder ein 1-, 2-, oder 5-Cent-Stück (vorher kurz in 2N HCl waschen) aufgebracht. Nach 10 min wird das Kupferblech mit einem Papiertuch vorsichtig poliert und anschließend kurz in die Brennerflamme gehalten.



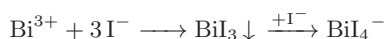
6 Nachweise der Ionen der H₂S-Gruppe

6.1 Nachweis von Bi

Nachweis als Iodid und Iodidokomplex: Aus schwach saurer Lösung kann Bismut mit Iodid als schwarzer Niederschlag von BiI₃ gefällt werden. Im Überschuss des Fällungsmittels löst sich BiI₃ als orangegelber Iodidobismutat-Komplex BiI₄⁻.

JB347

Die Probelösung wird mit wenig 2N Schwefelsäure leicht angesäuert und zuerst wenig, dann etwas mehr festes KI zugegeben.



Nachweis als Thioharnstoff-Komplex: Bi³⁺ bildet mit Thioharnstoff einen intensiv gelb gefärbten Komplex. Zur Komplexbildung von Stör-Ionen wird Weinsäure zugegeben.

JB345

1-2 Tropfen der Probelösung werden auf der Tüpfelplatte nacheinander mit 1-2 Tropfen 2N Salpetersäure, einer kleinen Spatelspitze Weinsäure und einer kleinen Spatelspitze Thioharnstoff versetzt. Alternativ kann der Versuch als „Bismut-Rutsche“ durchgeführt werden. Dazu wird ein Filterpapier in der Mitte gefaltet, entlang der Falz werden von links nach rechts nacheinander Ursbstanz (links), Weinsäure (Mitte) und Thioharnstoff (rechts) gegeben. Dann wird das Papier leicht schräg nach rechts unten gehalten und einige Tropfen verd. Salpetersäure auf die Probe gegeben. Die gelöste Probe durchläuft die verschiedenen Feststoffe und bildet mit dem Thioharnstoff den gelben Komplex.



Nachweis als Bi-DADO-Komplex: Bi³⁺ bildet mit Diacetyldioxim einen intensiv gelb gefärbten Niederschlag.

JB347

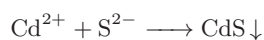
Die nicht zu saure Probelösung wird erhitzt und noch in der Hitze mit Diacetyldioxim-Lösung versetzt. Sind Sulfat oder Nitrat vorhanden, versetzt man die Lösung vor dem Erhitzen mit einer Spatelspitze NaCl. Anschließend wird Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugegeben. Da Cu und Cd stören können, muss die Trennung bei Schritt H sehr sorgfältig erfolgen.

6.2 Nachweis von Cd

Nachweis als Sulfid: CdS kann anhand seiner charakteristischen postgelben Farbe identifiziert werden.

JB357

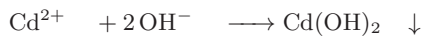
0.5-1 ml der etwa pH-neutralen Probelösung werden mit einigen Tropfen Thioacetamid-Lösung 2-3 min gekocht. Bei Anwesenheit von Kupfer muss dieses zuerst mit NaCN-Lösung (Vorsicht, hochgiftig!) maskiert werden, bis die Lösung nicht mehr blau gefärbt ist.



Nachweis als Hydroxid: Bei Abwesenheit von Kupfer (oft schon durch Vorproben oder durch die Farbe der Lösungen erkennbar) kann der Trennungsschritt H weggelassen werden und statt Ammoniak 2N NaOH zugegeben werden. Cadmium- und Bismuthydroxid (beide weiß) fallen dabei aus, Cadmiumhydroxid ist aber im Gegensatz zu Bismuthydroxid in verdünnter Essigsäure löslich.

JB357

Der kupferfreie Überstand aus Schritt G wird mit verdünnter Natronlauge bis zum alkalischen pH-Wert versetzt. Die Lösung wird abzentrifugiert, der Überstand verworfen und der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure aufgeschlämmt.



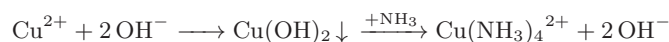
6.3 Nachweis von Cu

JB350 Vorprobe durch Flammenfärbung: Kupfer färbt die oxidierende Bunsenflamme blaugrün.

JB350 Vorprobe als Boraxperle: Kupfer färbt die Boraxperle in der oxidierenden Flamme blau, bei Anwesenheit von Sn(II) rot.

JB352 Nachweis als Amminkomplex: Bei Zugabe von Ammoniak-Lösung zur einer Kupfer(II)-Lösung bildet sich zunächst ein hellblauer Hydroxidniederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels als tiefblauer Tetramminkomplex löst.

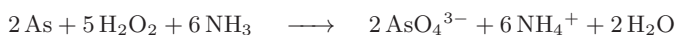
Zu wenigen Tropfen der Probelösung wird tropfenweise 2N Ammoniak zugegeben. Wurde der Trennungsgang korrekt durchgeführt, ist die typische Farbe des Komplexes bei der Fällung von Bismuthydroxid mit Ammoniak (Schritt H) bereits sichtbar.



6.4 Nachweis von As und Sb

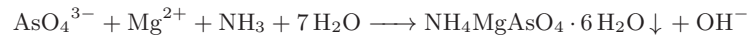
JB365 Nachweis von As und Sb mit der Marsh-Probe: (**Vorsicht: AsH₃ und SbH₃ sind extrem giftig!**) Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff (frisch gebildeter Wasserstoff aus H⁺ an Zn-Metall) kann aus arsen- und antimonhaltigen Verbindungen AsH₃ bzw. SbH₃ gebildet werden. Dieses ist gasförmig und verbrennt in der Wasserstoffflamme zum entsprechenden Metall, das als Spiegel auf eine Porzellanschale abgeschieden werden kann. Zur Unterscheidung von As und Sb wird der unterschiedliche metallische Charakter der beiden Elemente genutzt: Arsenmetall löst sich in ammoniakalischer H₂O₂-Lösung, während sich Antimonmetall in 2N HCl löst. Dieser Versuch ist unter Aufsicht eines Assistenten durchzuführen!

Zunächst wird ein zu einem Reagenzglas passender durchbohrter Stopfen mit einer Pasteurpipette versehen. Eine Spatelspitze der Probe bzw. einige Tropfen der Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 2-3 Zink-Granalien und einer kleinen Spatelspitze Kupfersulfat versetzt. Das Reagenzglas wird etwa zu zwei Dritteln mit halbkonz. HCl gefüllt und sofort mit dem Stopfen verschlossen. Nach vollständiger Verdrängung der Luft aus dem Reagenzglas (Knallgasprobe) entzündet man den Wasserstoff an der Pipettenspitze und hält die Flamme nacheinander an die Innenseite zweier kalter, trockener Porzellanschalen (nicht zu lang mit der Flamme an einer Stelle bleiben!). Zur Unterscheidung von As und Sb wird der Metallspiegel in einer Schale mit 2N HCl, in der anderen mit ammoniakalischer H₂O₂-Lösung (30%ige H₂O₂-Lösung mit einigen Tropfen 2N NH₃) behandelt.



JB369 Nachweis von As als NH₄MgAsO₄ · 6 H₂O: Arsenat(V) bildet mit Mg²⁺- und Ammonium-Ionen Kristalle mit typischer Kristallform.

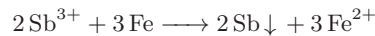
Einige Tropfen der Probelösung oder eine kleine Spatelspitze des Sulfidniederschlags werden mit 0.5-1 ml ammoniakalischer H_2O_2 -Lösung versetzt. Löst sich der Niederschlag nicht auf, so kann leicht erwärmt werden. Anschließend werden 1-2 Tropfen dieser Lösung auf einem Objektträger mit jeweils derselben Menge konz. Ammoniak und MgCl_2 -Lösung vermischt und die entstehenden Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet.



Nachweis von Sb durch Reduktion: Aus Sb(III)- und Sb(V)-haltigen Lösungen kann mit unedleren Metallen wie Fe, Sn oder Zn metallisches Antimon abgeschieden werden. Dieses ist in 2N HCl löslich. Da Zinn(IV) durch Eisen nur zu Zinn(II), nicht aber zum Element reduziert wird, kann die Reaktion zur Trennung von Sb und Sn genutzt werden.

JB371

Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird mit einem Eisennagel oder einer Büroklammer versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich metallisches Antimon in Form eines schwarzen Niederschlags ab. Dieser kann in 2N HCl gelöst werden. Ist die Lösung zu sauer, kann sich der Eisennagel auflösen und der darin enthaltene Kohlenstoff einen positiven Nachweis vortäuschen. Kohlenstoff ist allerdings nicht in HCl löslich.



6.5 Nachweis von Sn

Nachweis durch Leuchtprobe: SnCl_2 zeigt in der reduzierenden Bunsenflamme blaue Fluoreszenz.

JB377

Ein großes Reagenzglas wird zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt und darin 1-2 Körnchen Kaliumpermanganat aufgelöst (dient zur Kühlung und als Farbkontrast). Eine Spatelspitze bzw. einige Tropfen der Probe werden in einem kleinen Becherglas mit 2-3 Zink-Granalien und 2-4 ml halbkonz. HCl versetzt. Das Reagenzglas wird in die Lösung getaucht, sodass ein Tropfen daran hängen bleibt. Dieser wird in die reduzierende Bunsenflamme gehalten. Bei Anwesenheit größerer Mengen Nitrat oder Arsen kann die Lumineszenz unterbleiben. **Vorsicht!** Sind Arsen oder Antimon in der Probe enthalten, so kann hochgiftiges MH_3 entstehen!

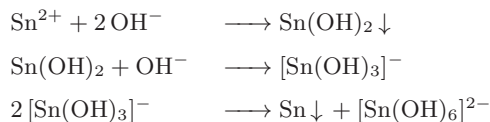
Nachweis mit Morin: Zinn(II) bildet mit Morin einen gelbgrün fluoreszierenden Komplex.

Ein Tropfen der HCl-sauren Probelösung wird auf einem Filterpapier über Ammoniak geräuchert und mit einem Tropfen Morin-Lösung versetzt. Anschließend wird das Filterpapier ca. 4 min in Ethanol/Eisessig (20:1) gebadet und im UV-Licht (366 nm) geprüft. Eine Blindprobe ist unbedingt erforderlich.

Nachweis durch Disproportionierung des Hydroxids: Zinn(II)-Hydroxid disproportioniert beim Kochen in stark alkalischer Lösung zu Zinn(IV) und elementarem Zinn, das die Lösung schwarz färbt.

JB378

Zum Überstand aus Schritt K wird tropfenweise konz. NaOH gegeben. Der weiße Niederschlag von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ löst sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder auf. Anschließend wird die Lösung gekocht.



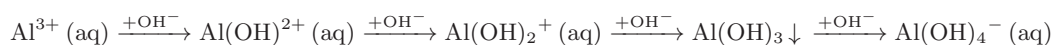
7 Nachweise der Ionen der Urotropingruppe

7.1 Nachweis von Al

Nachweis durch Amphoterie: Aluminium bildet in wässriger Lösung je nach pH-Wert verschiedene Hydroxido-Komplexe von $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ bis $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Bei annähernd neutralem pH-Wert ist das unlösliche Hydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ stabil, bei kleinerem pH-Wert bilden sich kationische, bei größerem anionische Spezies. Bei vorsichtiger Zugabe von verdünnter Base zu einer schwach sauren Aluminiumsalz-Lösung wird die Bildung eines weißen Niederschlages beobachtet, der sich bei weiterer pH-Wert-Erhöhung wieder auflöst.

JB411

Die Probelösung wird tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt.



Nachweis als Thénards-Blau: Aluminiumsalze bilden beim Glühen mit stark verdünnter Cobaltsalz-Lösung THÉNARDS-Blau, einen Spinell der Zusammensetzung CoAl_2O_4 .

JB412

Aus der Probelösung wird Aluminium als Hydroxid gefällt und der Niederschlag gewaschen (s. Nachweis durch Kryolith-Probe). Auf einer Magnesiumrinne wird eine Spatelspitze des Aluminiumhydroxids mit 1-2 Tropfen 0.02%iger Cobaltnitrat-Lösung befeuchtet und in der oxidierenden Bunsenflamme geglüht. Um den Schmelzvorgang zu verbessern kann außerdem etwas KCl zugegeben werden. Ein Überschuss von Cobalt ist unbedingt zu vermeiden, da sonst schwarzes Co_3O_4 entsteht. Außerdem besitzen einige Cobaltsalze eine grünblaue Farbe (Blind- und Vergleichsprobe machen!).



Nachweis durch Kryolith-Probe: Der beim Nachweis durch Amphoterie aufgetretene weiße Niederschlag kann durch die Kryolith-Probe eindeutig als $\text{Al}(\text{OH})_3$ identifiziert werden. Versetzt man den Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit NaF -Lösung, so bildet sich der äußerst stabile Hexafluoroaluminat-Komplex (Kryolith = Na_3AlF_6). Dabei werden die zuvor gebundenen Hydroxid-Ionen frei und können mit einem pH-Indikator nachgewiesen werden.

Zur vollständigen Fällung des Niederschlages wird die schwach saure Probelösung mit Urotropin gekocht (siehe Urotropinfällung). Alternativ kann auch die alkalische Aluminat-Lösung mit 1-2 Spatelspitzen Ammoniumchlorid abgestumpft und kurz aufgekocht werden. Der Niederschlag wird mit Wasser neutral gewaschen und in 1-2 ml Wasser suspendiert. Anschließend werden ein Tropfen Phenolphthalein und 5 Tropfen NaF -Lösung zugegeben.



Nachweis mit Morin: Morin bildet mit Al^{3+} einen intensiv gelbgrün fluoreszierenden Komplex.

JB414

Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit 1-3 Tropfen Eisessig angesäuert (pH-Wert überprüfen!) und mit einem Tropfen Morin-Lösung versetzt. Die Lösung wird unter dem UV-Licht (366 nm) betrachtet. Da größere Mengen Natrium-Ionen einen positiven Nachweis vortäuschen können, sollte der Nachweis nicht auf einem Filterpapier durchgeführt werden. Außerdem darf zur Trennung $\text{Al}+\text{Cr}$ von $\text{Fe}+\text{Ti}$ nur KOH , keinesfalls aber NaOH verwendet werden. Eine Blindprobe ist unbedingt erforderlich.

7.2 Nachweis von Cr

JB420 Vorprobe als Boraxperle: Chrom färbt die Boraxperle in der oxidierenden Flamme smaragdgrün.

Nachweis durch Oxidationsschmelze: s. Vorproben (Kap. 3.1)

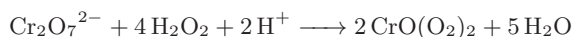
JB422 Nachweis durch Chromat-Dichromat-Gleichgewicht: In alkalischen Lösungen liegt Chrom(VI) als Chromat (CrO_4^{2-}) vor, während es bei saurem pH zu Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) kondensiert. Chromat ist intensiv gelb, Dichromat orange gefärbt.

Die Probelösung wird abwechselnd mit 2N NaOH auf alkalischen bzw. mit 2N HCl auf sauren pH gebracht.



JB425 Nachweis als Chromperoxid: In salpeter- oder schwefelsaurer Lösung bildet Chrom(VI) blaues Chromperoxid $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, das in Wasser schnell wieder zerfällt. Als ungeladene Spezies kann CrO_5 mit Ether extrahiert und dadurch stabilisiert werden.

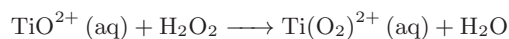
Die kalte Probelösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit 1 ml Diethylether überschichtet. Anschließend wird tropfenweise 3%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und kräftig geschüttelt.



7.3 Nachweis von Ti

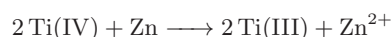
JB444 Nachweis als Peroxidotitan-Komplex: Titan(IV)-Ionen bilden in saurer Lösung mit Wasserstoffperoxid einen orangefarbenen Komplex $\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}$.

1-2 Tropfen der sauren Probelösung werden auf einer Tüpfelplatte mit 2-3 Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Besteht der Verdacht, dass noch Fe^{3+} -Ionen enthalten sind, z. B. weil die Lösung gelb gefärbt ist, können diese mit wenigen Tropfen konz. Phosphorsäure maskiert werden.



JB444 Nachweis als Ti(III)-HexaquaKomplex: Zink reduziert Ti(IV) zu Ti(III), das in wässriger Lösung rotviolett ist. Etwas zuwarten, die Farbe der Lösung bildet sich meist erst nach einigen Minuten.

Die salzsaure Lösung wird mit einer Spatelspitze Zinkstaub versetzt.

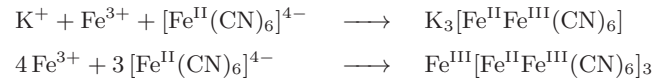


7.4 Nachweis von Fe

JB403 Vorprobe als Boraxperle: Eisen färbt die Boraxperle in der oxidierenden Flamme gelb bis rotbraun.

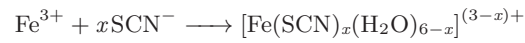
JB408 Nachweis als Berliner Blau: Hexacyanidoferrate(II) bzw. (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/^{3-}$ bilden mit Eisen-Ionen der jeweils anderen Oxidationsstufe die gemischtvalente Verbindung Berliner Blau (kolloidal gelöst oder als Niederschlag, formulierbar als $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$).

Zum Nachweis von Fe(III) wird zu einem Tropfen der schwach sauren Probelösung auf der Tüpfelplatte ein Tropfen Kaliumhexacyanidoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz) gegeben. Analog kann Fe(II) mit rotem Blutlaugensalz (Hexacyanidoferrat(III)) nachgewiesen werden, was aus dem Trennungsgang jedoch nicht nötig ist. Die blaue Farbe des Komplexes sollte über längere Zeit stabil bleiben.



Nachweis mit Thiocyanat: Fe^{3+} -Ionen bilden mit Thiocyanat intensiv rot gefärbte Komplexe wechselnder Zusammensetzungen $[\text{Fe}(\text{SCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)+}$ ($x = 1, 2, 3$). Die Neutralverbindung mit $x=3$ kann mit Ether extrahiert werden. JB409

Zu 1-2 Tropfen der schwach sauren Probelösung wird ein Tropfen Kaliumthiocyanat-Lösung gegeben. Zur Extraktion des Komplexes wird mit 1 ml Diethylether überschichtet und kräftig geschüttelt.



8 Nachweise der Ionen der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

8.1 Nachweis von Mn

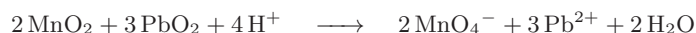
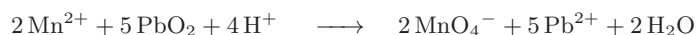
Vorprobe als Boraxperle: Mangan färbt die Boraxperle in der oxidierenden Flamme rotbraun. JB392

Nachweis durch Oxidationsschmelze: s. Vorproben (Kap. 3.1) JB395

Nachweis durch Oxidation mit PbO_2 : Blei(IV)-Oxid ist ein noch stärkeres Oxidationsmittel als Permanganat und kann daher Mangansalze zu Permanganat oxidieren. Dieses kann anhand seiner charakteristischen violetten Farbe identifiziert werden. Bei Anwesenheit von Halogeniden müssen diese vorher entfernt werden. JB396

Eine Spatelspitze der festen Substanz, eines Braunstein-Niederschlags oder der Überstands aus Schritt R wird mit 2-3 ml konz. HNO_3 angesäuert und mit 1-2 Spatelspitzen PbO_2 versetzt. Die Probe wird in einem Reagenzglas einige Minuten in der Flamme erhitzt (Vorsicht Siedeverzüge!) und zum Absetzen des PbO_2 1-2 Minuten stehengelassen. Ist die Farbe der Lösung nicht erkennbar, wird mit 1-2 ml Wasser verdünnt und zentrifugiert.

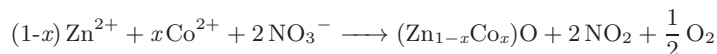
Enthält die Substanz Halogenide oder Peroxid, müssen diese vorher entfernt werden, da sie ebenfalls von PbO_2 oxidiert werden. Dazu wird nach dem Ansäuern mit Silbernitratlösung versetzt, bis nichts mehr ausfällt, gut aufgekocht und zentrifugiert. Der Niederschlag wird verworfen und der Überstand wie oben beschrieben mit Bleidioxid versetzt.



8.2 Nachweis von Zn

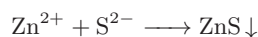
Nachweis als Rinmans-Grün: RINMANS-Grün ist das Mischoxid von Kobalt und Zink $(\text{Co,Zn})\text{O}$ (in vielen Büchern steht fälschlicherweise noch der Spinell ZnCo_2O_4). Prinzipiell kann der Versuch mit jedem Zinksalz durchgeführt werden. Befindet sich Zn^{2+} in Lösung, empfiehlt sich die Fällung als Sulfid (s. Sulfidfällung II). JB398

Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit der doppelten Menge an KCl als Flussmittel vermischt. Wird mit dem Überstand aus Schritt S gearbeitet, wird dieser evtl. eingengt und auf eine Spatelspitze KCl auf der Magnesiarinne gegeben. Nach Zugabe von 3-5 Tropfen 0.02%iger $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird auf der Magnesiarinne geglüht. Tritt keine Färbung auf, kann weitere $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hinzugefügt werden. Eine zu große Menge an Co ist zu vermeiden, da sonst schwarzes Co_3O_4 die grüne Farbe überdeckt. Außerdem besitzen einige Cobalt-Salze eine grünblaue Farbe (Blind- und Vergleichsprobe machen!).



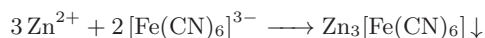
Nachweis als Sulfid: Zink bildet das einzige schwerlösliche weiße Sulfid. Ein weißer Niederschlag in der zweiten Sulfid-Fällung kann demnach schon als positiver Nachweis gewertet werden (Vorsicht: nicht mit MnS oder Polysulfiden verwechseln). JB398

Um sicherzugehen, kann auch nach Abtrennung des Zn^{2+} im Trennungsgang mit der potentiell Zn^{2+} -haltigen Lösung eine weitere Sulfid-Fällung mit Thioacetamid durchgeführt werden.



JB399 **Nachweis als $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:** Zink bildet mit rotem Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ einen braungelben Niederschlag, der in verdünnten Säuren schwer löslich ist.

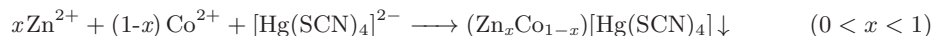
1 ml der neutralen oder schwach sauren Probelösung wird mit wenigen Tropfen einer 1%igen $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung versetzt.



JB400 **Nachweis als $(\text{Zn}, \text{Co})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ oder als $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:** Zink bildet mit Cobalt Thiocyanatomercurat-Mischkristalle, die blau sind. $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ hat eine ähnliche Farbe, bildet sich aber erst nach einigen Minuten (unbedingt Blind- und Vergleichsprobe durchführen!). Der Versuch erfordert eine relativ hohe Zn^{2+} -Konzentration. Deshalb muss Zink zuerst als neutraler Thiocyanato-Komplex $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ ausgeethert und auf einem Filterpapier aufkonzentriert werden. Alternativ kann der Versuch auch als eine charakteristische Kristallfällung durchgeführt werden.

1 ml der neutralen oder schwach sauren Probelösung wird mit einer Spatelspitze Ammoniumthiocyanat versetzt, mit 0.5 ml Diethylether überschichtet und gut geschüttelt. Die gesamte Etherphase wird mit einer Pipette (Vorsicht: kein Wasser mitnehmen!) tropfenweise auf ein Filterpapier aufgetragen. Um eine möglichst hohe Konzentration zu erreichen, wird der nächste Tropfen immer erst aufgetragen, wenn der letzte verdunstet ist. Anschließend wird auf den Tüpfelfleck ein Tropfen $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -Lösung aufgetragen und einige Tropfen 0.02%iger CoSO_4 -Lösung zugegeben.

Der Versuch kann auch ohne Zugabe von Cobaltlösung auf einem Objektträger durchgeführt werden, indem die neutrale oder essigsäure Probelösung mit $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ -Lösung versetzt wird. Es bilden sich farblose, keilartige Kristalle, die häufig x-förmig angeordnet sind.



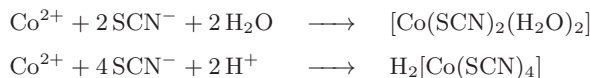
8.3 Nachweis von Ni und Co

Nickel und Cobalt werden nicht weiter aufgetrennt, sie können nebeneinander nachgewiesen werden. Zum Lösen der Sulfidniederschläge werden diese in 1-2 ml 2N Essigsäure aufgeschlämmt, mit wenigen Tropfen 30%iger H_2O_2 -Lösung versetzt und gekocht. Anschließend wird überschüssiges H_2O_2 vollständig mit SO_2 -Wasser reduziert (Nachweis mit TiOSO_4 Kap. 11.4), da sonst die später benötigten Nachweisreagenzien oxidiert werden. Danach wird die Lösung auf 0.5-1 ml eingengt.

JB387 **Vorprobe auf Cobalt als Boraxperle:** Cobalt färbt die Boraxperle in der oxidierenden Flamme blau (vgl. Cobaltglas).

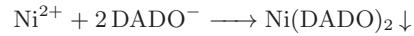
JB388 **Nachweis von Cobalt als Thiocyanat-Komplex:** Co^{2+} bildet mit Thiocyanat in neutraler Lösung den blauen Komplex $\text{Co}(\text{SCN})_2$, der in Wasser allerdings kaum stabil ist. Da er keine Ladung trägt, kann er in einer organischen Phase stabilisiert werden. In saurer Lösung liegt der ebenfalls blaue Komplex $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ vor (stabil in wässriger Lösung, keine Extraktion nötig).

0.5 ml der essigsäuren oder neutralen Probelösung werden mit einer Spatelspitze Ammoniumthiocyanat versetzt, mit ca. 0.5 ml iso-Amylalkohol und 2-3 Tropfen Diethylether überschichtet und gründlich geschüttelt.



JB385 **Nachweis von Nickel als Diacetyldioxim-Komplex:** Ni^{2+} -Ionen bildet mit Diacetyldioxim (= DADO $\hat{=}$ Dimethylglyoxim) einen intensiv rosaroten schwerlöslichen Komplex $\text{Ni}(\text{DADO})_2$.

Ein Tropfen der neutralen, ammoniakalischen oder essigsäuren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Diacetyldioxim-Lösung versetzt. Tritt kein Niederschlag auf, so wird mit einem Tropfen konz. Ammoniak nachgetüpfelt.



Nachweis von Cobalt und Nickel mit Rubeanwasserstoff: Nickel- und Cobalt-Ionen bilden mit Rubeanwasserstoff (Dithiooxalsäurediamid) in ammoniakalischer Lösung einen braunen (Cobalt) bzw. violetten (Nickel) Niederschlag. Sind beide Ionensorten anwesend, so können sie auf dem Filterpapier durch einen Tropfen konz. Ammoniak aufgetrennt werden: es bildet sich ein brauner Fleck, der von einem violetten Ring umgeben ist.

Auf ein Filterpapier wird ein großer Fleck Rubeanwasserstoff-Lösung aufgetragen und getrocknet. Anschließend wird ein kleiner Tropfen der sauren Probelösung aufgetragen und über konz. Ammoniak geräuchert. Zur besseren Auftrennung von Nickel neben Cobalt wird mit einem Tropfen konz. Ammoniak nachgetüpfelt.

9 Nachweise der Ionen der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

9.1 Nachweis von Ca

Vorprobe durch Flammenfärbung: Calcium färbt die oxidierende Bunsenflamme ziegelrot. JB465

Nachweis als Gipsnadeln: Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Da Gips bei Raumtemperatur geringfügig wasserlöslich ist, muss bei verdünnten Lösungen das Flüssigkeitsvolumen reduziert werden, um Kristalle zu erhalten. JB465

1-2 Tropfen der Probelösung werden auf dem Objektträger mit 1-2 Tropfen 2N Schwefelsäure versetzt. Zur Reduktion des Flüssigkeitsvolumens lässt man den Objektträger einige Minuten bei Raumtemperatur oder auf einer heißen Ceranplatte stehen. Die Gipsnadeln kristallisieren in Büscheln vor allem am Rand des Tropfens und sind mitunter sogar mit bloßem Auge sichtbar.



9.2 Nachweis von Sr und Ba

Strontium und Barium werden nicht weiter aufgetrennt. Sie können nebeneinander nachgewiesen werden.

Vorprobe durch Flammenfärbung: Die oxidierende Bunsenflamme wird von Strontium tiefrot und von Barium grün gefärbt. JB467

JB471

Nachweis mit Rhodizonat: Sr^{2+} und Ba^{2+} bilden mit Rhodizonat einen braunen Niederschlag. Dieser kann durch Zugabe von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (N,N-Dimethylammoniumchlorid) auf einem Filterpapier chromatographiert werden. Durch die hygroskopische Wirkung der gesättigten Dimethylammoniumchlorid-Lösung wird Luftfeuchtigkeit als Laufmittel angezogen. Außerdem färbt sich dabei Strontiumrhodizonat violett, während Bariumrhodizonat nach hellrot umschlägt. Strontiumrhodizonat ist im Gegensatz zu Bariumrhodizonat in stark verdünnter Salzsäure löslich. JB473

Auf ein Filterpapier wird ein Tropfen frisch bereiteter Natriumrhodizonat-Lösung aufgebracht. Ist dieser zerlaufen wird mit einem Tropfen Probelösung getüpfelt und gewartet bis dieser eingezogen ist. Dann wird etwas Wasser in ein kleines Becherglas gefüllt, das Filterpapier daraufgelegt, ein Tropfen Dimethylammoniumchlorid-Lösung in dessen Zentrum aufgebracht und mit einem umgedrehten Uhrglas abgedeckt. Nach einigen Minuten kann eine Trennung der Rhodizonate beobachtet werden: bei Anwesenheit von Barium und Strontium bildet sich ein hellroter Fleck, der von einem violetten Ring umgeben ist. Bei unvollständiger Trennung kann mit weiterer Dimethylammoniumchlorid-Lösung nachgetüpfelt werden. Bleibt auch dann noch ein braunroter Rückstand, muss die Probelösung verdünnt und der Versuch wiederholt werden. Zur besseren Unterscheidung von Barium und Strontium kann das Papier mit ca. 0.1M HCl versetzt werden.



Nachweis als Chromate: Strontium und Barium bilden mit Chromat gelbe Niederschläge. Da Strontiumchromat leichter löslich ist als Bariumchromat, fällt es nur aus alkalischer Lösung, während das schwerer lösliche Bariumchromat auch aus schwach sauren JB468

JB471

Lösungen fällt, die Chrom(VI) hauptsächlich als Dichromat enthalten. Beide Niederschläge sind in starken Säuren löslich. Zur Unterscheidung von Strontium und Barium ist bei diesem Nachweis streng auf die korrekte Einstellung des pH-Wertes zu achten. Außerdem kristallisiert Strontiumchromat im Gegensatz zu Bariumchromat in Form charakteristischer Nadeln, die unter dem Mikroskop identifiziert werden können.

In einem Zentrifugenglas werden 0.5-1 ml der essigsäuren Probelösung mit einer Spatelspitze Ammoniumacetat gepuffert und in der Wärme tropfenweise mit 0.5M Kaliumchromat-Lösung versetzt, bis die Lösung durch einen Überschuss an Chromat gelb gefärbt bleibt. Bildet sich dabei ein gelber Niederschlag, so handelt es sich um Bariumchromat. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die Lösung durch tropfenweise Zugabe von verd. Ammoniak auf schwach alkalischen pH-Wert gebracht. Bei Anwesenheit von Strontium fällt dieses als gelber Niederschlag von Strontiumchromat aus.



10 Nachweise der Ionen der löslichen Gruppe

10.1 Nachweis von Mg

Nachweis als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Mg^{2+} bildet mit Ammoniumphosphat einen weißen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat in Form charakteristischer Rhomben, die oft sternartig verästelt sind. Ist die Lösung mit anderen zweiwertigen Kationen verunreinigt, können auch andere weiße Niederschläge ausfallen, die allerdings keine charakteristischen Kristallformen ausbilden.

JB495

1-2 Tropfen der HCl-sauren Probelösung wird auf einem Objektträger mit einem Tropfen Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung und einem Tropfen konz. Ammoniak versetzt. Nach 5-10 min wird die Probe unter dem Mikroskop untersucht.

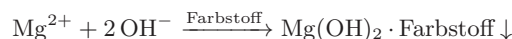


Nachweis als Farblack: Bei Abwesenheit großer Mengen Ammonium-Ionen kann Mg^{2+} als Hydroxid gefällt werden. Sind Farbstoffe wie Chinalizarin oder Titangelb in der Lösung vorhanden, so werden sie in das Hydroxid eingelagert und machen es besser sichtbar: es bildet sich ein kornblumenfarbener (Chinalizarin) bzw. oranger (Titangelb) Farblack.

JB497

JB498

Auf einer Tüpfelplatte werden 2-3 Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Chinalizarin- oder Titangelb-Lösung versetzt. Anschließend wird Magnesiumhydroxid durch Zugabe von reichlich 2N NaOH gefällt. Alternativ kann der Nachweis auch in der Spitze eines Zentrifugenglases durchgeführt werden, da dann die Farbe des Niederschlag besser von der Farbe der Lösung unterschieden werden kann. Um gelösten von eingelagertem Farbstoff unterscheiden zu können, ist eine Blind- und eine Vergleichprobe unbedingt notwendig.



10.2 Nachweis von Na

Vorprobe durch Flammenfärbung: Natrium färbt die oxidierende Bunsenflamme intensiv gelb.

JB475

Nachweis als $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Na^+ bildet mit Magnesiumuranylacetat einen gelben Niederschlag von Natriummagnesiumuranylacetat-Nonahydrat in Form von charakteristischen Oktaedern.

2-3 Tropfen der neutralen oder schwach essigsäuren Probelösung werden auf dem Objektträger auf ca. das halbe Volumen eingeengt (bei Raumtemperatur stehenlassen oder vorsichtig erwärmen) und mit einem Tropfen Magnesiumuranylacetat-Lösung versetzt. Der gebildete Niederschlag wird unter dem Mikroskop untersucht.



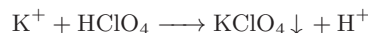
10.3 Nachweis von K

Vorprobe durch Flammenfärbung: Kalium färbt die oxidierende Bunsenflamme fahlviolett. Die Farbe kann durch die intensiv gelbe Flammenfärbung des Natriums überdeckt werden. In diesem Fall wird die Farbe des Natriums durch ein Cobaltglas gefiltert.

JB478

JB479 **Nachweis als KClO_4 :** K^+ bildet mit Perchlorsäure einen weißen Niederschlag von Kaliumperchlorat in Form charakteristischer Rhomben ('Sargdeckel'). Ammonium-Ionen können Kalium isomorph ersetzen und müssen vorher abgeraucht werden.

2-3 Tropfen der HCl-sauren Probelösung werden auf dem Objektträger auf ca. das halbe Volumen eingeengt (bei Raumtemperatur stehenlassen oder vorsichtig erwärmen) und mit einem Tropfen konz. Perchlorsäure versetzt. Der gebildete Niederschlag wird unter dem Mikroskop untersucht.



JB481 **Nachweis als $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:** K^+ bildet in essigsaurer Lösung mit Pb^{2+} , Cu^{2+} und NO_2^- einen schwarzen Niederschlag des Tripelnitrits von Kalium, Kupfer und Blei in Form charakteristischer Würfel. Ammonium-Ionen können Kalium isomorph ersetzen und müssen vorher abgeraucht werden.

2-3 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung werden auf dem Objektträger bis zur Trockene eingedampft. Nach dem Abkühlen werden 2 Tropfen einer essigsauren Kupfer-Blei-Acetat-Lösung und 2-3 NaNO_2 -Kristalle (Giftschrank) zugegeben und der gebildete Niederschlag unter dem Mikroskop betrachtet.



10.4 Nachweis von NH_4^+

Im Laufe des Trennungsgangs werden immer wieder Ammoniumsalze oder Verbindungen, die sich zu Ammoniak zersetzen, zugegeben. Die Nachweise auf Ammonium-Ionen müssen daher aus der Urschubstanz durchgeführt werden.

JB486 **Nachweis durch Geruchsprobe:** Ammonium-Ionen können durch starke Basen aus Verbindungen und Lösungen als Ammoniak ausgetrieben werden. Dabei kann Ammoniak durch seinen charakteristischen Geruch identifiziert werden.

In einer Reibschale werden 2-3 NaOH-Plätzchen kleingemahlen und mit einer Spatelspitze der festen Analysesubstanz oder einigen Tropfen der Probelösung verrieben. Sofort nach Zugabe der Probe wird vorsichtig der Geruch geprüft.



JB486 **Nachweis durch Basizität des NH_3 :** Ammonium-Ionen können durch starke Basen aus Verbindungen und Lösungen als Ammoniak ausgetrieben werden. Dieser färbt durch seine basische Wirkung ein feuchtes Universalindikator-Papier unmittelbar blau.

Auf die Unterseite eines Uhrglases wird ein Stück feuchtes Universalindikatorpapier aufgebracht. In einem kleinen Becherglas werden einige NaOH-Plätzchen mit etwas Wasser befeuchtet und mit einer Spatelspitze der festen Analysesubstanz bzw. einigen Tropfen der Probelösung versetzt. Sofort nach Zugabe der Probe wird das Becherglas mit dem Uhrglas abgedeckt.



11 Trennung und Nachweise der Anionen

Im Gegensatz zu den Kationen, die bis auf wenige Ausnahmen aus dem Trennungsgang nachgewiesen werden müssen, können die meisten Anionen aus der Ursubstanz bzw. aus dem Überstand des Sodaauszuges nachgewiesen werden. Für den Nachweis der Anionen Sulfat und Oxalat sowie der Halogenide müssen allerdings störende Ionen vorher entfernt werden. Daher ist in Kap. 11.2 ein Auszug aus dem allgemeinen Anionentrennungsgang aufgeführt. Ob ein Nachweis aus der Ursubstanz, dem Sodaauszug oder dem Trennungsgang durchgeführt werden muss, ist in der Beschreibung des jeweiligen Nachweises vermerkt. Einige Anionen haben reduzierende, einige oxidierende Wirkung, einige verhalten sich amphoter. Oxidierende und reduzierende Ionen sind in Lösung nicht nebeneinander beständig.

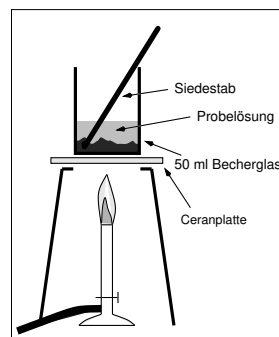
Anionen	Nachweis s. Kapitel	Redox- aktivität	Anionen	Nachweis s. Kapitel	Redox- aktivität
Cl ⁻	11.3	neutral	NO ₂ ⁻	11.8	amphoter
Br ⁻	11.3	neutral	NO ₃ ⁻	11.8	neutral
I ⁻	11.3	reduzierend	PO ₄ ³⁻	11.9	neutral
O ₂ ²⁻	11.4	amphoter	C ₂ O ₄ ²⁻	11.10	reduzierend
S ²⁻	11.5	reduzierend	CO ₃ ²⁻	11.11	neutral
SO ₃ ²⁻	11.6	reduzierend	Silicat	11.12	neutral
SO ₄ ²⁻	11.7	neutral	Borat	11.13	neutral

11.1 Sodaauszug

Der Sodaauszug dient dazu, vor dem Nachweis der Anionen störende Schwermetall-Kationen auszufällen.

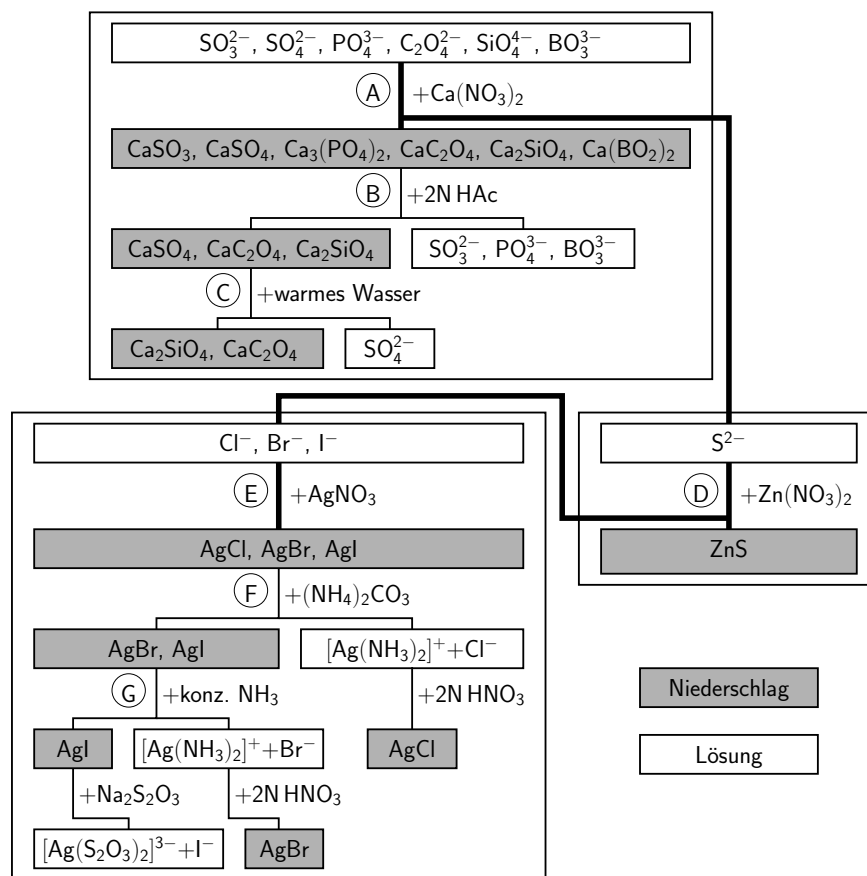
JB567

Eine Spatelspitze Festsubstanz wird mit der 2-3fachen Menge Na₂CO₃ und ca. 20 ml H₂O zum Sieden erhitzt. Vorsicht! Die stark alkalische Lösung neigt zu Siedeverzügen! Die Verwendung eines Siedestabes ist angeraten! Verdampfendes Wasser muss von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Nach ca. 10 min werden die unlöslichen Schwermetall-Carbonate abzentrifugiert und der Niederschlag verworfen. Der Überstand wird zur Untersuchung auf die verschiedenen Anionen vor jedem einzelnen Nachweis mit möglichst wenig konz. Essigsäure bis zur leicht sauren Reaktion versetzt und gelöstes CO₂ durch einmaliges kurzes Aufkochen aus der Lösung vertrieben.



Zusätzlich zu den nachzuweisenden Anionen können im Sodaauszug auch Elemente des Kationentrennungsgangs als komplexe Oxido-Anionen (AsO₄³⁻, SbO₃³⁻, MnO₄⁻, CrO₄²⁻ etc.) oder Hydroxido-Komplexe ([Al(OH)₄]⁻, [Zn(OH)₄]²⁻, [Pb(OH)₃]⁻ etc.) in Lösung gehen.

11.2 Trennung der Anionen



- A** Der carbonat-freie Überstand des Sodauszuges wird mit einigen Tropfen 2N NaOH auf alkalischen pH gebracht, mit ca. 0.5 ml 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt und 2-3 min aufgekocht. Der Niederschlag wird kalt zentrifugiert und die Fällung durch Zugabe von weiteren 2-3 Tropfen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung auf Vollständigkeit überprüft.
- B** Der Niederschlag wird in 1 ml 2N Essigsäure aufgeschlämmt und abzentrifugiert.
- C** Der Niederschlag wird mit Wasser aufgeschlämmt, erhitzt und warm abzentrifugiert.
- D** Die Probelösung wird durch tropfenweise Zugabe von 2N Essigsäure auf pH 8 gebracht. Anschließend wird tropfenweise $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bis zur vollständigen Fällung zugegeben und abzentrifugiert. Dieser Schritt wird nur durchgeführt, wenn S^{2-} nachgewiesen wurde, da sonst auch Zinkhydroxid ausfallen kann.
- E** Die Probelösung wird mit 2N HNO_3 angesäuert. Anschließend wird tropfenweise AgNO_3 -Lösung bis zur vollständigen Fällung zugegeben und abzentrifugiert. Dabei ist auf Farbe und Reihenfolge der Niederschläge zu achten. Der Niederschlag wird anschließend gründlich mit Wasser gewaschen.
- F** Der Niederschlag wird in 1-2 ml frisch bereiteter gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgeschlämmt und zentrifugiert. Enthielt der Niederschlag AgCl , so muss dieses beim Eintropfen des Überstandes in 1-2 ml 2N HNO_3 wieder ausfallen.
- G** Der Niederschlag wird mit 2N NH_3 gewaschen, in 1-2 ml konz. NH_3 aufgeschlämmt und zentrifugiert. Enthielt der Niederschlag AgBr , so muss dieses beim Eintropfen des Überstandes in 1-2 ml 2N HNO_3 wieder ausfallen. Handelt es sich bei dem Rückstand um AgI , so kann dieser in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung aufgelöst werden.

11.3 Nachweis der Halogenide Cl^- , Br^- und I^-

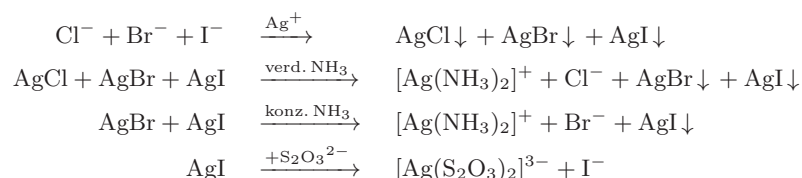
Nachweis der Halogenide durch fraktionierte Komplexierung: Die Trennung der Halogenide beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Silbersalze: während die Silber-Ionen im relativ leicht löslichen AgCl bereits durch die geringe Ammoniak-Konzentration in einer $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung als Amminkomplex in Lösung gehen, gelingt dies beim schwerer löslichen AgBr nur in konz. Ammoniak. Das extrem schwerlösliche AgI kann nur mit dem für Silber-Ionen besonders starken Komplexliganden Thiosulfat aufgelöst werden. Der Nachweis der Halogenide erfolgt nach dem Auflösen durch Ansäuern. Dabei werden die Amminkomplexe zerstört, sodass die Silberhalogenide erneut ausfallen.

JB210

JB221

JB225

Dieser Nachweis entspricht den Trennschritten E-G im Anionentrennungsgang (Versuchsvorschrift siehe dort). Bei sorgfältiger Durchführung kann schon anhand der Farbe der Niederschläge auf die in der Probe enthaltenen Halogenide geschlossen werden. Der Nachweis wird aus dem Trennungsgang durchgeführt.



Nachweis von Bromid und Iodid durch Oxidation: Bromid und Iodid werden von Chlorwasser oxidiert. Iodid wird zuerst zu elementarem Iod oxidiert. Dieses ist in wässriger Phase braun (Bildung von I_3^- mit überschüssigem Iodid), in organischer Phase violett. Bei weiterer Oxidation entstehen ICl_3 und Iodat(V) (beide Verbindungen sind farblos). Bromid wird ebenfalls zu elementarem Brom (in wässriger und organischer Phase braun) und anschließend zu gelbem BrCl oxidiert. Aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale von Bromid und Iodid können beide nebeneinander nachgewiesen werden. Liegt viel Iodid neben wenig Bromid vor, sollte Bromid trotzdem vorher gemäß dem Trennungsgang abgetrennt werden.

JB222

JB225

1 ml der schwefelsauren Probelösung wird mit 0.5 ml Toluol überschichtet und unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit Chlorwasser versetzt. Liegen Niederschläge von Silberhalogenid vor, so können die Halogenid-Ionen durch Reduktion der Silber-Ionen mit Zink in Lösung gebracht werden. Dazu wird der Niederschlag in 1-2 ml $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ suspendiert, mit 1-2 Spatelspitzen Zinkpulver versetzt und gelinde erwärmt. Zink- und Silbermetall werden abzentrifugiert und die Halogenidnachweise aus dem Überstand durchgeführt. Der Nachweis wird bei Abwesenheit von weiteren reduzierenden Ionen aus dem Sodauszug, ansonsten aus dem Trennungsgang durchgeführt.



11.4 Nachweis von Peroxid

Vorprobe durch Redox-Amphoterie: Peroxid kann als Reduktionsmittel oder Oxidationsmittel wirken. In alkalischer Lösung wird Permanganat zu MnO_2 reduziert und Mn^{2+} zu MnO_2 oxidiert, es entsteht ein brauner Niederschlag. In saurer Lösung wird Permanganat zu Mn^{2+} reduziert (die Farbe der Lösung wechselt von tiefviolett nach schwach rosa) und Iodid zu Iod oxidiert (die Farbe der Lösung wechselt von farblos nach braun). Iod kann außerdem durch Zugabe von Stärke-Lösung als blauer Iod-Stärke Komplex besser sichtbar gemacht werden.

JB234

JB235

Um auf Peroxid schließen zu können, müssen alle vier Vorproben positiv sein.

Die Vorprobe wird aus dem Sodauszug durchgeführt. Vier kleine Reagenzgläser werden mit je 0.5 ml der Probelösung und folgenden Reagenzien beschickt:

- Einige Tropfen verd. H_2SO_4 + tropfenweise KMnO_4 -Lsg.
- Einige Tropfen verd. H_2SO_4 + 2-3 Tropfen Stärkelsg. + tropfenweise KI-Lsg.
- Einige Tropfen verd. NaOH + tropfenweise KMnO_4 -Lsg.
- Einige Tropfen verd. NaOH + tropfenweise MnSO_4 -Lsg.



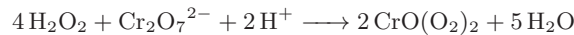
JB235 **Nachweis als Peroxidotitan-Komplex:** Peroxid bildet mit Titan(IV)-Ionen in saurer Lösung einen orangefarbenen Komplex $\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}$.

1-2 Tropfen der schwefelsauren Probelösung werden auf einer Tüpfelplatte mit 2-3 Tropfen Titansulfat-Lösung versetzt. Der Nachweis wird aus dem Sodauszug durchgeführt.



JB235 **Nachweis als Chromperoxid:** In schwefelsaurer Lösung bildet Peroxid mit Chrom(VI) blaues Chromperoxid $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, das in Wasser schnell wieder zerfällt. Als ungeladene Spezies kann CrO_5 mit Ether extrahiert und dadurch stabilisiert werden.

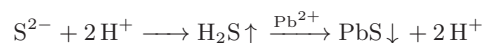
1 ml einer kalten schwefelsauren Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wird mit 1 ml Diethylether überschichtet. Anschließend werden einige Tropfen der schwefelsauren Probelösung durch vorsichtiges Unterschichten (an der Glaswand herunterlaufen lassen) an die Grenzfläche zwischen Dichromat-Lösung und Etherphase gebracht. Bildet sich an der Grenzfläche CrO_5 , so kann es durch Schütteln in die Etherphase gebracht werden. Bei geringen Mengen Peroxid kann aber auch nur kurzfristig ein blauer Ring auftreten oder die Farbe ist erst nach wenigen Minuten gut erkennbar. Der Nachweis wird aus dem Sodauszug durchgeführt.



11.5 Nachweis von Sulfid

JB240 **Nachweis als H_2S :** Da H_2S eine schwache flüchtige Säure ist, kann es leicht aus Sulfiden durch Ansäuern mit einer starken Säure ausgetrieben werden. Dabei kann es direkt durch seinen Geruch nachgewiesen werden. Alternativ kann auch ein mit Bleiacetat-lösung getränktes Papier durch Bildung von schwarzem Bleisulfid zum Nachweis verwendet werden. Die Nase ist allerdings meist empfindlicher. Liegt ein schwerlösliches Sulfid vor (z.B. HgS), so kann H_2S durch Reduktion des Metalls mit naszierendem Wasserstoff (HCl an Zn) ausgetrieben werden. Dabei können aber auch Sulfit und Sulfat zu Sulfid reduziert werden, sodass das schwerlösliche Sulfid vorher abgetrennt werden muss.

In einem 25 ml-Becherglas wird eine Spatelspitze bzw. einige Tropfen der Probe mit 2-3 ml 2N HCl versetzt und sofort der Geruch geprüft. Alternativ wird ein mit Bleiacetat-Lösung getränktes Papier auf ein Uhrglas aufgebracht und das Becherglas damit abgedeckt. Liegt ein schwerlösliches Sulfid vor, so werden zur Probe 2-3 Zink-Granalien und eine Spatelspitze CuSO_4 gegeben und mit 2-3 ml halbkonz. HCl versetzt. **!Vorsicht!** Bei dieser Variante darf **auf keinen Fall eine Geruchsprobe** durchgeführt werden, da AsH_3 bzw. SbH_3 entstehen können (vgl. Marsh-Probe Kap. 6.4). Der Nachweis wird aus der Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt.



JB241 **Nachweis durch Iod-Azid-Reaktion:** Reine Lösungen von NaN_3 und I_2 sind nebeneinander beständig, werden aber durch Zusatz von Sulfiden katalytisch zersetzt. Dabei wird die ursprünglich braune Lösung entfärbt und ein Gas (N_2) gebildet.

Je 0.5 ml KI₃- und NaN₃-Lösung werden zusammen gegeben und mit einige Tropfen Probelösung versetzt. Der Nachweis wird aus der gelösten Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt.

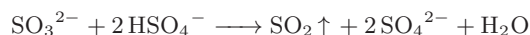


11.6 Nachweis von Sulfit

Nachweis als SO₂: Sulfit wird von KHSO₄ protoniert. Dabei entsteht schweflige Säure, die sich sofort zu SO₂ und Wasser zersetzt. Dieses kann durch seinen charakteristischen stechenden Geruch identifiziert werden. Enthält die Probe viel Nitrit, so kann bei diesem Nachweis NO₂ entweichen, das ebenfalls stechend riecht.

JB245

In einer Reibschale werden einige Spatel KHSO₄ gründlich verrieben. Anschließend werden 1-2 Spatelspitzen oder einige Tropfen der Probe zugegeben, kurz verrieben und sofort der Geruch geprüft. Bei Anwesenheit größerer Mengen Nitrit muss dieses vorher mit Amidoschwefelsäure zerstört (s. Kap. 11.8) oder der Nachweis aus dem Trennungsgang durchgeführt werden. Der Nachweis wird aus der Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt.



Nachweis durch Entfärbung von Farbstoffen: Triphenylmethan-Farbstoffe (Fuchsin) werden durch neutrale Sulfit-Lösungen reduziert und dadurch entfärbt. Der Nachweis kann im Gärröhrchen durchgeführt werden, wenn das Sulfit wie im vorhergehenden Nachweis durch eine starke Säure als SO₂ aus der Probesubstanz freigesetzt und durch Erwärmen ausgetrieben wird. Bei geringen Mengen Sulfit oder Störung durch Nitrit wird das Sulfit vor dem Nachweis aus neutraler bis schwach ammoniakalischer Lösung mit CaCl₂ ausgefällt, durch Umfällung mit Natriumsulfat wieder freigesetzt und auf der Tüpfelplatte nachgewiesen.

JB246

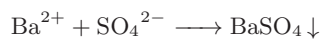
Ein Gärröhrchen wird mit wenig Wasser und einem Tropfen einer Lösung von Fuchsin befüllt. 1-2 Spatelspitzen oder einige Tropfen der Probe werden in einem Reagenzglas mit verd. Schwefelsäure versetzt und das entstehende Gas durch das Gärröhrchen geleitet (um dies zu erreichen ggf. vorsichtig erhitzen). Bei geringen Mengen Sulfit oder Störung durch Nitrit werden 2-3 ml des carbonatfreien Sodauszugs (siehe Kap. 11.1) mit einigen Tropfen 2N NH₃ versetzt, kaltgesättigte Strontiumnitrat-Lösung bis zur vollständigen Fällung zugeben und kurz aufgekocht. Der Niederschlag wird gründlich mit Wasser gewaschen und mit einer Lösung von 2-3 Spatelspitzen Natriumsulfat in 0.5 ml Wasser gründlich geschüttelt. 2-3 Tropfen der Suspension werden auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer Lösung von Fuchsin versetzt. Der Nachweis wird aus dem Sodauszug durchgeführt.

11.7 Nachweis von Sulfat

Nachweis als BaSO₄: Sulfat bildet mit Barium-Ionen einen weißen feinkristallinen, auch in starken Säuren schwerlöslichen Niederschlag.

JB249

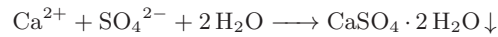
Einige Tropfen oder eine Spatelspitze der Probe werden mit 2 ml konz. HCl versetzt, bis auf 0.5 ml eingengt, mit Wasser auf 1 ml verdünnt, abgekühlt und mit einigen Tropfen BaCl₂-Lösung versetzt. Tritt kein Niederschlag auf, kann die Fällung durch Kratzen an der Innenwand des Reagenzglases mit einem Glasstab beschleunigt werden.



Nachweis als Gipsnadeln: Gips (CaSO₄ · 2H₂O) kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Da Gips bei Raumtemperatur geringfügig wasserlöslich ist, muss bei verdünnten Lösungen das Flüssigkeitsvolumen reduziert werden, um Kristalle zu erhalten.

JB465

2-3 Tropfen des warmen Überstandes aus Schritt C des Trennungsgangs werden auf einen Objektträger aufgebracht. Zur Reduktion des Flüssigkeitsvolumens lässt man den Objektträger einige Minuten bei Raumtemperatur stehen oder erwärmt vorsichtig. Die Gipsnadeln kristallisieren in Büscheln vor allem am Rand des Tropfens und sind mitunter sogar mit bloßem Auge sichtbar. Bleibt ein Niederschlag aus, kann ein Tropfen CaCl_2 -Lösung zugegeben und erneut eingengt werden. Der Nachweis wird aus dem Trennungsgang durchgeführt.



11.8 Nachweis von Nitrat und Nitrit

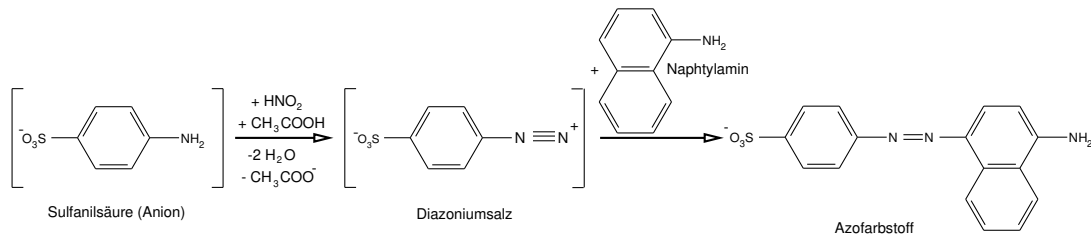
JB270 **Nachweis von Nitrit und Nitrat mit Lunges Reagenz:** Nitrit bildet aus Sulfanilsäure und α -Naphthylamin (Lunges Reagenz A und B) einen pinken Azofarbstoff. Nitrat kann ebenfalls auf diese Weise nachgewiesen werden, wenn es mit Zinkstaub zu Nitrit reduziert wurde. Liegt Nitrit neben Nitrat vor, so muss Nitrit vor dem Nachweis von Nitrat mit Amidoschwefelsäure zu Stickstoff reduziert werden.

JB274

Ein Tropfen der Probe wird auf der Tüpfelplatte mit 1-2 Tropfen Eisessig angesäuert und mit je einem Tropfen Lunges Reagenz A und B versetzt.

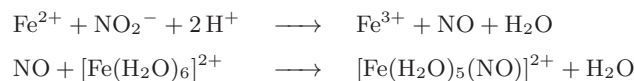
Alternativ: Ein Tropfen der Probe wird auf der Tüpfelplatte mit 1-2 Tropfen Eisessig angesäuert und mit einer Spatelspitze des Gemisches aus Naphtyldiammoniummethylendichlorid, Sulfanilsäure, Weinsäure und NaCl versetzt.

Verläuft der Nachweis auf Nitrit negativ, so kann anschließend eine Spatelspitze Zinkstaub zum Nachweis von Nitrat zugegeben werden. Zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit wird nach erfolgreichem Nitrit-Nachweis in einer zweiten Vertiefung der Tüpfelplatte zu einer kleinen Spatelspitze oder einem Tropfen der Probe etwa 5 Tropfen Amidoschwefelsäure-Lösung gegeben. Die überschüssige Amidoschwefelsäure wird durch Zugabe einiger Tropfen BaCl_2 gefällt. Dann wird der Lunge-Nachweis wiederholt, wobei er erst nach Zugabe von Zinkstaub positiv ausfallen darf. Der Nachweis wird aus der Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt. Da alle Nitrates und Nitrite löslich sind, genügt auch der Überstand beim Aufschlänmen der Ursubstanz mit Wasser.



JB270 **Nachweis von Nitrit als Fe(II)-Nitrosyl-Komplex:** Nitrit wird in schwach saurer Lösung von Fe^{2+} zu NO reduziert. Dieses bildet mit weiteren Fe^{2+} -Ionen einen braunen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$.

1-2 Tropfen der schwefelsauren Probelösung werden auf der Tüpfelplatte mit einem in 2N H_2SO_4 gewaschenen FeSO_4 -Kristall versetzt. Der Nachweis wird aus der Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt.



JB273 **Nachweis von Nitrat als Fe(II)-Nitrosyl-Komplex (Ringprobe):** Nitrat wird in stark saurer Lösung von Fe^{2+} zu NO reduziert. Dieses bildet mit weiteren Fe^{2+} -Ionen einen braunen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$. Da Nitrat ein schwächeres Oxidationsmittel ist als Nitrit, findet hier die Reaktion erst mit konz. Schwefelsäure statt. Liegt Nitrit neben Nitrat vor, so muss Nitrit vor dem Nachweis von Nitrat mit Amidoschwefelsäure zu Stickstoff reduziert werden.

0.5 ml einer kaltgesättigten schwach schwefelsauren FeSO_4 -Lösung werden in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen der Probelösung versetzt und vorsichtig mit 1 ml konz. H_2SO_4 unterschichtet (an der Glaswand herunterlaufen lassen). Zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit wird zuvor Nitrit aus der Probelösung entfernt (s. Nachweis mit Lunges Reagenz). Der Nachweis wird aus der Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt.

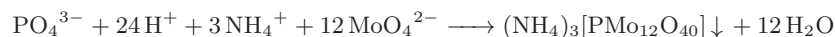


11.9 Nachweis von Phosphat

Nachweis als Ammoniummolybdophosphat: Phosphat bildet in stark saurer Lösung mit Molybdat(VI) das Anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ mit KEGGIN-Struktur. Dieses bildet mit Ammonium-Ionen einen gelben Niederschlag von $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

JB283

Eine Spatelspitze oder einige Tropfen der Probe, werden mit 10 Tropfen konz. HNO_3 in einem Reagenzglas in der Brennerflamme erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entstehen. Falls ein Niederschlag auftritt, wird dieser abzentrifugiert und die erkaltete Lösung mit 5 Tropfen konz. HNO_3 und 10 Tropfen Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Falls in den folgenden 5 min keine gelbe Fällung eintritt, werden vorsichtig 2-3 Tropfen konz. NH_3 zugegeben. Der Nachweis wird bei Abwesenheit von Silicat aus Ursubstanz oder Sodauszug, ansonsten aus dem Trennungsgang durchgeführt. Bei Anwesenheit von Arsenat(V) muss dieses vorher mit Thioacetamid als As_2S_3 gefällt werden.



Nachweis als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: In ammoniakalischer Lösung bildet Mg^{2+} mit Ammonium-Ionen und Phosphat einen weißen säurelöslichen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat in Form charakteristischer Rhomben, die oft sternartig verästelt sind. Ist die Lösung mit anderen zweiwertigen Kationen verunreinigt, können auch andere weiße Niederschläge ausfallen, die allerdings keine charakteristischen Kristallformen ausbilden.

JB283

1-2 Tropfen der ammoniakalischen Probelösung wird auf einem Objektträger mit einem kleinen Ammoniumchlorid- und eine kleinen Magnesiumchlorid-Kristall versetzt. Nach 5-10 min wird die Probe unter dem Mikroskop untersucht. Der Nachweis wird aus dem Trennungsgang durchgeführt. Bei Anwesenheit von Arsenat(V) muss dieses vorher mit Thioacetamid als As_2S_3 gefällt werden.



11.10 Nachweis von Oxalat

Nachweis durch Oxidation: Oxalat wird durch Permanganat zu CO_2 oxidiert. Dabei wird Permanganat reduziert und damit entfärbt. Um die CO_2 -Bildung besser sichtbar zu machen, wird die Reaktion mit einem kleinen Permanganatkristall durchgeführt.

JB295

1-2 Spatelspitzen des Niederschlag aus Schritt B des Trennungsgangs werden mit 1-2 ml Wasser aufgeschlämmt, zentrifugiert, der Überstand verworfen und der Niederschlag noch im Zentrifugenglas vorsichtig mit 2-3 ml $2\text{NH}_2\text{SO}_4$ überschichtet. Anschließend wird ein möglichst kleiner und kompakter KMnO_4 -Kristall in die Lösung gegeben. Das entstehende CO_2 zieht violette Fäden in der Lösung nach oben, die sich schnell entfärben. Der Nachweis wird aus dem Trennungsgang durchgeführt.



11.11 Nachweis von Carbonat

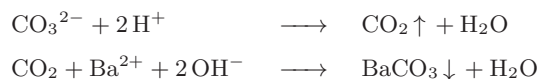
Vorprobe durch Ansäuern mit einer schwachen Säure: Carbonat und Hydrogencarbonat zeigen in wässriger Lösung basische Reaktion. Daher kann Carbonat schon mit einer schwachen Säure zweimal protoniert werden. Dabei entsteht Kohlensäure, die sich sofort zu Wasser und CO_2 zersetzt.

Eine Spatelspitze der Probe wird auf der Tüpfelplatte mit einigen Tropfen 2N Essigsäure versetzt. Wenn die Probensubstanz dabei heftig schäumt, ist dies bereits ein deutlicher Hinweis auf Carbonat. In der Vollanalyse muss manchmal konz. HCl dazugegeben werden, um ein Schäumen zu erreichen. Die Vorprobe wird aus der Ursubstanz durchgeführt.



JB289 **Nachweis als CO_2 :** Carbonat wird von verdünnten Säuren protoniert. Dabei entsteht Kohlensäure, die sich sofort zu Wasser und CO_2 zersetzt. Letzteres bildet in alkalischer Lösung erneut Carbonat, das mit Barium-Ionen einen weißen Niederschlag von BaCO_3 bildet. Da Sulfid eine ähnliche Reaktion eingeht (vgl Kap. 11.6), muss dieses zuvor mit H_2O_2 zu Sulfat oxidiert werden.

Ein Gärröhrchen wird mit Barytwasser befüllt. 1-2 Spatelspitzen der Probe werden in einem Reagenzglas mit 2N HCl versetzt (auf möglichst kleinen Gasraum achten) und das entstehende Gas sofort durch das Gärröhrchen geleitet. Bei zu geringer Gasentwicklung können 1-2 Zn-Granalien zugesetzt werden, sodass das CO_2 im Wasserstoffstrom übergetrieben wird. Bei Anwesenheit von Sulfid werden vor dem Nachweis 5 Tropfen verd. H_2O_2 zugegeben. Der Nachweis wird aus der Ursubstanz durchgeführt.

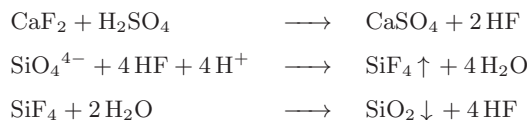
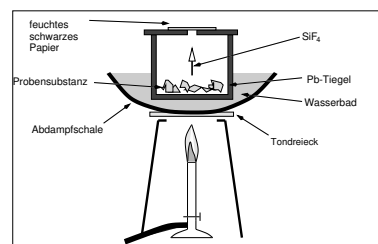


11.12 Nachweis von Silicat

JB312 **Nachweis mit der Wassertropfen-Probe:**

Silicate und SiO_2 werden von Flussäure angegriffen und unter wasserfreien Bedingungen zum flüchtigen SiF_4 umgesetzt. Dieses hydrolysiert bei Kontakt mit Wasser zu SiO_2 , das als weißer Niederschlag sichtbar wird. Da Flussäure schwere Verätzungen hervorrufen kann, wird sie in situ aus CaF_2 und konz. H_2SO_4 erzeugt.

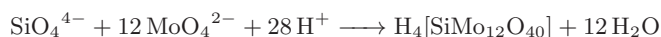
In einem Bleitiegel werden zwei Spatelspitzen der festen, trockenen und carbonatfreien Ursubstanz mit einer kleinen Spatelspitze CaF_2 (Verhältnis etwa 3:1) vermischt und mit 1 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Der Tiegel wird sofort mit einem durchbohrten Deckel abgedeckt, dessen Bohrloch mit einem feuchten schwarzen Filterpapier bedeckt ist. Anschließend wird im siedenden Wasserbad (Abdampfschale mit Wasser) ca. 5 min. erwärmt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Filterpapier immer feucht bleibt, aber kein Wasser in den Tiegel tropft. Nach dem Nachweis muss der Tiegel sorgfältig gereinigt werden: Durch vorsichtige Zugabe von ausreichend CaCO_3 wird freie Flussäure als CaF_2 ausgefällt. Anschließend wird der Tiegel sorgfältig gespült und ausgewischt (!Handschuhe!). Enthält die Analysesubstanz viel Carbonat, muss dieses vorher durch Zugabe von Essigsäure und anschließendes Eindampfen entfernt werden, da die Schwefelsäure sonst durch die Gasentwicklung stark aufgeschäumt wird. Der Nachweis wird aus der Ursubstanz und in Anwesenheit eines Assistenten durchgeführt.



Nachweis als Molybdokieselsäure: Silicate bilden in Lösung mit Molybdänsäure die gelbe Molybdokieselsäure $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (vgl. Molybdophosphat Kap. 11.9).

JB313

Einige Tropfen der Probelösung werden mit 1 ml 2N HNO_3 angesäuert und mit 0.5 ml einer frisch bereiteten Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Der Nachweis wird aus dem Trennungsgang, nicht aus der Ursubstanz durchgeführt. Hierzu wird der Ca_2SiO_4 -Niederschlag in möglichst wenig warmer 2N H_2SO_4 gelöst.



11.13 Nachweis von Borat

Nachweis als Borsäuretrimethylester: Unter Säurekatalyse bildet sich aus Borat und Methanol der Borsäuretrimethylester $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Dieser brennt mit grüner Flamme (Vorsicht, nicht mit der Barium- oder Kupferflammenfärbung verwechseln!).

JB315

Eine Spatelspitze oder einige Tropfen der Probe werden in einer Porzellanschale mit 2-3 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Nachdem eine eventuelle Gasentwicklung abgeklungen ist, werden etwa 5-10 ml Methanol zugefügt und der Alkohol entzündet. Ist keine grüne Färbung der Flamme zu erkennen, kann vorsichtig mit dem Bunsenbrenner erhitzt werden (Schale auf Porzellandreieck stellen und Brenner darunter). Dabei ist darauf zu achten, dass die Lösung nicht in die Flamme spritzt, da diese sonst durch andere Metall-Ionen (Kupfer, Barium) grün gefärbt werden kann. Der Nachweis wird aus der Ursubstanz oder dem Sodauszug durchgeführt.



Teil II

Quantitative Analysen

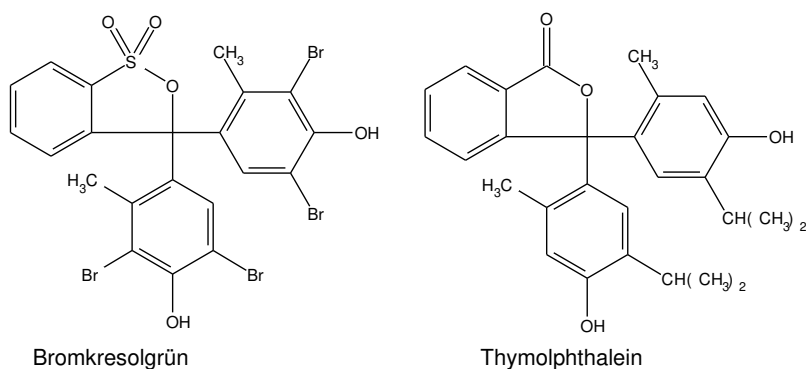
12 Acidimetrische Bestimmung von Phosphorsäure (II/6)

Aufgabenstellung

Der Phosphorsäuregehalt einer Probelösung ist durch Titration der ersten und zweiten Dissoziationsstufe unter Verwendung zweier Indikatoren zu bestimmen.

Lösungen und Reagenzien

- NaOH-Maßlösung, 0.1N
- Bromkresolgrün (Umschlagsbereich: pH 3.8 - 5.4; Farbumschlag: gelb \leftrightarrow blau)
- Thymolphthalein (Umschlagsbereich: pH 9.4 - 10.6; Farbumschlag: farblos \leftrightarrow blau)



Durchführung

- Die Probelösung wird im 100 ml-Messkolben bis zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt. Mit einer 20 ml-Vollpipette legt man davon 20 ml in einem 300 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben vor, füllt mit H₂O auf ca. 100 ml auf, gibt zu dieser Lösung 2-3 Tropfen Bromkresolgrün-Lösung als Indikator und titriert mit 0.1N NaOH bis zum Umschlagspunkt nach blau. Bei diesem Verfahren wird nur die 1. Stufe der Dissoziation der Phosphorsäure erfasst.
- Zur Erfassung auch der 2. Dissoziationsstufe wird ein weiterer Anteil (20 ml) Probelösung auf 100 ml aufgefüllt und gegen Thymolphthalein als Indikator mit 0.1N NaOH bis zum ersten Blauton titriert.

Literaturhinweise

- G. Jander, Maßanalyse, de Gruyter, Berlin, New York, 1986: S. 124-125

13 Komplexometrische Bestimmung von Mn mit katalytischer Endpunktsindikation (II/7)

Aufgabenstellung

Der Gehalt einer Mangan(II)-Probelösung soll durch umgekehrte Titration chelatometrisch bestimmt werden, wobei der Endpunkt (erster überschüssiger Tropfen Manganlösung) durch den Ablauf einer katalysierten Reaktion indiziert wird.

Lösungen und Reagenzien

- EDTA-Maßlösung 0.02 M (frisch aus einer 0.1 M Stammlösung hergestellt (Messkolben!))
- Resorcinlösung, 5%ig in H_2O , täglich frisch zubereiten
- H_2O_2 , 30%ig ('Perhydrol')
- Ammoniumcarbaminat-Lösung, 10%ig in H_2O

Durchführung

- Die ausgegebene Probelösung wird in einem 100 ml-Messkolben bis zur Marke aufgefüllt und in eine Bürette gegeben.
- In einen 300 ml Weithals-Erlenmeyerkolben werden 20 ml 0.02 M EDTA- Maßlösung einpipettiert, mit Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt und mit 1-2 ml 5%iger wässriger Resorcinlösung sowie 5 Tropfen Perhydrol versetzt. Dann wird die Lösung durch Zugabe von etwa 10 ml 10%iger Ammoniumcarbaminat-Lösung alkalisch gemacht (pH 8-10).
- In die so hergestellte Lösung ('Komplexon') wird nun unter heftigem Umschwenken allmählich die Mn^{2+} -Probelösung aus der Bürette eingetropft. Dabei tritt eine leichte Rosafärbung auf, die am Endpunkt langsam (innerhalb von ca. 2 Minuten) nach Weinrot umschlägt.
- Bei schlechtem Erkennen des Endpunktes Perhydrol erst kurz vor Erreichen des in einer ersten Titration gefundenen Verbrauchs zuzugeben und anschließend wie oben beschrieben zu Ende zu titrieren.

Hinweise zur Theorie

Eine wässrige Lösung von Resorcin wird durch Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Mn^{2+} -Ionen als Katalysator in ein intensiv rot gefärbtes Oxidationsprodukt überführt: Die Reaktion unterbleibt (genauer gesagt: sie läuft nur sehr langsam ab), wenn Mn^{2+} durch EDTA komplex gebunden (inhibiert) ist.

Literaturhinweise

- Komplexometrie allgemein: G. Jander, Maßanalyse, de Gruyter, Berlin, New York, 1986: S. 204ff
- Bestimmungsverfahren: H. Weisz und U. Muschelknautz, Maßanalyse und Katalyse I, *Z. Anal. Chem.* **215** 17 (1966).

14 Manganometrische Bestimmung von Fe nach Reinhardt-Zimmermann (II/8)

Aufgabenstellung

Eisen(III) in salzsaurer Lösung ist manganometrisch nach Reinhardt-Zimmermann zu bestimmen.

Lösungen und Reagenzien

- SO₂-Wasser (gesättigt)
- Reinhardt-Zimmermann-Lösung (MnSO₄/H₂SO₄/H₃PO₄)
- KMnO₄-Maßlösung 0.1N (0.02M)

Durchführung

20 ml der auf 100 ml aufgefüllten schwach sauren Probelösung werden in einem 300 ml Weithalserlenmeyerkolben mit ca. 15 ml SO₂-Wasser versetzt. Die zunächst rote Lösung entfärbt sich beim gelinden Erwärmen. Man füllt mit Wasser auf etwa 100 ml auf, gibt etwa 2 ml konz. H₂SO₄ zu und vertreibt das restliche SO₂ vollständig durch mindestens 10-minütiges Kochen (! **Abzug ! Siedestab !**, Test auf SO₂ mit feuchtem Indikatorpapier, das in den Dampf gehalten wird). Verdampftes Wasser wird dabei regelmäßig ersetzt. Ein Tüpfelnachweis auf Eisen(III) mit KSCN sollte negativ sein (eine leichte Rosafärbung tritt jedoch fast immer auf! Blind- und Vergleichsprobe machen!). Ist der Nachweis positiv, so muss zur Reduktion des restlichen Fe³⁺ weiteres SO₂-Wasser zugegeben und überschüssiges SO₂ durch erneutes Kochen vertrieben werden. Anschließend wird die Lösung vom Feuer genommen, sofort mit einer Spatelspitze Na₂CO₃ versetzt (Bildung einer CO₂-Atmosphäre zur Vermeidung der Oxidation von Fe(II) mit Luftsauerstoff), mit einem Uhrglas abgedeckt und unter fließendem Wasser oder im Wasserbad abgekühlt. Nach Zugabe einer weiteren Spatelspitze Na₂CO₃ wird die Lösung mit ca. 10 ml Reinhardt-Zimmermann-Lösung versetzt und mit 0.1N KMnO₄-Maßlösung titriert, bis eine erkennbare Rosafärbung erhalten bleibt.

Reaktionsgleichungen



Literaturhinweise

- G. Jander, Maßanalyse, de Gruyter, Berlin, New York, 1986: S. 162ff

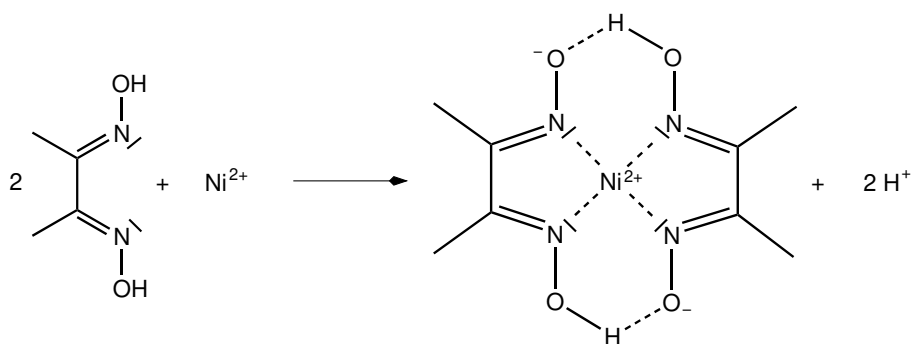
15 Gravimetrische Bestimmung von Ni (II/9)

Aufgabenstellung

Ni wird als Diacetyldioximkomplex gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Geräte und Reagenzien

- 1%ige Lösung von Diacetyldioxim in Ethanol
- konz. NH_3
- 2N HCl
- Glasfritte (G3 oder G4)
- Saugflasche mit Tulpe und Stopfen
- Exsikkator



Durchführung

- Die Glasfritte wird, nachdem sie vom Assistenten mit Caroscher Säure gereinigt wurde, aus dem Trockenschrank genommen, im Exsikkator abgekühlt und gewogen.
- Die Probelösung wird im 600 ml-Becherglas mit Wasser auf ca. 200 ml verdünnt und kurz aufgekocht (Siedestab!).
- Sobald die Lösung wieder auf unter 80°C abgekühlt ist, werden 100 ml Fällungsreagenz vorsichtig zugegeben. Sollte sich dabei ein roter Niederschlag bilden, wird dieser mit möglichst wenig 2N HCl aufgelöst. Zur heißen Lösung wird unter ständigem Rühren konz. NH_3 -Lösung bis zur leicht alkalischen Reaktion zugetropft.
- Die Probe wird mit einem Uhrglas abgedeckt und 1 h auf dem Wasserbad erhitzt. Der entstandene rote Niederschlag wird mit der Glasfritte abfiltriert, mit ca. 25 ml warmem und 50 ml kaltem Wasser gewaschen und bei 120°C 2-4 h lang getrocknet.
- Die Glasfritte mit der getrockneten Probe wird aus dem Trockenschrank genommen, im Exsikkator abgekühlt, gewogen und der Nickelgehalt berechnet. Die molaren Massen betragen: $M(\text{Ni}[\text{DADO}]_2)=288.91 \text{ g/mol}$, $M(\text{Ni})=58.693 \text{ g/mol}$.

Literaturhinweise

- G. Jander, E. Blasius, Einführung in das anorganisch chemische Praktikum, S. Hirzel, Stuttgart/Leipzig 1995, S.345ff

Teil III

Präparate

16 Cobaltferrit CoFe_2O_4 (III/10)

Aufgabenstellung

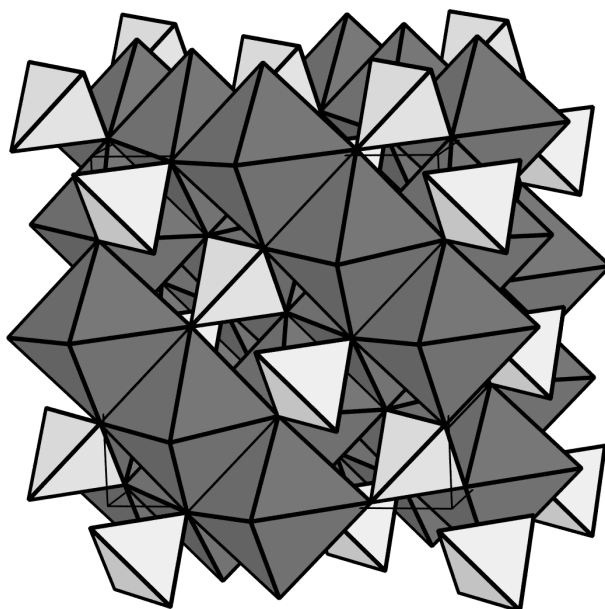
Das ferrimagnetische ternäre Oxid CoFe_2O_4 (Co-Ferrit) wird durch thermische Zersetzung des aus Co-Chlorid $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Ammonium-Eisen-Alaun ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) frisch gefällten gemischten Hydroxids $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ synthetisiert.

Geräte und Substanzen

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- Becherglas, 600 ml
- Wasserbad, Saugflasche
- Glasfildertiegel
- Magnet

Versuchsdurchführung

0.5 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 2 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ werden in ca. 50 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird langsam unter Umschwenken in 100 ml heiße 2 n NaOH-Lösung eingetragen, die sich in einem 600 ml-Becherglas befindet. Das Reaktionsgemisch wird ca. 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit nachgefüllt wird. Der feste Anteil wird anschließend unter Verwendung der Saugflasche und eines Glasfildertiegels abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Probe wird in einem Rollrandglas durch Bewegen eines Permanentmagneten am Glas auf (ferri)magnetisches Verhalten geprüft.



Kristallstruktur von Cobaltferrit.

Ergebnisse

Ionen mit vergleichbarem Platzbedarf und vergleichbarer Ladungsdichte können sich in Festkörperstrukturen vertreten (feste Lösungen bzw. Mischkristalle). Bei ternären Oxiden findet man Übergänge vom Typ des Mischkristalls ($\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$: Wurtzit-Typ) über Doppeloxid-Typen wie Perowskite (z.B. CaTiO_3) oder Spinelle (z.B. MgAl_2O_4) zu den echten Oxidokomplexen mit isolierten Anionen (KMnO_4 , K_2CrO_4). CoFe_2O_4 kristallisiert in der Spinellstruktur (MgAl_2O_4). In diesem Typ liegt eine kubisch dichteste Kugelpackung von O^{2-} -Ionen vor. Während im Muttertyp die Mg^{2+} -Kationen auf (einem Teil der) tetraedrischen Positionen und die Al^{3+} -Kationen auf (einem Teil der) oktaedrischen Positionen der Anionenpackung eingebaut sind, handelt es sich beim Co-Ferrit um einen sogenannten Inversspinell. Die Fe^{3+} (HS- d^5 Ionen) sind sowohl auf oktaedrischen als auch auf tetraedrischen Plätzen zu finden: $\text{Fe}^{\text{Tetr}}\text{Fe}^{\text{Okt}}\text{Co}^{\text{Okt}}\text{O}_4$. Die magnetischen Momente der Einzelionen auf den beiden Plätzen sind antiparallel gekoppelt (kollektiver Magnetismus), gleichen sich aber in ihrer Größe nicht aus, so dass sogenanntes ferrimagnetisches Verhalten resultiert.

17 Mangan-dotiertes Zinksulfid (III/11)

Aufgabenstellung

Der Leuchtstoff ZnS:Mn soll in einer Fällungsreaktion hergestellt werden.

Geräte und Substanzen

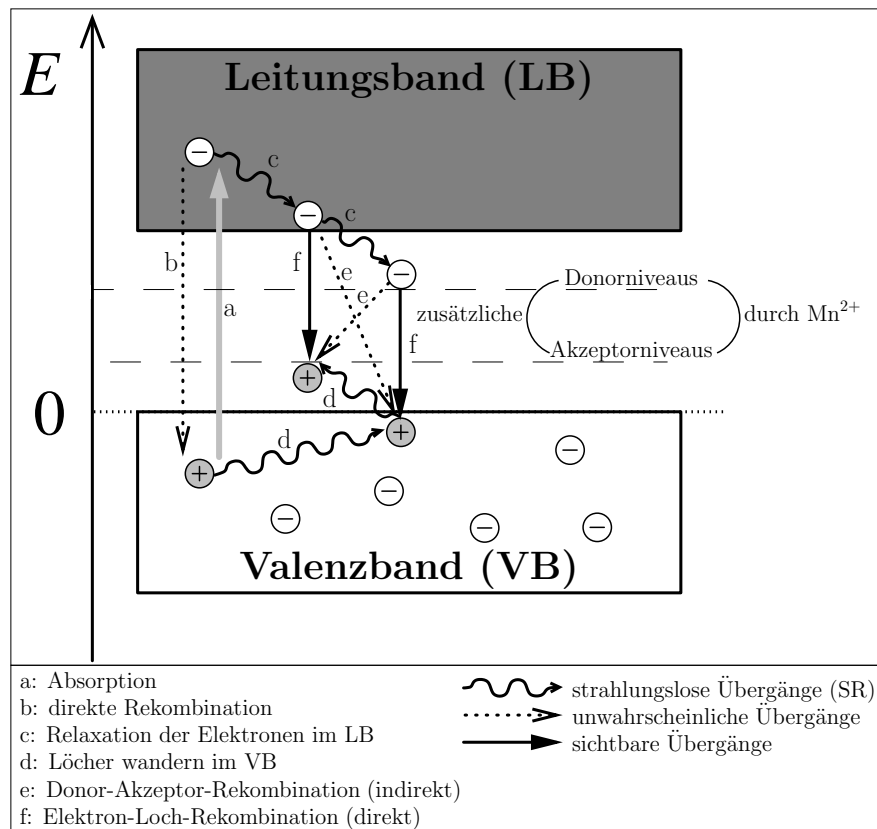
- 3 Bechergläser 25 ml
- Becherglas 100 ml
- Glasstab
- Zentrifugengläschen
- Uhrglas
- Natriumpolyphosphat $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$
- Zinkacetat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Manganacetat $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Natriumsulfid $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Versuchsdurchführung

In drei 25 ml-Bechergläsern werden 1.10 g Zinkacetat, 0.12 g Manganacetat und 0.48 g Natriumsulfid in jeweils 5 ml Wasser gelöst. Im 100 ml-Becherglas werden 5.10 g Natriumpolyphosphat in 35 ml Wasser gelöst. Anschließend wird unter starkem Rühren die Zinkacetat-Lösung zugegeben, dann zügig nacheinander die Mangan- und die Sulfid-Lösung und noch 5 Minuten weiter gerührt. Die Mischung wird in Zentrifugengläser überführt, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Ethanol gewaschen, auf einem Uhrglas getrocknet und anschließend gemörsert. Das erhaltene Produkt wird unter der UV-Lampe (366 nm) auf Lumineszenz geprüft.

Ergebnisse

Zinksulfid kristallisiert unter Normalbedingungen in der Zinkblende-Struktur, einer kubisch dichtesten Kugelpackung der Sulfid-Ionen, bei der die Hälfte der Tetraederlücken von Zink-Ionen besetzt sind. Auf diesen Plätzen können auch Fremdionen, wie hier Mn^{2+} , eingebaut werden. Unter UV-Licht zeigt das Mangan-dotierte Zinksulfid Lumineszenz. Durch die Bestrahlung werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband des Zinksulfids angeregt. Von dort können sie unter Abgabe von Energie in energieärmere Zustände "fallen". Wird die Energie in Form eines Photons abgegeben, nennt man den Vorgang Lumineszenz. Der Energieverlust kann aber auch in Form von (strahlungsfreier) Schwingungsrelaxation (SR) auftreten. Durch die Dotierung mit Mn^{2+} entstehen Energieniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband des Zinksulfids, zwischen denen Lumineszenz im sichtbaren Bereich auftritt. Die Wellenlänge des emittierten Lichts ist stets größer als die des absorbierten. Dieser Unterschied wird STOKES-Shift genannt.



Graphische Veranschaulichung der Energiezustände in dotiertem ZnS.

18 Tetramminkupfer(II)-sulfatmonohydrat (III/12)

Aufgabenstellung

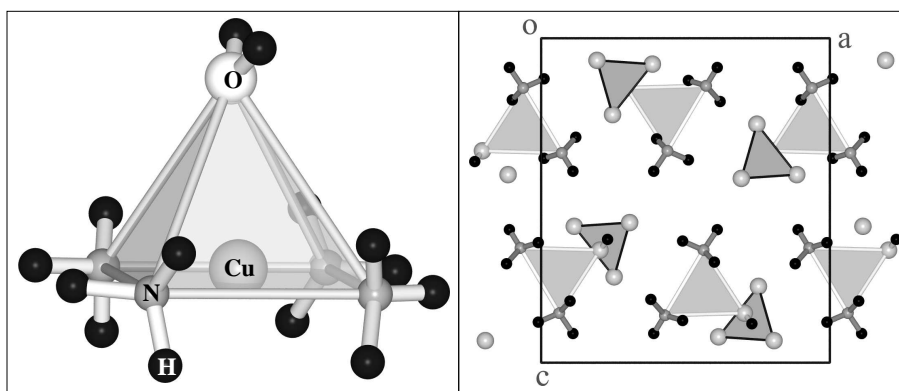
Es soll die Komplexverbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Form möglichst großer, unverwachsener Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen hergestellt werden.

Geräte und Substanzen

- Becherglas 100 ml
- Messzylinder 100 ml
- Büchnertrichter
- Saugflasche mit Zubehör
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- konz. NH_3

Versuchsdurchführung

25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in ca. 25 ml H_2O gelöst und mit konz. NH_3 versetzt, bis sich der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Niederschlag gerade wieder gelöst hat. Die erkaltete Lösung wird dann in einem 100 ml Messzylinder sehr vorsichtig ca. 1 cm hoch mit einem Ethanol- H_2O -Gemisch (1:1) überschichtet. Hierzu lässt man das Gemisch aus einer Pipette sehr langsam an der Gefäßwand herunterlaufen. Darüber werden in gleicher Weise 1-2 cm 96%iges Ethanol geschichtet. Das bedeckte Gefäß bleibt mehrere Tage ruhig stehen. Die tief dunkelblauen Kristalle werden abgesaugt und erst mit Alkohol, dann mit Ether gewaschen.



Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ergebnisse

Bei der Bildung von Kristallen aus Schmelzen oder gesättigten Lösungen sind die Vorgänge Keimbildung und Kristallwachstum zu unterscheiden. Stark unterkühlte Schmelzen und übersättigte Lösungen neigen sehr zur spontanen Bildung von Kristallkeimen, die dann unkontrolliert wachsen. Diese Keime bilden sich bevorzugt, um Schmutzpartikel und an Unebenheiten der Oberfläche des Gefäßes. Zur Züchtung größerer Kristalle ist deshalb die Verwendung sauberer Substanzen und Gefäße Vorbedingung.

Für ein kontrolliertes Kristallwachstum muss die Übersättigung der Lösungen immer gering bleiben. Sie kann, wenn eine genügende Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit gegeben ist, durch Abkühlung der Lösung erreicht werden, oder aber durch langsames Entfernen des Lösungsmittels. Zur Kristallzüchtung werden Keime vorgegeben, indem ein oder mehrere gut ausgebildete kleinere Kristalle aus Vorversuchen mittels eines feinen Fadens (Draht, Perlon, Haar) in die noch nicht vollständig gesättigte Lösung gehängt werden. Das Kristallisationsgefäß muß nach Möglichkeit vor unkontrollierten Temperaturwechseln und vor Erschütterung bewahrt werden.

Teil IV

Anhang

A Laborordnung

- Das Arbeiten in den Praktikumssälen ist nur während der Arbeitszeiten erlaubt.
- Besucher dürfen aus Sicherheitsgründen nicht in den Praktikumsräumen empfangen werden.
- Jeder Studierende muss seinen Arbeitsplatz und seinen Garderobenschrank mit einem Namensschild kennzeichnen.
- Arbeitsplätze und Abzüge müssen abends sauber und aufgeräumt hinterlassen werden. In den Abzügen aufgebaute Geräte bzw. Reaktionsansätze, die bis zum nächsten Tag stehenbleiben sollen, müssen ein Namensschild mit Angabe des durchzuführenden Versuchs tragen.
- Verschüttete Reagenzien und Glasscherben sind sofort und vollständig zu entfernen.
- Es wird von jedem Praktikanten erwartet, dass er mit Gas, Strom und Chemikalien sparsam umgeht. Nicht benutzte Brenner sind auf Sparflamme herunterzudrehen.
- Achten Sie besonders darauf, dass Reagenzienflaschen nicht falsch eingeordnet oder Stopfen vertauscht werden. Entnommene und nicht aufgebrauchte Substanzproben dürfen nicht wieder in die Vorratsgefäße zurückgegeben werden. Proben dürfen deshalb nur mit sauberen Spateln oder Löffeln bzw. Pipetten entnommen werden.
- Für die Umwelt belastende wässrige anorganische Abfälle sowie organische Lösungsmittelabfälle stehen genau gekennzeichnete Behälter aus. Es ist peinlichst darauf zu achten, dass die Abfälle jeweils in den richtigen Behälter geschüttet werden.
- Vor Beginn des Praktikums wird jeder Teilnehmer über Sicherheitsbestimmungen und Vorsichtsmaßnahmen zur Unfallverhütung unterrichtet. Er bestätigt dies durch Unterschrift. Die wichtigsten Punkte sind hier noch einmal aufgeführt:
 - Während des Aufenthaltes im Praktikumssaal ist stets eine Schutzbrille zu tragen. Wer wiederholt ohne Schutzbrille angetroffen wird, muss vom Praktikum ausgeschlossen werden.
 - Fast alle im Praktikum verwendeten organischen Stoffe sind brennbar. Mit leicht entflammbaren Lösungsmitteln wie Aceton, Ether und Alkoholen darf nur gearbeitet werden, wenn man sich vergewissert hat, dass sich keine offenen Flammen in der Nähe befinden.
 - Versuche, bei denen übelriechende Stoffe oder giftige Gase wie z.B. Cl_2 , H_2S , SO_2 und nitrose Gase verwendet werden oder entstehen können, müssen unbedingt im Abzug durchgeführt werden. Dies gilt auch für das Abrauchen von Säuren.
 - Streng verboten ist die Durchführung von Versuchen, die nicht vorgesehen sind.
 - In den Praktikumsräumen besteht Rauch-, Ess- und Trinkverbot.
- Sollte sich einmal ein Unfall ereignen, so ist dies sofort dem verantwortlichen Assistenten zu melden.

B Platzausrüstung (Geräteliste)

Platz R/S.....

nicht Zutreffendes bitte streichen

..... Studienfach Nachname Vorname Matrikel-Nr.

Schubfach oben			
1	Schutzbrille	1	Klammer
1	Tiegelzange	1	Universalklammer
1	Messpipette 10 ml	1	Muffe
4	Vollpipetten: 5, 10, 20, 50 ml	1	Stativring 100 mm
1	Bürette mit Hahn	1	Bürettenklammer
große Kiste oben		kleine Kiste oben	
2	Erlenmeyerkolben 50 ml	4	Messkolben mit NS und Stopfen 100 ml
2	Erlenmeyerkolben 100 ml	1	Messkolben mit NS und Stopfen 250 ml
1	Erlenmeyerkolben 200 oder 250 ml	1	Trichter Glas, Ø ca. 30 mm
3	Erlenmeyerkolben 300 ml Weithals	1	Trichter Glas, Ø ca. 60 mm
4	Bechergläser 25 ml	1	Büchnertrichter
4	Bechergläser 50 ml	8	Reagenzgläser klein
5	Bechergläser 100 ml	5	Reagenzgläser groß
1	Becherglas 250 ml, niedrige Form	1	Reagenzglaslammer (Holz)
1	Becherglas 400 ml	1	Reagenzglasständer, klein
2	Bechergläser 600 ml	1	Thermometer
4	Messzylinder: 10, 25, 50, 100 ml	3	Gummistopfen für Reagenzgläser
große Kiste unten		kleine Kiste unten	
1	Bunsenbrenner mit Sicherheitsschlauch	4	Porzellanschalen (Ø 50-150 mm)
1	Eisenstativ	1	Mörser, Ø ca. 60 mm mit Pistill
1	Exsikkator mit Hahn (Tisch)	1	Petrischale 100x20 mm
1	Saugflasche	2	Uhrgläser Ø 80 und 100 mm
1	PVC-Flasche 500 ml mit Schraubdeckel	1	Tüpfelplatte (12 Vertiefungen)
1	Dreibein	1	Gärröhrchen mit Stopfen
1	Tondreieck	4	Zentrifugengläser, spitz, 15 ml
1	Ceranplatte	1	Glasfiliertiegel
1	Reagenzglasständer, groß	1	Tulpe mit Stopfen und Manschette
1	Spritzflasche	3	Porzellantiegel mit 2 Deckeln
		1	Wägegläschen mit Deckel
		2	Doppelspatel V2A
		1	Pinzette
		1	Rolle Indikatorpapier mit Farbskala
		3	Pipettenhütchen (groß)
		2	Siedestäbchen

Folgende Teile der umseitig aufgeführten Platzausrüstung waren bei der Platzübernahme nicht vorhanden oder beschädigt:

Die umseitig aufgeführte Platzausrüstung wurde mir zu Beginn des Praktikums zur Verfügung gestellt. Die oben aufgeführten fehlenden Teile wurden ersetzt. Ich verpflichte mich, von mir beschädigte, zerbrochene oder verlorene Teile, sowie verlorene Platzschlüssel zu ersetzen. In der Sicherheitsbelehrung bin ich über Gefahrenquellen bei chemischen Arbeiten unterrichtet worden. Die Laborordnung habe ich zur Kenntnis genommen.

Freiburg, den

.....
Unterschrift

Bei Platzabgabe waren folgende Teile der Platzausrüstung nicht vorhanden oder beschädigt:

Die restliche Platzausrüstung ist vorhanden und intakt. Sie wurde zusammen mit dem Platzschlüssel übergeben.

.....
Unterschrift Assistent

Die fehlende Platzausrüstung wurde vollständig ersetzt.

.....
Unterschrift Assistent

D Kontrollfragen und Übungsaufgaben

D.1 Fragen zur qualitativen Analyse

1. Vorproben:

- (a) Erklären Sie Flammenfärbung und Atomabsorptionsspektroskopie anhand des Bohrschen Atommodells.
- (b) Wie kommen Emissionsfarben und Absorptionfarben zustande und wie unterscheiden sie sich?
- (c) Weshalb lassen sich die Alkali- und Erdalkalimetalle besonders leicht flammenphotometrisch nachweisen?
- (d) Weshalb wird bei der Flammenfärbung mit HCl angesäuert?
- (e) Was ist Borax? Nennen Sie eine strukturell sinnvolle Summenformel!
- (f) Was passiert beim Einschmelzen von wenig CoSO_4 in Borax?
- (g) Wie entsteht die Farbe von Smaragd und Rubin?
- (h) Wie unterscheiden sich Kristalle und Gläser?
- (i) Zeichnen Sie ein Insel-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüst-Silicat und bestimmen Sie die Summenformel.

2. Aufschlussverfahren, Sodaauszug:

- (a) Nennen Sie drei chemisch unterschiedliche Aufschlussverfahren für den Aufschluss unlöslicher Metalloxide und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
- (b) Was ist eine Lewis-Säure (Beispiel)?
- (c) Nennen Sie jeweils ein Verfahren, mit dem die schwerlöslichen Verbindungen AgCl , AgBr , AgI , BaSO_4 , PbSO_4 , CaSiO_3 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 und SnO_2 in Lösung gebracht werden können (Reaktionsgleichungen).
- (d) Weshalb wird beim basischen Aufschluss eine Mischung aus Na_2CO_3 und K_2CO_3 und nicht nur eines der Carbonate verwendet?
- (e) Weshalb muss beim alkalischen Aufschluss von BaSO_4 mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ der Niederschlag vor dem Ansäuern gründlich gewaschen werden?
- (f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Oxidationsschmelze mit Cr_2O_3 und MnO_2 . Wieso ist dieses Aufschluss-/Nachweisverfahren für Fe_2O_3 , SnO_2 und BaSO_4 nicht sinnvoll?
- (g) Weshalb muss für den sicheren Nachweis der Anionen ein Sodaauszug hergestellt werden?
- (h) Welche Vorgänge laufen beim Sodaauszug mit As_2O_5 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgCl_2 und AgCl ab?
- (i) Wie können die folgenden in Wasser schwerlöslichen Niederschläge chemisch unterschieden werden: BaSO_4 und PbSO_4 , AgCl und AgI , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

3. HCl-Gruppe:

- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung und zum Nachweis der Ionen Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

- (b) Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Komplexbildung von Silber-Ionen mit Ammoniak und dem pH-Wert der Lösung?
- (c) Wieso werden Hg^{I} -Ionen als Hg_2^{2+} formuliert?
- (d) Ordnen Sie die folgenden Elemente im Sinne der Spannungsreihe: Ag, Hg, Pb, Cu.
- (e) Welche Reaktionen laufen bei der Pfennigprobe auf Hg ab und warum?
- (f) Was ist eine Legierung? Nennen Sie technisch wichtige Beispiele.
- (g) Welche Reaktionen laufen beim Übergießen von Hg_2Cl_2 mit Ammoniak ab? Welcher Reaktionstyp liegt vor?

4. H_2S -Gruppe:

- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung und zum Nachweis der Ionen Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} .
- (b) Was ist Thioacetamid und welche Reaktionen laufen ab, wenn es in Wasser erhitzt wird?
- (c) Welche Vorteile bietet der Einsatz von Thioacetamid gegenüber H_2S ?
- (d) Wie hängt qualitativ die Sulfidionen-Konzentration mit dem pH-Wert zusammen?
- (e) Unter Standardbedingungen (25 °C, 1 bar H_2S -Druck) enthält H_2S -Wasser 0.1 mol/L H_2S -Gas gelöst. Die Dissoziationskonstanten der Säure Schwefelwasserstoff sind $pK_1=7.02$ und $pK_2=12.98$. Bei welchen pH-Werten beginnt aus 10^{-5} M Lösungen von Cu^{2+} , Cd^{2+} und Mn^{2+} die Sulfid-Fällung? (Löslichkeitsprodukte: $L_{\text{CuS}} = 10^{-36}$; $L_{\text{CdS}} = 10^{-28}$; $L_{\text{MnS}} = 10^{-10}$)
- (f) Welche Reaktionen laufen beim Erhitzen von HgS und SnS_2 in konz. HCl bzw. konz. HNO_3 ab?
- (g) Vergleichen Sie die Farben der Sulfide von Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} und Bi^{3+} . Wieso treten die Farben grün und blau nicht auf?
- (h) Wieso sind Komplexe von Cu^{II} in der Regel intensiv gefärbt, Cu^{I} -Komplexe hingegen farblos?
- (i) Was geschieht beim Übergießen von PbSO_4 mit konz. Schwefelsäure? Was geschieht beim anschließenden Verdünnen mit Wasser?
- (j) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Marshsche Probe. Begründen Sie die Stabilität der auftretenden Verbindungen anhand der Stellung von As und Sb im Periodensystem.
- (k) Vergleichen Sie die Verbindungen MH_3 ($M=\text{N, P, As, Sb}$) in Hinblick auf Basizität, Säurestärke und thermische Stabilität.
- (l) Wie werden bei der Marshschen Probe As und Sb unterschieden? Begründen Sie die Reaktionsunterschiede anhand der Stellung von As und Sb im Periodensystem.
- (m) Wieso wird bei der Marsh'schen Probe CuSO_4 zugegeben?
- (n) Welche Elemente lassen sich aus schwach saurer Lösung auf einem Eisennagel abscheiden?
- (o) Weshalb muss bei der Leuchtprobe auf Sn Zink zugegeben werden?
- (p) Was bedeuten die Begriffe Fluoreszenz und Phosphoreszenz? Worin bestehen grundsätzliche Unterschiede (auch im Hinblick auf Anwendungen)?

5. Urotropin-Gruppe:

- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung und zum Nachweis der Ionen Fe^{3+} , TiO^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} .

- (b) Was ist Urotropin und welche Reaktionen laufen ab, wenn es in Wasser erhitzt wird?
 - (c) Welche Vorteile bietet der Einsatz von Urotropin gegenüber Ammoniak?
 - (d) Vergleichen Sie die Strukturen von Urotropin, P_4O_6 und P_4O_{10} .
 - (e) Zur Trennung von Fe+Ti/Cr+Al wird ein alkalischer Sturz durchgeführt. Welche Reaktionen laufen dabei ab? Welche besonderen Eigenschaften der Ionen Al^{3+} und Cr^{3+} werden dabei ausgenutzt?
 - (f) Welche Reaktionen laufen ab, wenn eine saure Al^{3+} -haltige Lösung tropfenweise mit verd. NaOH versetzt wird?
 - (g) Erklären Sie den pH-Wert einer Aluminiumsulfat-Lösung.
 - (h) Was ist Amphoterie? Nennen Sie je ein Beispiel aus den Bereichen Säure-Base und Redox.
 - (i) Wie ändert sich der pH-Wert (qualitativ) bei Zugabe von NaF zu einem neutral gewaschenem $Al(OH)_3$ -Niederschlag?
 - (j) Wie liegt Cr^{VI} in saurer bzw. alkalischer Lösung vor?
 - (k) Wieso ist CrO_5 in Ether stabiler als in Wasser?
 - (l) Wie liegen folgende Ionen in wässriger Lösung vor (Begründung): H^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , Cl^{7+} , Mn^{7+} ?
 - (m) Was ist Berliner Blau und wie kommt die intensive Farbe zustande? Begründen Sie dies anhand der Kristallstruktur.
 - (n) In Berliner Blau liegen $Fe^{II} - -CN - -Fe^{III}$ -Brücken vor. Wieso ist Fe^{II} am Kohlenstoff- und Fe^{III} am Stickstoffatom gebunden und nicht umgekehrt?
 - (o) Wieso ist der rote Eisenthiocyanato-Komplex in Ether löslich?
 - (p) Wieso enthält eine Lösung von $FeSO_4$ immer geringe Mengen Fe^{3+} ?
6. $(NH_4)_2S$ -Gruppe:
- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung und zum Nachweis der Ionen Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} .
 - (b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion von Mn^{2+} bzw. MnO_4^- mit H_2O_2 in saurer und alkalischer Lösung.
 - (c) Wieso darf die Lösung beim Nachweis von Mn mit PbO_2 kein Chlorid enthalten?
 - (d) Wie kann Zn^{2+} aus einer wässrigen Phase extrahiert werden?
 - (e) Fe^{3+} und Co^{2+} können durch die Farbe ihrer Thiocyanato-Komplexe nachgewiesen werden. Nennen Sie zwei Möglichkeiten (Konditionierung und Maskierung) wie sie nebeneinander mit Thiocyanat nachgewiesen werden können.
 - (f) In $(Zn, Co)Hg(SCN)_4$ liegen Hg-SCN-(Zn,Co)-Brücken vor. Wieso ist Quecksilber am Schwefel- und (Zn,Co) am Stickstoffatom gebunden und nicht umgekehrt?
 - (g) Wieso ist der $Ni(DADO)_2$ -Komplex schwerlöslich und besonders stabil?
 - (h) Welche Komplexgeometrie wird bevorzugt von Ionen mit d^8 - und d^9 -Konfiguration ausgebildet? Begründen Sie dies anhand der Ligandenfeld-Theorie.
7. $(NH_4)_2CO_3$ -Gruppe:
- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung und zum Nachweis der Ionen Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .
 - (b) Wieso wird zur Fällung der Carbonate Ammoniumcarbonat und nicht Natriumcarbonat verwendet?

- (c) Wieso wird beim Nachweis von Sr^{2+} und Ba^{2+} mit Rhodizonat Dimethylammoniumchlorid zugegeben?
- (d) Beschreiben Sie das Prinzip der Chromatographie und formulieren Sie den Nernst-schen Verteilungssatz.

8. Lösliche-Gruppe:

- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung und zum Nachweis der Ionen Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .
- (b) Wieso müssen vor dem mikrokristallinen Nachweis von Na^+ und K^+ Ammoniumsalze abgeraucht werden?
- (c) Wieso darf der Ammoniumnachweis nicht aus dem Trennungsgang durchgeführt werden?

9. Anionen:

- (a) Beschreiben Sie eine Möglichkeit zur Trennung (nur soweit erforderlich) und zum Nachweis der Ionen Chlorid, Bromid, Iodid, Peroxid, Sulfid, Sulfit, Sulfat, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Oxalat, Carbonat, Silicat, Borat.
- (b) Begründen Sie die Stabilität dieser Ionen anhand der Stellung der beteiligten Elemente im Periodensystem.
- (c) Zeichnen Sie die vollständigen Valenzstrichformeln dieser Ionen und begründen Sie ihre Geometrie anhand des VSEPR-Modells.
- (d) Erklären Sie die unterschiedliche Löslichkeit der Silberhalogenide in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -, NH_3 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.
- (e) Wieso erfolgt die Fällung dieser Halogenide im sauren?
- (f) Formulieren Sie die Reaktionen von Chlorid, Bromid und Iodid mit Chlorwasser.
- (g) Formulieren Sie Syn- und Disproportionierungsreaktionen der Oxidochlorate.
- (h) Wieso dürfen chlorhaltige Haushaltsreiniger nicht angesäuert werden?
- (i) Was ist eine Interhalogenverbindung? Nennen Sie Beispiele.
- (j) Nennen Sie zwei Peroxo-Komplexe.
- (k) Was ist Amphoterie? Nennen Sie je ein Beispiel aus den Bereichen Säure-Base und Redox.
- (l) Wieso darf beim Nachweis von Sulfid mit der Iod/Azid-Reaktion nur sehr wenig Probesubstanz zugegeben werden?
- (m) Wieso riechen faule Eier nach H_2S ?
- (n) Wieso muss Sulfid vor der Fällung der Silberhalogenide abgetrennt werden?
- (o) Die Ionen Nitrat und Phosphat bzw. Carbonat und Silicat haben unterschiedliche Zusammensetzung und Geometrie. Begründen Sie diese Unterschiede.
- (p) Wozu wurde früher Phosphat in Waschmitteln verwendet? Was wird heute stattdessen verwendet und warum?
- (q) Was versteht man unter Isopolysäuren und Heteropolysäuren? Nennen Sie Beispiele.
- (r) Wie verläuft die Kondensation von Orthosilicat zu Insel-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicaten? Welche Rolle spielt dabei der pH-Wert?
- (s) Formulieren Sie Kondensationsreaktionen anderer Anionen, die ähnlich denen der Silicate verlaufen.
- (t) Nennen Sie zwei Chemikalien, die Glas angreifen und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

- (u) Wieso wird der Nachweis von Carbonat aus der Ursubstanz und nicht aus dem Sodaauszug durchgeführt?
- (v) Formulieren Sie die Reaktion von Borsäure mit Methanol. Warum wird bei dieser Reaktion Schwefelsäure zugegeben?

D.2 Fragen zur quantitativen Analyse

1. Allgemeines

- (a) Nennen Sie drei vom Prinzip her unterschiedliche Verfahren zur Endpunktsindikation in der Maßanalyse.
- (b) Beschreiben Sie den Unterschied zwischen klassischer Endpunktsindikation (Farbindikator) und der katalytischen Endpunktsindikation in der Maßanalyse. Nennen Sie ein Beispiel.

2. Bestimmung von Phosphorsäure:

- (a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse und beschreiben Sie die Vorgehensweise.
- (b) Weshalb muss man bei der stufenweisen Titration von H_3PO_4 verschiedene Indikatoren verwenden?
- (c) Wieso wird bei Säure-Base-Titrationen möglichst wenig Indikator verwendet?
- (d) Welche Indikatoren sind für die Titration von HCl mit NaOH , CH_3COOH mit NaOH und NH_3 mit HCl geeignet? Geben Sie den pH-Bereich an.
- (e) Welche Normalitäten besitzen 0.1 M Lösungen von Na_2CO_3 , H_2SO_4 und H_3PO_4 , NaOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

3. Bestimmung von Mangan:

- (a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse und beschreiben Sie die Vorgehensweise.
- (b) Definieren Sie den Begriff 'Chelatkomplex' und nennen Sie Beispiele.
- (c) Zeichnen Sie den Chelatliganden EDTA und begründen Sie die Zusammensetzung und die Stabilität des Komplexes mit Mn^{2+} ?
- (d) Worin besteht der Vorteil einer katalytischen Endpunktsindikation?

4. Bestimmung von Eisen:

- (a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Prozesse und beschreiben Sie die Vorgehensweise.
- (b) Was enthält die Reinhard-Zimmermann-Lösung und wozu dienen die einzelnen Komponenten?
- (c) Zeigen Sie, dass der von Ihnen verwendete Titer (1 ml 0.1 N KMnO_4 -Maßlösung entspricht 5.585 mg Fe) korrekt war.
- (d) Nennen Sie zwei weitere Beispiele für Redox titrationen.
- (e) Geben Sie den Zusammenhang zwischen Molarität und Normalität für eine Redox titration mit Manganat(VII) in saurer und alkalischer Lösung an.
- (f) Wieviel Gramm Kaliumpermanganat wiegen Sie für die Herstellung einer 0.1 N Lösung zur Redox titration im sauren Medium ein?

D.3 Fragen zu den Präparaten

1. Cobaltferrit
 - (a) Welche Arten von dichtesten Kugelpackungen gibt es und wie sind sie aufgebaut?
 - (b) Wo befinden sich oktaedrische und tetraedrische Lücken in dichtesten Kugelpackungen?
 - (c) Welche Bedingungen müssen erfüllt sein, damit sich Atome oder Ionen in Kristallen isomorph ersetzen können?
 - (d) Zeichnen und diskutieren Sie verschiedene Arten von binären Schmelzdiagrammen.
 - (e) Welche Arten von Magnetismus gibt es und wie kommen sie zustande?
 - (f) Definieren Sie die Begriffe Superaustausch, kollektiver Magnetismus und Hysterese. Skizzieren Sie die Magnetisierung als Funktion eines äußeren Magnetfeldes (Hystereseschleife) für einen magnetischen Speicher und den Kern einer Magnetspule.
2. Mangan-dotiertes Zinksulfid
 - (a) Welche beiden wichtigen Modifikationen von Zinksulfid gibt es?
 - (b) Wie unterscheiden sich die hexagonale und die kubische Form?
 - (c) Erklären Sie die Begriffe Leitungs- und Valenzband. Wie lässt sich dadurch die Farbe von ZnS erklären?
 - (d) Wie hängen die Mangan-Dotierung und die Lumineszenz zusammen?
 - (e) Nennen Sie andere Materialien, bei denen eine Dotierung vorgenommen wird. Was bewirkt die Dotierung dort?
3. Kupfertetrammin-sulfat
 - (a) Wieso sind Komplexe von Cu^{II} in der Regel intensiv gefärbt, Cu^{I} -Komplexe hingegen farblos?
 - (b) Welche Komplexgeometrie wird bevorzugt von Ionen mit d^8 - und d^9 -Konfiguration ausgebildet? Begründen Sie dies anhand der Ligandenfeld-Theorie.
 - (c) Beschreiben Sie verschiedene Möglichkeiten zur Kristallisation aus wässriger Lösung.

D.4 Übungsaufgaben

1. Für Trennung und Nachweis der Halogenid-Ionen Cl^- , Br^- und I^- können zwei grundlegend verschiedene Prinzipien gewählt werden. Beschreiben Sie in Stichworten und unter Angabe der stöchiometrisch exakten Reaktionsgleichungen für beide Wege die Trenn- und Nachweisreaktionen.
2. Ein zu analysierendes Gemisch enthält die folgenden Verbindungen in annähernd gleichen Mengenanteilen: K_2HPO_4 , MgCO_3 , CuSO_4 , Sb_2O_3 und FeCl_3 .
 - (a) Ist dieses Gemisch in Wasser löslich oder bleiben unlösliche Bestandteile und wenn ja, welche?
 - (b) Was ist bei der Zugabe von verd. HCl zu bemerken? Ist die Substanz löslich?
 - (c) Nennen Sie für jedes der beteiligten Kationen eine charakteristische Nachweisreaktion.

3. Formulieren Sie je eine Nachweisreaktion
- für K, Mg, Ca, Na und Pb, die mit der Entstehung charakteristisch geformter Kristalle einhergeht.
 - für Zn, Ni und Cr, die mit der Entstehung einer farbigen Verbindung einhergeht.
 - für NH_4^+ und SO_3^{2-} , die mit der Entstehung eines Gases mit charakteristischem Geruch einhergeht.
4. Formulieren Sie für die Ionen Cd^{2+} , Cu^{2+} , CN^- und Mn^{2+} je eine zum Nachweis geeignete Reaktion, bei der Produkte mit typischer Farbe entstehen. Geben Sie die Farben an und begründen Sie jeweils kurz, warum überhaupt Farbigkeit beobachtet wird.
5. Berechnen Sie die Normalität einer HCl-Maßlösung, wenn bei der Titerstellung zur Titration von 428.5 mg Na_2CO_3 41.2 ml der HCl-Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt benötigt wurden.
6. Zur Bestimmung des Eisengehaltes in einem Roteisenstein (Fe_2O_3) wurden 0.5280 g der Probe in Schwefelsäure/Salpetersäure gelöst und das entstandene Eisen(III)-sulfat mit SO_2 reduziert, bis ein Tropfen der Lösung mit Kalumthiocyanat keine wahrnehmbare Rotfärbung mehr zeigte. Nach quantitativer Vertreibung des SO_2 ergab die nachfolgende Titration mit 0.1 N KMnO_4 -Maßlösung einen Verbrauch von 51.2 ml bis zur bleibenden Rosafärbung. Wieviel Eisen war im Erz vorhanden (Angabe in mg und %)? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
7. Um den Gehalt eines Braunsteins an Manganoxid zu bestimmen, wurden 0.254 g der Probe mit 2.315 g Ammoniumeisen(II)sulfat-hexahydrat und einem Überschuss an verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Zur Oxidation des nach der Reaktion noch vorhandenen Restes an Eisen(II)sulfat waren bis zur bleibenden Rosafärbung noch 15.40 ml 0.1 N Kaliumpermanganat-Lösung erforderlich. Wieviel Prozent Manganoxid waren im Braunstein enthalten?
8. 0.228 g einer Ca-haltigen Probe werden nach dem Auflösen mit Ammoniumoxalat gefällt, der Niederschlag abfiltriert und in verd. H_2SO_4 aufgelöst. Die so erhaltene Lösung wird mit 0.1050 N KMnO_4 -Maßlösung bis zum bleibenden rosa Farbton titriert. Der Verbrauch an Maßlösung beträgt 22.0 ml. Geben Sie die Reaktionsgleichungen an und berechnen Sie den Gehalt der Probe an Ca in Prozent.
9. Vervollständigen Sie die folgenden Redoxgleichungen unter Angabe der Teilgleichungen für die Oxidations- und Reduktionsreaktionen:
- $\text{PbO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow$
 - $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\text{Erhitzen}}$
 - $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
 - $\text{Cu} + \text{konz} \cdot \text{HNO}_3 \longrightarrow$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{Schmelze}}$
 - $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow$
 - $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 - $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow$
 - $\text{HgS} + \text{konz} \cdot \text{HNO}_3 \longrightarrow$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow$
 - $\text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{Schmelze}}$

- (l) $\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
- (m) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_2$
- (n) $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow$
- (o) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow$
- (p) $\text{HCr}_2\text{O}_7^- + \text{I}^- \longrightarrow$
- (q) $\text{NO}_3^- + \text{Al} + \text{OH}^- \longrightarrow$
- (r) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow$
- (s) $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \longrightarrow$
- (t) $\text{SnO}_3^{2-} + \text{Fe} \longrightarrow$
10. Begründen Sie in kurzen Stichworten aus der Stellung der Metalle Cr, Mg und Sn im Periodensystem, warum die in den Aufgaben (e), (t) und (u) formulierten Reaktionen jeweils auftreten (Stabilität der Oxidationsstufen der Elemente in den Edukte und Produkten).
11. Geben Sie die jeweils häufigsten Oxidationsstufen (ggf. auch mehrere) für die Elemente Sn, Ca, Cd, Ti und Cr an und begründen Sie mit wenigen Stichworten jeweils Ihre Entscheidung.
12. Geben Sie die Oxidationszahlen aller Elemente in den Verbindungen HCl, HClO₄, Na₂O₂, NOCl und (AlH₃)_n.
13. Geben Sie die vollständigen Valenzstrichformeln für die folgenden Moleküle bzw. Molekül-Ionen an und benennen Sie die geometrischen Anordnungen um die Zentralatome: BO₃³⁻, S₂O₃²⁻, SF₄, SF₆, ClF₂⁺, I₃⁻, Phosphat, Phosphit, Nitrat und Nitrit.
14. Geben Sie die vollständigen Valenzstrichformeln für die folgenden Sauerstoffsäuren sowie ihrer Anhydride an und benennen Sie die geometrischen Anordnungen um die Zentralatome: Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Kieselsäure.
15. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die technische Darstellung von NH₃, HNO₃ und Cl₂.
16. Schwefelsäure wird technisch u.a. aus Pyrit (FeS₂) hergestellt. Formulieren Sie die stöchiometrisch exakten Gleichungen für die Teilprozesse und geben Sie in allen Verbindungen die Oxidationsstufe des Schwefels an.
- (a) $\text{FeS}_2 + \longrightarrow$
- (b) $\text{SO}_2 + \longrightarrow$
- (c) $\longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
17. Weshalb reagieren Lösungen von Al(III)-, Fe(III)- und Cr(III)-Salzen sauer? Formulieren Sie für ein Beispiel die Reaktionsgleichungen.
18. Formulieren Sie jeweils eine typische Reaktion, bei der Acidität, Oxidationskraft und wasserentziehende Wirkung von konzentrierter H₂SO₄ zum Ausdruck kommen.
19. Von den folgenden Substanzen werden einzeln jeweils etwa 1 g in etwa 100 ml Wasser bei 20 °C gegeben. Formulieren Sie die Gleichungen für die ablaufenden Reaktionen (Reaktionszeit < 24 h) und geben Sie an, ob die entstehenden Lösungen sauer (pH < 5), alkalisch (pH > 9) oder annähernd neutral reagieren: K, KH, K₁₇Cs₂₃, KCN, K₂CO₃, K₂SO₄, K₂CrO₄, K₃PO₄, KH₂PO₄, K₃Fe(CN)₆, BN, SiF₄, Mg₂Si, Si₃N₄, K₂SiF₆, SiO₂, KAlSi₃O₈, Na₂O, MgO, Ca, CaO, CaC₂, CaH₂, CaCO₃

20. Lösungen, die jeweils eines der Ionen Ni^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} und Mg^{2+} enthalten, werden einzeln mit Lösungen von NaOH , NH_3 , NaF , H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{S}/\text{H}^+$ umgesetzt. Dabei wird das Reagenz einmal in geringen Mengen und einmal in großem Überschuss zugegeben. Welche Niederschläge bilden sich? Welche sind im Überschuss des Fällungsmittels löslich?
21. Nennen Sie je einen stabilen Komplex mit den Liganden NH_3 , F^- , Cl^- , OH^- und CN^- .
22. Formulieren Sie Reaktionsgleichung und Stabilitätskonstante für die Umsetzung von Cu(II) mit Ammoniak.
23. Stellen Sie für die untenstehenden Reaktionen die stöchiometrisch exakten Reaktionsgleichungen auf. Schreiben Sie unter die jeweiligen Reaktionspartner, ob es sich bei ihnen um eine Säure, eine Base (evtl. Lewis-Säure, Lewis-Base), ein Oxidations- oder ein Reduktionsmittel handelt.
- Bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer sauren Kaliumpermanganat-Lösung tritt Entfärbung ein und es entwickelt sich ein farbloses Gas.
 - Bei der Zugabe von Natronlauge zu einer Aluminiumsalzlösung fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich bei weiterer Zugabe von Natronlauge wieder auflöst.
 - Beim oxidierenden Brennen eines Zinksalzes mit einer verdünnten Cobaltnitratlösung entsteht ein grüner Feststoff.
 - Beim Verreiben von Natriumsulfit mit Kaliumhydrogensulfat entweicht ein stechend riechendes Gas.
 - Bei der Zugabe von Chlorwasser zu einer Kaliumiodid-Lösung tritt zunächst Braunfärbung auf, die mit weiterem Chlorwasser wieder verschwindet.
 - Bei der Zugabe einer starken Säure zu einer verdünnten Natriumnitrit-Lösung entsteht ein braunes Gas.
 - Bei Zugabe einer Thiosulfatlösung zu einer Silber(I)-Salzlösung entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im Überschuss löst.
 - Natriumnitrat reagiert in alkalischer Lösung mit Zink unter Bildung von Ammoniak.
 - Beim Ansäuern einer Thiosulfatlösung mit Salzsäure entsteht ein Gas und ein Niederschlag.
24. Beschreiben Sie folgende Begriffe und Nachweisreaktion. Nennen Sie jeweils konkrete Beispiele (Verbindungen, Strukturformeln oder Reaktionsgleichungen).
- Chelat-Komplex, Sodauszug, Hydroxido-Komplex, Gemischtvalente Verbindung, Oxidationsschmelze
 - Konditionieren, Maskieren, Gruppenfällungsreaktion
 - Disproportionierung, Boraxperle, Polymorphie, Berliner Blau, Ferromagnetismus
25. Definieren Sie den Begriff „Komplexstabilität“ (Reaktionsgleichung und mathematischer Ausdruck für K für ein von Ihnen gewähltes Beispiel).
26. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für eine Synproportionierung und eine Disproportionierung.
27. Formulieren Sie drei Methoden zur Wasserenthärtung und beschreiben Sie die Funktionsweise eines Waschmittels.
28. Nennen Sie jeweils ein analytisches Messgerät, das auf Einguss bzw. auf Ausfluss geeicht ist.

29. Zeichnen Sie eine Skizze eines funktionsfähigen Peleus-Balles.
30. Wie muss man beim Verdünnen von konzentrierter Schwefelsäure vorgehen und weshalb?
31. Was ist beim Verätzen der Haut mit konzentrierter Schwefelsäure zu tun, um die Schädigung möglichst gering zu halten?
32. Weshalb muss mit den Stoffen 30%iges H_2O_2 , Cyanid, Schwefelwasserstoff und Fluorid bzw. Flusssäure sehr vorsichtig verfahren werden?
33. Wie können Lösungen von Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Chromat, Sulfid und Cyanid umweltfreundlich entsorgt werden („Deponie“ ist keine ausreichende Antwort)?
34. Welche Umweltschäden verursachen schwefelhaltige fossile Brennstoffe?

Zusätzlich finden Sie die Klausuren der letzten Jahre auf unserer Praktikumswebseite

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/nebenfach_praktikum.html.