Praktikumsskript

Anorganisch-chemisches Praktikum für Lehramtsstudierende

Qualitativer Teil

VORWORT

In diesem Praktikum werden Sie Versuche zur nasschemischen qualitativen Analyse (das sogenannte „Ionenlotto“) kennen lernen und durchführen.
Jeweils zu Beginn der Kapitel 1 und 2 gibt es eine Vorbesprechung, in der durch Fragen der Assistent/innen das Wissen geprüft wird und in die „Allgemeinnote“ fließt.
Sie müssen **alle** ein handschriftliches Laborjournal führen, das regelmäßig von den Assistent/innen und Tutor/innen kontrolliert und am Ende auch benotet wird. Hier dokumentieren Sie Ihre individuellen Beschreibungen, wie Sie die Versuche durchgeführt haben und welche Beobachtungen Sie gemacht haben, sowie Ihre Interpretation der Ergebnisse. Die Durchführung der Prüfungsanalysen notieren Sie bitte auch detailliert in Ihr Laborjournal. Die Antworten auf die im Skript gestellten Fragen werden ebenfalls zu den jeweiligen Versuchen beantwortet. Lassen Sie hierfür im Heft während den Laborarbeiten ggf. Platz. Bitte bearbeiten Sie die Fragen zeitnah.

Wichtiger Hinweis: *Jede/r* Student/in hat am Ende des Praktikums einen *vollständigen* und *sauberen* Gerätesatz abzugeben. Der Praktikumssaal muss zum Praktikumsende vollständig aufgeräumt und sauber sein!

Ich wünsche uns allen ein gutes Gelingen!

Für die Erstellung des Skriptes möchte ich Prof. Dr. Karlheinz Sünkel und Dr. Stefan Weigand danken. Großer Dank gilt auch Frau Nele Heiland B.Sc. und Herrn Dr. Timotheus Hohl für die Überarbeitung des Skriptes.

Im Übrigen: Mit markierte Versuche eignen sich in jedem Fall als Versuche für die Schule. Jedoch sind auch die Nachweise im Trennungsgang der Anionen und Kationen vielfach schultauglich (Tüpfelplattenversuche…)

München, September 2025

Dr. Magdalena Rusan

HINWEISE ZUR BENOTUNG IM PRAKTIKUM

Die Gesamtnote des Praktikums wird aus der Note des praktischen Teils des Praktikums (2/3) und der Klausurnote (1/3) gebildet. Die Note des praktischen Teils des Praktikums wird wie folgt gebildet (Noten mit ihrer Gewichtung an der Gesamtnote des praktischen Teils):

- **Allgemeinnote (30%)**

Die Allgemeinnote setzt sich zusammen aus den Bewertungen der Übungsanalysen, der „Ausfragen“ zu den Kapiteln 1 und 2, dem Verhalten im Labor (Sozialverhalten, eigene Arbeit, Engagement) sowie der für die Führung eines handgeschriebenen Laborjournals, das für die Dauer des Praktikums (mit Ausnahme zur Beantwortung der Fragen zu Beginn des Praktikums) im Labor bleibt. Bevor Sie mit den Prüfungsanalysen beginnen, führen Sie in diesem Praktikum zuerst Übungsanalysen durch, die benotet werden. Auf die Durchführung aller Übungsanalysen und ihrer vollständigen Dokumentation im Laborjournal wird eine Note vergeben. Während der Bearbeitung der Kapitel 1 und 2 wird es zu Beginn eines jeden Praktikumstages eine „Ausfrage“ durch die Saalassistent/innen geben. Geprüft werden kann der Stoff der Chemie zu den Nachweisreaktionen sowie allgemeines Grundwissen (Grundvorlesung Anorganische Chemie und die Vorlesungen zu den beiden anorganischen Praktika für Lehramt).

- **Note „Auswertung und Fragen“ (10%)**

Für die Beantwortung der Fragen in den Kapiteln 1 und 2 wird eine Note vergeben.

- **Note Prüfungsanalysen (60%)**

Sie führen in diesem Praktikum 11 benotete Prüfungsanalysen durch, wodurch Sie maximal 46 Punkte erzielen können (für Punktevergabe siehe Kapitel 3). Die Note aus der Punkteanzahl wird entsprechend folgendem Schema erstellt:

46-44 P.	**1,0**
43-41 P.	**1,3**
40-39 P.	**1,7**
38-37 P.	**2,0**
36-35 P.	**2,3**
34-33 P.	**2,7**
32-31 P.	**3,0**
30-29 P.	**3,3**
28-26 P.	**3,7**
25-23 P.	**4,0**
23 P. >	**nicht bestanden**

Der Prüfungsanalysen-Teil unterteilt sich in **Teil 1** (*vier Kation-Einzel-Analysen, vier Anion-Einzelanalysen und eine Kation-Gesamtanalyse*) und **Teil 2** (*zwei Gesamtanalysen*) (siehe Kapitel 3). Zum Bestehen der Prüfungsanalysen müssen 50% der Punkte (mind. 11 Punkte) aus Teil 1 und 50% der Punkte (mind. 12 Punkte) aus Teil 2 erreicht werden. Außerdem dürfen die Gesamtanalysen erst dann bearbeitet werden, wenn alle Einzelanalysen und die Kation-Gesamtanalyse durchgeführt und bestanden sind. Die Note wird dann aus der Gesamtsumme der erreichten Punkte gebildet.

Wichtig! Kein Raten der Kationen und Anionen! Wenn Sie Ihre Kationen und Anionen abgeben, zeigen Sie Ihrem/r Assistent/in den oder die Nachweisreaktionen im Laborjournal, mit der/den Sie zu Ihrem Ergebnis gekommen sind. Ohne dokumentierte Nachweise im Laborjournal wird Ihr Ergebnis nicht angenommen!

ANMERKUNGEN ZUR FÜHRUNG EINES LABORJOURNALS

- Ein Laborjournal sollte in der Form eines gebundenen Heftes geführt werden, nicht in einer lose zusammengehefteten Blättersammlung!

- Sinn des Laborjournals ist, dass Sie für sich und andere nachvollziehbar(!) dokumentieren, was *Sie* im Praktikum gemacht haben und welche Beobachtungen *Sie* gemacht haben; die im Skript bereits skizzierten Tabellen sollen Ihnen dabei helfen. Wichtig sind die **tatsächlich** von Ihnen gemachten Beobachtungen, nicht das, was im Lehrbuch als zu erwartende Beobachtung steht!

- Sie sollen durch Beantwortung der im Hauptteil unter „Auswertung“ gestellten Fragen zeigen, dass Sie auch verstanden haben, was Sie eigentlich gemacht haben. Fragen Sie bei Unklarheiten Ihre(n) Assistenten/in oder Tutor/in!

- Eine erkennbare Gliederung Ihres Laborjournals (Überschriften, Datum, Reaktionsgleichungen, Durchführung, Beobachtungen, Auswertung) helfen bei der Lesbarkeit Ihres Journals enorm!

- Die Reaktionsgleichungen und Beantwortung der Fragen schließen sich jeweils an die Dokumentation der passenden Versuche an!

- Ein digitales Journal ist nur in Ausnahme in Absprache mit den Assistenten/innen erlaubt!

SICHERHEITSHINWEIS

Sie arbeiten in diesem Praktikum, wie in allen chemischen Praktika, mit Gefahrstoffen. Auch wenn versucht wurde, die brisanten Verbindungen, wie diejenigen, die Arsen, Blei, Quecksilber, Cadmium und Nickel enthalten, aus dem Praktikum herauszunehmen, gibt es trotzdem immer noch jede Menge gefährlicher Substanzen aus den Bereichen „brennbar“, „ätzend“, „gesundheitsschädigend“, „giftig“ und auch Substanzen, die im Verdacht stehen, krebserregend zu sein. Es sind deshalb die Vorgaben der „Laborrichtlinien“, wie sie im Praktikumssaal aufliegen, aufs Strengste zu befolgen, insbesondere:

- Laborkittelpflicht
- Schutzbrillenpflicht!!! Ohne Ausnahme!
- Arbeiten im Abzug, wann immer möglich und bei weitgehend geschlossenen Abzugsscheiben
- Tragen von Schutzhandschuhen, wann immer im Skript konkret darauf hingewiesen wird
- Absolutes Ess- und Trinkverbot im Labor!

Wenn Sie von bestehenden Allergien wissen, sagen Sie das Ihrem/r Betreuer/in im Vorfeld, sodass darauf Rücksicht genommen werden kann!

Den Anweisungen Ihrer Betreuer/innen ist immer Folge zu leisten! Bei Zuwiderhandlung können Ihre Betreuer/innen Sie des Labors verweisen.

*Ansonsten ist **vor Durchführung** der Versuche vorgeschrieben, sich sorgfältig über die physikalischen Eigenschaften, die Giftigkeit und die gefährlichen Reaktionseigenschaften der entsprechenden Chemikalien zu informieren!*

INHALTSVERZEICHNIS

1 VORVERSUCHE KATIONEN: FLAMMENFÄRBUNGEN UND FARBREAKTIONEN 8

1.1 Flammenfärbung 9

1.1.1 Metallsalze 9

1.1.2 Salznachweis in Lebensmitteln mittels Flammenfärbung 11

1.2 Phosphorsalzperle 12

1.3 Thénards Blau und Rinmanns Grün 13

1.4 Oxidationsschmelze 14

2 NACHWEISVERFAHREN UND ANALYSEN 15

2.1 Einzelnachweise Kationen 16

2.2 Einzelnachweise Anionen 16

2.3 Fällungsreaktionen und Trennung Anionen 18

2.3.1 Halogenidfällungen (Silbernitratgruppe) 18

2.3.2 Gruppenfällungen (Anionen-Trennungsgang) 18

2.3.3 Vorproben Anionen 19

2.3.4 Sodaauszug 21

2.4 Trennungsgang Kationen 22

2.4.1 Übung 23

2.4.2 Der Kationentrennungsgang 25

3 PRÜFUNGSANALYSEN 28

3.1 Einzelsubstanzen Kationen (max. 8 Punkte) 28

3.2 Einzelsubstanzen Anionen (max. 8 Punkte) 28

3.4 Gesamt-Mischanalyse (max. 8 Punkte) 29

3.5 Gesamt-Mischanalyse 2 (max. 16 Punkte) 30

4 ANHANG 31

4.1 Mögliche Nachweisreaktionen (subjektive, nicht vollständige Auswahl und Vorschrift) 31

4.2 Sonstige Tipps (subjektiv) 36

4.3 Vorschlag Vorgehen um Erdalkali nebeneinander nachzuweisen 38

4.4 Trennungsgänge (Grafiken) 40

1. VORVERSUCHE KATIONEN: FLAMMENFÄRBUNGEN UND FARBREAKTIONEN

So wie bei einer Titration der Farbumschlag eines Indikators eine schnelle und einfache Methode der Endpunkterkennung darstellt, sind in der qualitativen Analyse Methoden besonders beliebt, die einen visuell leicht erkennbaren Farbeffekt zeigen. Manchmal sind solche Methoden schon an einem Substanzgemisch durchgeführt eindeutige Nachweise, auf jeden Fall aber gute Hinweise auf enthaltene Komponenten.

Die Alkali- und Erdalkalimetalle (und einige andere Metalle) führen in eine Bunsenbrennerflamme erhitzt zu einer teils eindeutigen, charakteristischen Flammenfärbung bzw. zu charakteristischen Emissionslinien (bzw. -bändern), die sich mit einem einfachen Handspektrometer beobachten lassen. Übergangsmetallionen in eine Oxidschmelze eingebracht, führen aufgrund ihrer teilbesetzten d-Elektronenorbitale oder wegen Charge-Transfer-Übergängen ebenfalls zu mehr oder weniger kräftigen Färbungen der Schmelze.

Allgemein hat sich gezeigt: Je mehr Sie bei den Vorproben lernen und für die späteren Analysen mitnehmen, desto leichter fällt das Erkennen der unbekannten Substanzen!

Benötigte Chemikalien:

***Feststoffe*:** Den Saallisten kann entnommen werden, wo die Chemikalien zu finden sind.

LiCl	NaCl	KCl	$CaCl_2*6H_2O$	$BaCl_2*2H_2O$ **	$CuCl_2*2H_2O$	$Na_2SO_4*10H_2O$
K_2SO_4	$CaSO_4*2H_2O$	$SrSO_4$	$CuSO_4*5H_2O$	$Na(NH_4)HPO_4*4H_2O$	$CrCl_3*6H_2O$	$MnCl_2*6H_2O$ (Ausgabe)
$FeCl_3*6H_2O$	$CoCl_2*6H_2O$ **	Al_2O_3	$ZnSO_4*7H_2O$	KNO_3	Na_2CO_3	MnO_2
$MnSO_4*H_2O$	Cr_2O_3	$KCr(SO_4)_2*12H_2O$	$SrCl_2$			

** erhalten Sie beim Assistent/in aus dem Giftschrank

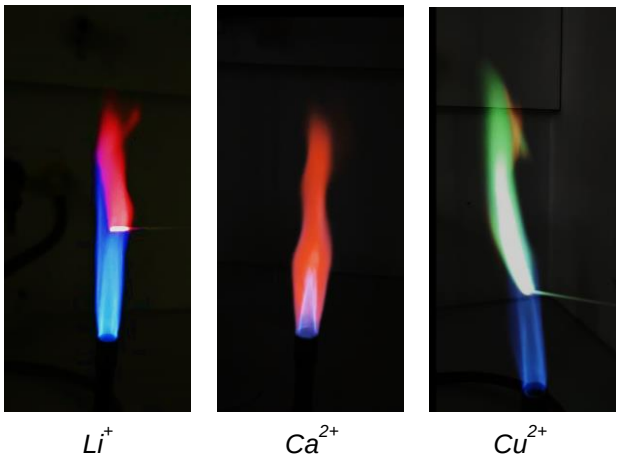
***Lösungen*:** verd. HCl; $Co(NO_3)_2$-Lösung; verd. H_2SO_4

Jede/r macht <u>alle</u> Versuche! Keine Gruppenarbeit!

Anmerkung: „Vorproben“ sollten mit Lösungen genauso funktionieren wie mit Feststoffen!

1.1 Flammenfärbung

1.1.1 Metallsalze



Li^+ *Ca^{2+}* *Cu^{2+}*

Mischen bzw. Lösen Sie in einer Tüpfelplatte je eine große Spatelspitze LiCl, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $CuCl_2$ (bzw. die Hydrate dieser Salze) mit wenig verd. HCl. Halten Sie ein in der Bunsenbrennerflamme vorgeglühtes Magnesiastäbchen in die Substanz und dann in die (nichtleuchtende) Bunsenbrennerflamme. (Lassen Sie sich das Ausglühen des Stäbchens ggf. zeigen. Es dient dazu das Stäbchen von eventuellen Unreinheiten zu befreien – es darf ruhig richtig glühen!) Das Stäbchen wird nach dem Testen eines Salzes vorne abgeknipst und für das nächste Salz wiederverwendet, bis es vollständig aufgebraucht wurde.

Auch ist es möglich das heiße Stäbchen in HCl zu tauchen, anschließend mit der Ursubstanz (trockenes Salz) zu benetzen und in die Flamme zu halten. Achten Sie darauf die Flamme des Bunsenbrenners nicht mit Salz zu kontaminieren und testen Sie selbst aus, was für Sie am besten funktioniert! Abzug nach Möglichkeit abdunkeln hilft ebenfalls.

Da Kobaltglas in der Durchsicht gelbes Licht herausfiltert, wird es in der chemischen Analytik verwendet, um bei der Flammenfärbung die blassviolette Flammenfarbe der Kaliumsalze optisch von der kräftig gelben Farbe der Natriumverbindungen abzutrennen („Kalium“ wird bei der Anwesenheit von „Natrium“ überdeckt!). Halten Sie

das (blaue) Kobaltglas vor die (farbige) Flamme aller Salze und notieren Sie in Ihr Laborjournal die Beobachtungen.
Wiederholen Sie den Versuch mit den entsprechenden Sulfaten. Tragen Sie das Ergebnis in der folgenden Tabelle (Tab. 1) ein. Bitte übernehmen Sie die Tabelle mit Ihren Ergebnissen in Ihr Laborjournal.

Tabelle 1: Ergebnisse Flammenfärbung

	Li^+	**Na^+**	**K^+**	**Ca^{2+}**	**Sr^{2+}**	**Ba^{2+}**	**Cu^{2+}**
Chlorid							
Sulfat	**entfällt**					**entfällt**	

Falls Sie sich nicht sicher sind, ob Sie die verschiedenen Rot- bzw. Grüntöne gut (eindeutig) voneinander unterscheiden können, verwenden Sie das Handspektroskop (dies erhalten Sie bei der Labormittelausgabe)! Durch dieses können Sie die (gut differenzierbaren) Spektrallinien erkennen. Befestigen Sie das Spektroskop ggf. in einem Stativ oder helfen Sie sich gegenseitig! Im Jander-Blasius und Gerdes sind die Emissionsspektren dieser Metalle aufgeführt und beschrieben, die Sie zum Vergleich verwenden können.

Sie können ebenfalls zur besseren Sichtbarkeit das „Blitzen“ bei der Flammenprobe (siehe Vorlesungsfolien zu diesem Praktikum) durchführen. Informieren Sie sich aber vorher in der Literatur zur Durchführung. **Niemals direkt in die Flamme beim „Blitzen“ schauen!**

Allgemeiner Tipp: Blindproben können als Vergleichsprobe und zur Sicherstellung sauberen Arbeitens extrem helfen. Nutzen Sie hierfür nach Absprache mit den Betreuern/innen die verfügbaren Chemikalien im Saal.

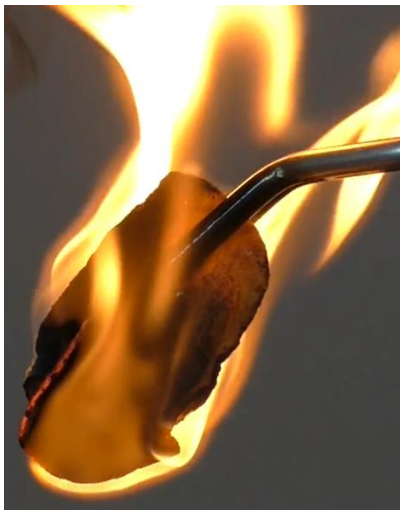
1.1.2 Salznachweis in Lebensmitteln mittels Flammenfärbung

Dieser Versuch eignet sich wegen seiner Anschaulichkeit und Unbedenklichkeit als Schülerversuch. Es handelt sich hierbei um einen Versuch, den man zum Beispiel sehr gut im fächerübergreifenden Unterricht mit z.B. Biologie zum Thema „Die Kartoffel“ durchführen könnte. Bitte informieren Sie sich! (LEIFIchemie: „Flammenfärbung von Kartoffelchips und Kartoffeln“ https://vimeo.com/862909822?fl=pl&fe=sh)

Kartoffeln bestehen zu fast 80 Prozent aus Wasser und zu etwa 15 Prozent aus Stärke. Mit ca. 200 nachgewiesenen Inhaltsstoffen einschließlich Vitaminen und Mineralstoffen und einem Fettanteil von lediglich 0,1 Prozent sind sie ein wichtiges Nahrungsmittel. Besonders reich ist die Kartoffel an den Vitaminen B1, B2 und C. Zudem enthält die Kartoffel ebenfalls **Kaliumsalze**, die, wenn man ein Stück Kartoffel in die Bunsenbrennerflamme hält, mit der typischen blass-violetten Flammenfarbe brennt.

Ein besonders schmackhaftes Kartoffelprodukt sind die Kartoffelchips, die neben Pflanzenöl und Gewürzen eine relativ große Menge an **Speisesalz** – NaCl – enthalten. Dieses kann ebenfalls mittels der Flammenfärbung nachgewiesen werden.

Durchführung:



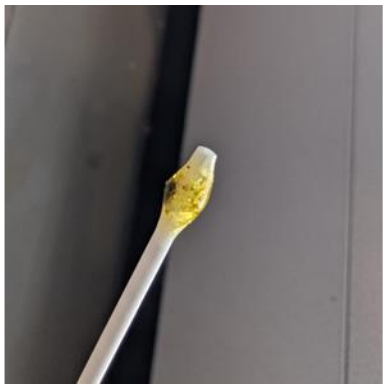
Quelle: https://vimeo.com/862909822?fl=pl&fe=sh

Von einer rohen Kartoffel wird eine ganz dünne, keilförmige Scheibe abgeschnitten. Diese Scheibe wird mit der „scharfen“ Kante voran vorsichtig senkrecht in die Flamme gehalten (vgl. Video). Der Kartoffelchip wird anschließend analog in die Flamme gehalten. Mit etwas Übung können Sie die schwach violette bzw. gelbe Flammenfarbe sehen. Betrachten Sie beide Flammen auch durch ein Kobaltglas (Beschreibung s.o.) und helfen Sie sich hierbei ggf. gegenseitig!

Vorsicht! Kartoffel und Kartoffelchip fangen nach kurzer Zeit an zu brennen! Arbeiten Sie in jedem Fall auf einer feuerfesten Unterlage!

Dokumentieren Sie Ihre Vorgehensweise und Beobachtungen im Laborjournal.

1.2 Phosphorsalzperle



(Stellen Sie ggf. durch Zermörsern fein gepulvertes $Na(NH_4)HPO_4*4\ H_2O$ her.) Erhitzen Sie ein Magnesiastäbchen bis zur Rotglut in der Bunsenbrennerflamme und tauchen Sie es noch heiß in das $Na(NH_4)HPO_4*4\ H_2O$ und halten es wieder in die Bunsenbrennerflamme, wobei durch geschickte Drehbewegungen und vorsichtiges nach unten Richten des Stäbchens eine farblose Perle hergestellt wird. Um eine ausreichend große Perle zu erzeugen, kann der Vorgang des Erhitzens und Eintauchens in $Na(NH_4)HPO_4*4\ H_2O$ einige Male wiederholt werden. Nach dem „blubbern“ des Phosphorsalzes wird die Perle evtl. kurz in Wasser abgeschreckt, in die (pulverisierte) Untersuchungssubstanz eingetaucht und dann entweder in die heiße Flammenspitze oder den relativ kalten Innenkegel der Bunsenbrennerflamme (verschiedene Eigenschaften!) gehalten. Tragen Sie Ihre (Farb)Beobachtung in die folgende Tabelle (Tab. 2) ein und übernehmen diese in Ihr Laborjournal. Testen Sie gerne auch weitere Metalle auf Färbung! ($MnCl_2$ bei Assistent/in erfragen – A-Satz!)

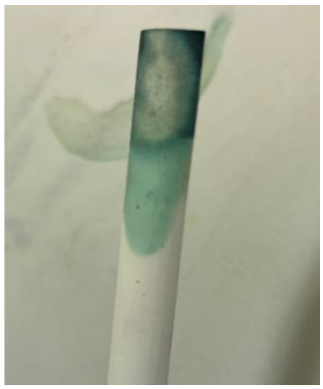
Tabelle 2: Färbung der Phosphorsalzperlen

	$CrCl_3$	**$MnCl_2$**	**$FeCl_3$**	**$CoCl_2$**	**$CuCl_2$**
Innenkegel					
Flammenspitze					

Quelle: https://www.uni-hildesheim.de/media/fb4/biologie_chemie/chemie/studium_downloads/vorlesungsunterlagen/AnalytischeChemie-Anionennachweise-1.pdf

1.3 Thénards Blau und Rinmanns Grün

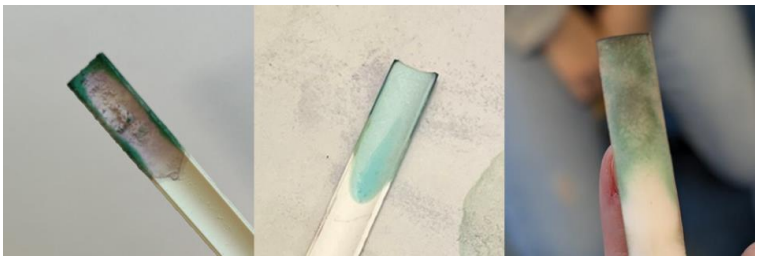
Geben Sie a) etwas Al_2O_3; b) etwas $ZnSO_4$ auf eine Magnesiarinne und geben Sie einen Tropfen einer sehr verdünnten (0.1%) $Co(NO_3)_2$-Lösung hinzu und erhitzen Sie in der heißen Bunsenbrennerflamme.



Beobachtung? Wiederholen Sie den Versuch unter Verwendung von 5 Tropfen $Co(NO_3)_2$-Lösung! Stellen Sie anschließend eine 1:10 Verdünnung der verdünnten Kobaltlösung im Saal her und üben den Nachweis mir dieser Lösung. Bei dem Nachweis ist später gerade wegen der Verwechslung von Al/Zn die Arbeit mit Blindproben sehr wichtig. Tipp: Die Magnesiarinne sollte einmal richtig zum Glühen gebracht werden – wie das Magnesiastäbchen bei der Flammenfärbung, und die Flüssigkeit weitestgehend verdampfen. Dann erkalten lassen und abwarten, ob eine Färbung eintritt. Erst dann eventuell erneut erhitzen.

Notieren Sie Ihre Beobachtungen in der folgenden Tabelle (Tab. 3) und übernehmen diese in Ihr Laborjournal.

ACHTUNG: Unbedingt Probe (ohne $Co(NO_3)_2$-Lösung) machen! Manche Magnesiarinnen enthalten Silikate, die mit Co^{2+}-Ionen ebenfalls eine Färbung ergeben.



Von links nach rechts:

Salz (Uhrsubstanz) ungelöst getestet;
Schöne Türkis Färbung mit Lösung der ZnCl Probe;
schon fast zu konzentrierte Cobaltlösung verwendet

Tabelle 3: Beobachtungen Thénards Blau bzw. Rinmanns Grün

	Al_2O_3	**$ZnSO_4$**
1 Tropfen $Co(NO_3)_2$-Lsg.		
5 Tropfen $Co(NO_3)_2$-Lsg.		
1:10 Verdünnung		

1.4 Oxidationsschmelze

Die Oxidationsschmelze dient als Vorprobe auf das Vorhandensein von Mangan und Chrom. Vermischen Sie jeweils ca. eine große Spatelspitze der Probensubstanz (Oxid, Chlorid und Sulfat) mit der fünffachen Menge eines gesondert hergestellten 1:1-Gemisches aus KNO_3 und Na_2CO_3 und erhitzen dieses auf einer Magnesiarinne in der Oxidationsflamme des Bunsenbrenners. Hier ist viel Hitze gefragt. Was geschieht, wenn Sie die erkaltete Magnesiarinne in verd. H_2SO_4 eintauchen?

ACHTUNG: Das Produkt der Chrom-Oxidation ist potentiell cancerogen! Abzug- und Handschuhpflicht!

Tragen Sie Ihre Beobachtungen in die folgende Tabelle (Tab. 4) ein und übernehmen diese in Ihr Laborjournal.

Tabelle 4: Beobachtungen Oxidationsschmelze

	Oxid	**Chlorid**	**Sulfat**	**nach Ansäuern**
Mn^{2+}				
Cr^{3+}				

Fragen und Auswertung:

1) Auf welchen Vorgängen beruhen die Flammenfärbungen? Warum gibt es Unterschiede zwischen Chloriden und Sulfaten?
2) Stellen Sie eine vereinfachte Reaktionsgleichung für die chemischen Vorgänge bei der Phosphorsalzperle auf! Wie unterscheiden sich Innenkegel und Flammenspitze der Bunsenbrennerflamme und wie beeinflusst dieser Unterschied die beobachteten Farben?
3) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Thénards Blau und Rinmanns Grün auf! Warum muss man darauf achten, nicht zu viel Cobalt-Lösung zu verwenden? Welchen Strukturtypen gehören die beiden Verbindungen an?

4) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Vorgänge bei der Oxidationsschmelze und das anschließende Eintauchen in Säure auf! Welche Reaktionstypen werden hier beobachtet?

2. NACHWEISVERFAHREN UND ANALYSEN

Die im Anhang angegebenen Nachweisreaktionen sind nur eine sehr subjektive und nicht vollständige Auswahl. Bitte verwenden Sie die in der Begleitvorlesung zu diesem Praktikum empfohlene Literatur. Führen Sie bitte ebenso eine eigene Literaturrecherche durch. Einige nützliche Links:
https://www.schuelerforschung.de/wp-content/uploads/2019/12/Ionenlotto.pdf;
https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/laboratorien/ac/Der_qualitative_Trennungsgang11.4.13.pdf

An dieser Stelle wird aber explizit darauf hingewiesen, dass diese Nachweise nicht nur sehr empfindlich, sondern auch störanfällig für das Vorhandensein anderer Ionen sein können. Verlassen Sie sich daher **niemals auf nur einen Nachweis**, sondern bestätigen Ihre Untersuchung noch **mindestens durch einen zweiten**. Achten Sie weiterhin darauf, alle Beobachtungen ausführlich und gewissenhaft und v. a. sortiert in Ihrem Laborjournal zu dokumentieren, sodass Ihnen falsch positive Nachweise auffallen! Jedes Detail über den Hergang der Versuche was Sie sich jetzt merken und was Sie hier über das Verhalten der Ionen lernen hilft Ihnen später bei den Analysen immens!

Jede/r Student/in führt die Einzelnachweise selbst durch! Den Saallisten kann entnommen werden, wo die Chemikalien zu finden sind.

2.1 Einzelnachweise Kationen

Für alle in Tabelle 5 aufgeführten Kationen sind **zwei** spezifische Nachweisreaktionen durchzuführen. Vorschläge für eine Nachweisreaktion dazu finden Sie im Anhang. Bitte suchen Sie sich mindestens eine weitere Nachweisreaktion aus der Literatur (Jander-Blasius bzw. Gerdes) und führen diese durch. Für die Nachweisreaktionen sind besonders die fertigen Lösungen aus dem S-Satz geeignet. Falls dort die benötigten Ionen nicht vorhanden sind, nehmen Sie sich ein lösliches Salz davon und stellen sich eine eigene Prüflösung her (Spatelspitze Substanz in wenigen mL Wasser).

Tabelle 5: Einzelnachweise Kationen

Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
Ba^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Sb^{3+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}
Mn^{2+}	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	NH_4^+

Analysetyp-Trennungsgang: Alkali-, Erdalkalimetalle, $(NH4)_2S$-Gruppe, H_2S-Gruppe

2.2 Einzelnachweise Anionen

Für alle in Tabelle 7 aufgeführten Anionen - und SiO_2 - sind ebenfalls **zwei** spezifische Nachweisreaktionen durchzuführen. Vorschläge Nachweisreaktionen finden Sie wieder im Anhang, ein weiterer ist wieder aus der Literatur zu nehmen. Für die Nachweisreaktionen können Sie diesmal folgende feste Salze (Tabelle 6) aus dem C-Satz verwenden und entsprechende Prüflösungen selber herstellen:

Tabelle 6: Zur Verfügung stehende Salze für Anionennachweise

NaF *	**NaCl**	**KBr**	**KI**	**Na_2S ***	**Na_2SO_4**
$NaNO_3$	**Na_3PO_4 oder Na_2HPO_4**	**Na_2CO_3**	**$Na_2C_2O_4$**	**Na_2SiO_3**	**SiO_2**

* diese erhalten Sie beim Betreuer/in (NaF) bzw. in der Chemikalienausgabe (Na_2S)

Tabelle 7: Einzelnachweise Anionen

F^-	Cl^-	Br^-	I^-
CO_3^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
$C_2O_4^{2-}$	S^{2-}	SiO_2	

Achtung: Für einen Anionennachweis aus einem festen Salz ist das Kation theoretisch egal – es bestimmt jedoch maßgeblich die Löslichkeit von einem Salz und damit die Empfindlichkeit eines Nachweises. Machen Sie sich hier also schon mit dem Einfluss verschiedener Ionen auf die Löslichkeit vertraut.

Auswertung für Kationen und Anionen Einzelnachweise (nacheinander!):

5) Dokumentieren Sie Ihre Beobachtungen und vergleichen Sie diese mit den Beschreibungen im Lehrbuch.
6) Stellen Sie dazugehörigen Reaktionsgleichungen auf.
7) Versuchen Sie eine relative Bewertung der beiden Nachweise abzugeben.

Schreiben Sie beide Nachweise jeweils direkt hintereinander hinter der Durchführung und Beobachtungsbeschreibung für das jeweilige Ion! (ggf. Platz lassen bei der Durchführung im Labor!!)

2.3 Fällungsreaktionen und Trennung Anionen

Für die folgenden Versuche stehen Ihnen die Salze aus Tabelle 6 zur Verfügung. Ebenfalls werden folgende Lösungen benötigt: $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$, NaOH, verd. NH_3, verd. HNO_3, verd. Essigsäure, H_2SO_4 konz., $CuSO_4$–Lösung, $CuSO_4$, Chloroform, Chlorwasser, verd. H_2SO_4, $KMnO_4$, Zn-Pulver, verd. HCl, $BaCl_2$, Na_2CO_3

Vgl. für Anionentrennungsgang auch Grafik im Anhang!

2.3.1 Halogenidfällungen (Silbernitratgruppe)

Stellen Sie jeweils eine Lösung (jeweils eine Spatelspitze Halogenidsalz (Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid) im (großen) Reagenzglas in etwas Wasser lösen) aller vier Halogenide her. Geben Sie nun zu allen vier Lösungen jeweils einige Tropfen $AgNO_3$-Lösung (schwarzen Hintergrund verwenden). Was beobachten Sie? Geben Sie nun zu allen vier Lösungen erst einige Tropfen verd. NH_3 (1M) und warten kurz. Wiederholen Sie diesen Vorgang mit verd. NH_3 (6M) und anschließend mit konz. NH_3. Was beobachten Sie? Antworten bitte ins Laborjournal schreiben!

(Theoretisch sollten Sie das bereits bei den Einzelnachweisen der Anionen gemacht haben bzw. wird der Nachweis der Halogenide nebeneinander auch im Folgenden verlangt – Versuch kann unter Absprache ggf. ausgelassen werden.)

2.3.2 Gruppenfällungen (Anionen-Trennungsgang)

Stellen Sie eine Mischung (jeweils ca. 1 g) aus den elf in Tabelle 6 genannten Salzen (außer SiO_2) her und lösen (evtl. filtrieren, wenn sich nicht alles löst) diese in mind. 100 mL VE-Wasser (das ist Ihre Stammlösung, hiervon heben Sie bitte ca. 5 mL auf!!).

(a) Diese 95 mL Stammlösung wird mit einigen Tropfen NaOH (6M) auf pH 10 (pH-Papier) gebracht und tropfenweise mit $Ca(NO_3)_2$-Lsg. (Lösung sollte möglichst konzentriert sein) versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der entstandene Niederschlag **N1** wird isoliert von der Lösung **L1** (am besten mit der Zentrifuge) und aufbewahrt.

(b) Die Lösung **L1** wird so lange mit $Ba(NO_3)_2$-Lösung versetzt, bis keine Niederschlags-Bildung mehr zu beobachten ist. Der **N2** wird wieder von der Lösung **L2** abgetrennt (mittels Zentrifuge) und kann verworfen werden.

(c) Diese Lösung **L2** wird nun mit $Zn(NO_3)_2$-Lsg. versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. **N3** mit Zentrifuge abtrennen von **L3** und aufbewahren.

(d) Die nun verbliebene Lösung **L3** wird mit verd. NH_3 auf pH 8—9 (pH-Papier) gebracht, mit einer ausreichenden Menge $AgNO_3$-Lsg. versetzt, mit verd. HNO_3 angesäuert und das Ganze kurz zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag **N4** wird isoliert (mit Zentrifuge abtrennen) → **N4** aufbewahren

(Falls Testung mit **N4** aus Schritt d) im Folgenden nicht möglich, Halogenid Testung separat üben mit Vorschrift aus 2.3.1!)

Auswertung und Fragen:

8) Aus **welchen Verbindungen sollten die** Niederschläge 1—4 bestehen? Stellen Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen auf. Warum wird N2 verworfen?

9) Von welchen Verbindungen stammen die beobachteten Farben? Notieren Sie die Farbe an passender Stelle unter die Reaktionsgleichungen.

2.3.3 Vorproben Anionen

Nachdem Sie nun eine grobe (teils gemeinsame) Trennung der Anionen vorgenommen haben, werden Sie die isolierten Niederschläge und Lösungen vom vorherigen „Mini-Trennungsgang“ weiter behandeln, um Aussagen über die darin enthaltenen Ionen zu treffen. **Überlegen Sie sich vorher auf was Sie testen und was entsprechend zu erwarten ist! Nutzen Sie Blindproben als Vergleich! (PO_4^{3-} und Cl^- Nachweise werden hier vernachlässigt)**

(a) Versetzen Sie **N1** mit verd. Essigsäure und erwärmen Sie die Lösung leicht. Welche Beobachtung machen Sie dabei? Isolieren Sie (mittels der Zentrifugation) den noch unlöslichen Rückstand, überführen ihn in einen Bleitiegel und geben Sie etwas konz. H_2SO_4 dazu (Vorsicht!). Verschließen Sie

den Tiegel mit dem dazugehörigen Deckel (mit Loch), legen ein angefeuchtetes schwarzes Filterpapier darauf und stellen Sie das Ganze in ein heißes Wasserbad. Was beobachten Sie an dem schwarzen Filterpapier?

(b) Behandeln Sie **N3** in einem Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure und halten Sie in den darüber befindlichen Gasraum ein mit verdünnter $CuSO_4$-Lösung getränktes Filterpapier. Was können Sie beobachten?

(c) Geben Sie zu einem Teil von **N4** in einem Reagenzglas etwas Zn-Pulver und verd. H_2SO_4 und erwärmen Sie leicht. Nach dem Erkalten unterschichten Sie mit Chloroform und tropfen vorsichtig Chlorwasser dazu. Beobachtung? Wiederholen Sie den Versuch mit einem anderen Teil von **N4** ohne vorherige Zugabe von Zn-Pulver und H_2SO_4. Was beobachten Sie nun?

(d) Tropfen Sie zu Ihrer restlichen 5 mL Stammlösung (vorheriger Abschnitt, Schritt (a)) verdünnte $KMnO_4$-Lösung.

Schreiben Sie alle Beobachtungen in Ihr Laborjournal!!

Auswertung und Fragen:

10) Welche Reaktionen sollten beim Behandeln mit Essigsäure auftreten? Worauf basiert die Trennwirkung?

11) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen im Bleitiegel und am Filterpapier auf.

12) Was geschieht bei der Versetzung von **N3** mit HCl? Was weisen Sie mit dem $CuSO_4$-Papier nach? Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen auf.

13) Welche Funktion hat das Zinkpulver in Versuch (c)? Welche Funktion hat das Chloroform? Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für alle hier ablaufenden Teilschritte auf.

14) Was weist man mit $KMnO_4$ nach? Worauf deutet eine Entfärbung hin? Stellen Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen auf.

2.3.4 Sodaauszug

Ziel: Anionen schwer löslicher Salze als leicht lösliche Natriumsalze in Lösung ziehen, wobei die Kationen ausgefällt werden.

In den vorangegangenen Abschnitten haben Sie die Anionen (teils) voneinander getrennt, um Störungen der Nachweise durch die Anwesenheit anderer Anionen zu verhindern. Jedoch werden manche Anionennachweise auch durch das Vorhandensein bestimmter Kationen gestört. Der Sodaauszug dient dazu, diese störenden Kationen zu entfernen. Ferner eignet er sich, um schwerlösliche Sulfide und Sulfate in Lösung zu bringen.

Probenvorbereitung um Auszug zu üben:

Lösen Sie jeweils ca. 1 g $CuSO_4$, $BaCl_2$ und Na_2S in jeweils 10 mL Wasser, geben die drei Lösungen in einem Erlenmeyerkolben zusammen und erwärmen Sie 5 min im Wasserbad. Isolieren Sie den gebildeten Nieserschlag **N1** (Zentrifuge) und waschen Sie ihn mit dest. Wasser. Testen Sie mit dieser Probe nun den Sodaauzug, das Filtrat wird verworfen.

Allgemeine Vorschrift für Sodaauszug:

Geben Sie einen Spatel des erhaltenen Niederschlags **N1** (bzw. Probe) in ein Becherglas, versetzen ihn mit der dreifachen Menge an Natriumcarbonat sowie mit 20 mL dest. Wasser und kochen Sie 15 min auf dem Wasserbad.

Nach dem Erkalten filtrieren Sie den festen Rückstand ab. Säuern Sie das Filtrat vorsichtig mit verd. HNO_3 an und testen Sie auf Sulfid und Sulfat.

Auswertung und Fragen:

15) Aus welchen Substanzen setzt sich der gebildete Niederschlag **N1** zusammen? Stellen Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen auf.

16) Was geschieht beim Kochen mit Na_2CO_3?

17) Warum säuern Sie das Filtrat des Sodaauszugs mit verd. HNO_3 an?

2.4 Trennungsgang Kationen

Wie Sie vielleicht bei den Einzelsubstanzen gesehen (oder im Jander-Blasius bzw. Gerdes gelesen) haben, dienen viele Nachweisreagenzien zum Nachweis verschiedener Ionen – das heißt im Umkehrschluss, dass Einzelnachweise durch die Gegenwart anderer Ionen gestört werden. Diese Störungen können durch das Entstehen nicht charakteristischer Mischfarben bedingt sein, durch falsch-positive Nachweise oder aber auch durch die gänzliche Verhinderung eines theoretisch positiven Nachweises. Um diese Störungen zu verhindern (oder zumindest zu verringern), hat man seit langem versucht, die Gesamtzahl der Ionen durch selektive Fällungsreagenzien in einzelne Untergruppen aufzuteilen und diese Prozedur so lange fortzuführen, bis wechselseitige Störungen ausgeschlossen sind – im Idealfall. Problematisch ist jedoch, dass eine 100%ige Abtrennung durch Fällung so gut wie unmöglich ist. Eine Absenkung ist auf maximal 10 ppm möglich, jedoch sind manche Nachweise noch unterhalb dieser Grenze empfindlich genug. **Deshalb sollten immer mindestens zwei voneinander unabhängige Nachweise erfolgen.**

Es gibt eine Reihe solcher Trennungsgänge, der gebräuchlichste ist der Sulfid-Hydroxid-Carbonat-Trennungsgang. Hier macht man sich die Eigenschaft der pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Sulfiden, Hydroxiden und Carbonaten zunutze. H_2S ist eine (sehr) schwache, zweibasige Säure mit $pK_{a1}=6.7$ und $pK_{a2}\approx17.0$, bei einer Löslichkeit von ca. 0.1 mol/L. Das bedeutet, dass bei pH=0 (also etwa 1M HCl) eine Sulfidionen-Konzentration von nur 10^{-25} mol/L vorliegt. Anders ausgedrückt, enthalten 100 L Lösung nur ein einziges Sulfidion. Bei Neutralbedingungen (pH=7) ist die Sulfidionenkonzentration bereits auf 10^{-11} mol/L angestiegen, aber immer noch verschwindend gering. Dieser Sachverhalt sollte gut verdeutlichen, dass sich wirklich nur die Elemente (Kationen) mit einer besonders hohen Affinität zu Sulfid in sauren bis neutralen Lösungen ausfällen lassen. Da bei pH-Erhöhung auch die Konzentration der Hydroxidionen (und an Luft durch den CO_2-Gehalt auch die der Carbonat-Ionen) ansteigt, werden bei höheren pH-Werten zunehmend statt der Sulfide die Hydroxide und Carbonate ausgefällt. Zum Schluss bleiben dann die Ionen übrig, die mit keinem dieser drei Ionen schwerlösliche Niederschläge bilden: die sog. „lösliche Gruppe“.

Im nachfolgenden Experiment sollen Sie einen kleinen Trennungsgang durchführen („klein“, weil Sie von jeder Untergruppe des klassischen Trennungsgangs nur 2—3 Ionen erhalten können, wie auch schon bei Ihrem Anionentrennungsgang).

Vgl. für Kationentrennungsgang auch Grafiken im Anhang!

2.4.1 Übung

Benötigte Chemikalien für Trennungsgang

Feststoffe:

LiOH, KNO_3, $(NH_4)_2CO_3$, KOH

Lösungen:

verd. und konz. HCl, 5% Thioacetamid-Lsg, konz. HNO_3, Urotropin-Lsg., farbloses(!) Ammoniumsulfid, NH_3/NH_4Cl-Puffer, konz. H_2O_2, konz. Essigsäure, Natriumacetat, $(NH_4)_2CO_3$-Lösung

Ausgangsstoff-Mischung:

Stellen Sie für den ganzen Saal in ausreichender Menge konzentrierte Lösungen der folgenden Salze (auch n Hydrate der Salze können hergenommen werden) her: $CaCl_2$, $SrCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $FeCl_3$, $KAl(SO_4)_2$, $CrK(SO_4)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$. Anschließend erstellen Sie (jede/r) eine Proben-Mischungslösung, indem Sie jeweils 5 ml der einzelnen Salzlösungen zu insgesamt einer ca. 60 mL Mischungslösung miteinander vermischen (lieber mehr als weniger Probenlösung pro Student/in kalkulieren sonst reicht die Menge für den Trennungsgang nicht!).

Jede/r führt die verschiedenen **Vorproben** lt. der folgenden Vorschrift und Tabelle mit der frisch hergestellten Proben-Mischung durch:

(a) Säuern Sie ca. 2 mL der 60 mL Probelsg. mit einigen Tropfen konz. HCl an (umrühren und mit pH-Papier überprüfen, pH zwischen 0—1) und geben 10 Tropfen Thioacetamid-Lsg. dazu. Erhitzen Sie 5 min auf dem Wasserbad.

(b) Entnehmen Sie 2 mL Ihrer ursprünglichen Probelsg. und geben 10 Tropfen Thioacetamid dazu. Erhitzen Sie 5 min auf dem Wasserbad.

(c) Zu weiteren 2 mL Ihrer ursprünglichen Probelsg. tropfen Sie ca. 1 mL konz. NH_3.

(d) Für die Untersuchung der Flammenfärbung und der Phosphorsalzperle tauchen Sie (wie in Kap. 1.2 beschrieben) ein entsprechend präpariertes Magnesiastäbchen in Ihre Probelsg. (ca. 2 ml) und führen den Test durch.

(e) Für die Oxidationsschmelze bereiten Sie wie in Kap. 1.4 beschrieben die Nitrat-Carbonat-Mischung vor und verwenden Sie statt des Probenpulvers Ihre Probelsg. (ca. 2 ml)

Tragen Sie Ihre Ergebnisse in die folgende Tabelle ein (Tabelle ins Laborjournal übernehmen):

Tabelle 8: Ergebnisse Vorproben Kationentrennungsgang

	Sulfidfällung pH 0	**Sulfidfällung pH 7**	**NH_3 Zugabe**	**Flammen-färbung**	**Phosphor-salzperle**	**Oxidations-schmelze**
Farbe NS						
Farbe Lsg.						

18) Welche Substanzen sollten lt. Theorie mit Sulfid bei pH 0, welche bei pH 7 ausfallen? Welche Farben sollten demnach die beiden Niederschläge und die überstehenden Lösungen haben? Warum? Welche Farbe überdeckt vielleicht andere?

19) Welche Substanzen sollten lt. Theorie mit NH_3 einen Niederschlag bilden? Welche Farben sollten demnach die Niederschläge und die überstehenden Lösungen haben? Warum?

Nun führen Sie mit der restlichen Originalmischung (ggf. nachfüllen) einen kleinen Trennungsgang durch. Dazu empfiehlt sich auch das Diagramm hinten im Skript.

2.4.2 Der Kationentrennungsgang

A) Fällung der H_2S-Gruppe und Auftrennung in Kupfer- und Arsengruppe

Stellen Sie durch tropfenweises Versetzen mit konzentrierter HCl einen pH von 0—1 ein.

i) Auf dem Wasserbad erwärmen Sie und geben so lange Thioacetamid-Lsg. hinzu, bis kein NS mehr ausfällt. Dabei mind. 15 min warten! Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert (**N1**), die Lösung **L1** wird in Abschnitt B) weiter behandelt.

ii) Man stellt eine Lösung her, die 1 % LiOH und 5 % KNO_3 enthält, gibt hiervon 2 mL zu dem Niederschlag **N1** und erhitzt für 15 min bei ca. 60 °C. Der unlösliche Rückstand **N2** enthält die Ionen der Kupfergruppe, die Lösung **L2** die Ionen der Arsengruppe.

iii) Der nun unlösliche Rückstand **N2** wird isoliert und mit einer 1:2 Mischung von konz. HNO_3 und dest. Wasser in Lösung gebracht (**NL2**). Mit dieser Lösung erfolgen die Einzelnachweise auf Cu^{2+} und Bi^{3+}.

iv) Die Lösung **L2** wird mit einigen Tropfen verd. HCl versetzt und im Wasserbad 5 min erwärmt. Die ausfallenden Sulfide werden isoliert (**N3**), die Lösung verworfen.

v) Der Rückstand **N3** wird mit konz. HCl in Lösung gebracht (**L3**). Mit der Lösung erfolgen die Einzelnachweise auf Sn^{2+} und Sb^{2+}.

B) Fällung der Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe und Auftrennung in die beiden Untergruppen

Stellen Sie durch tropfenweises Versetzen mit konzentrierter HCl einen pH von 0—1 ein.

vi) Das Zentrifugat der H_2S-Fällung **L1** wird auf etwa 5 mL eingeengt und mit festem Ammoniumcarbonat behandelt, bis eine auch nach Umschütteln bleibende Trübung entsteht. Mit tropfenweiser Zugabe von verd. HCl wird diese Trübung wieder beseitigt (stellen Sie auf pH 5—6 ein).

vii) Erhitzen Sie auf dem siedenden Wasserbad und tropfen Sie so lange Urotropinlösung hinzu, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag **N4** wird in der Hitze isoliert und mit wenig heißem Wasser

gewaschen, hier (**N4**) sind die Ionen der Urotropingruppe enthalten. Heben Sie die Lösung **L4** auf.

a. Der Rückstand **N4** wird in wenig verd. HCl gelöst und dann dem alkalischen Sturz unterworfen: hierzu werden einige KOH-Plätzchen mit etwas Wasser und konz. H_2O_2 vorsichtig in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und mit der HCl-sauren Substanzlösung versetzt. Es fällt ein brauner Niederschlag **N6** aus, der isoliert wird. Damit erfolgt der Einzelnachweis auf Fe^{3+}.

b. Die überstehende Lösung **L6** wird mit festem NH_4Cl versetzt, bis ein Niederschlag **N7** fällt, der ebenfalls isoliert wird. Testen Sie den Niederschlag auf das Vorhandensein von Al^{3+}. Die überstehende Lösung **L7** wird auf Chromat getestet.

viii) Die Lösung **L4** wird auf etwa 5 mL eingeengt und tropfenweise bis zu pH 8 mit halbkonz. Ammoniak versetzt. Dann tropft man entweder farblose $(NH_4)_2S$-Lösung oder Thioacetamid-Lösung dazu, während man auf dem Wasserbad erwärmt. Es fallen die Ionen der Ammoniumsulfidgruppe **N5** aus. Nach etwa 10 min Erwärmen wird mit halbkonz. Ammoniak auf pH 10 erhöht und nochmals in der Wärme Fällungsreagenz hinzugegeben, bis kein Niederschlag **N5** mehr fällt. Dieser wird isoliert und mit NH_3/NH_4Cl-Pufferlösung gewaschen. Die Fällungslösung **L5** mit den Ionen der Ammoniumsulfidgruppe heben Sie auf.

c. Der Rückstand **N5** wird mit etwa 5 mL HCl (6M) in der Kälte extrahiert (Extrakt: **L8**). Der schwarze, unlösliche Rückstand **N5R** wird mit einer Mischung von Wasserstoffperoxid und konz. Essigsäure (weitgehend) in Lösung gebracht und auf Co^{2+} getestet.

d. Der Extrakt **L8** wird einem alkalischen Sturz unterzogen (s.o.). Es fällt ein braunschwarzer Niederschlag **N8**, der isoliert und auf Mn^{2+} getestet wird. Die farblose Lösung **L9** wird mit Essigsäure auf pH 5 gebracht, etwas Natriumacetat hinzugegeben und mit $(NH_4)_2S$-Lösung versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag **N9**, der auf Zn^{2+} getestet wird.

ix) Die Fällungslösung **L5** wird mit verd. HCl versetzt, kurz aufgekocht (bis der H_2S-Geruch verschwindet) und wie bei C) beschrieben weiter untersucht.

C) Fällung der Ammoniumcarbonatgruppe

x) Die Lösung **L5** (HCl-sauer!) mit konz. Ammoniak auf ca. pH 8 bringen und anschließend mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösung versetzen und erhitzen, bis kein Niederschlag **N10** mehr ausfällt.

xi) Der Niederschlag **N10** wird isoliert und auf Sr^{2+} und Ca^{2+} getestet. Die übrig gebliebene Lösung **L10** wird auf K^+ getestet.

Auswertung und Fragen:

20) Beschreiben Sie die Durchführung des Trennungsgangs sowie der von Ihnen ausgesuchten Einzelnachweise und das erhaltene Ergebnis. Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen von der Theorie.

21) Wie sollten die Niederschläge N1-N10 zusammengesetzt sein? Welche Farben sollten diese haben? Vergleichen Sie mit Ihren Beobachtungen. Tragen Sie diese tabellarisch im Folgenden zusammen und Übernehmen Sie die Tabelle in Ihr Laborjournal:

Tabelle 9: Ergebnisse Kationentrennungsgang

	N1	**N2**	**N3**	**N4**	**N5**
Zusammensetzung					
Sollfarbe					
Istfarbe					
	N6	**N7**	**N8**	**N9**	**N10**
Zusammensetzung					
Sollfarbe					
Istfarbe					

3 PRÜFUNGSANALYSEN

HINWEIS: Tragen Sie alle durchgeführten Nachweisereaktionen und Beobachtungen, die zu Ihrer Ergebnisabgabe geführt haben, in Ihr Laborjournal ein. **Ohne die entsprechende Dokumentation gibt es keine Punkte!**
Es empfiehlt sich, die Substanzen nicht nur mittels der Ihnen nun bekannten Vorproben (Flammenfärbung, Oxidationsschmelze, usw.) zu untersuchen, sondern erst einmal mit dem Löslichkeitsverhalten zu starten. Worin lässt sich Ihre Substanz lösen (Wasser, verd. Säuren, konz. Säuren)? Liefert dies bereits eindeutige Hinweise (Gasfreisetzung, womöglich mit Färbung)? Sind nur Teile Ihrer Substanz löslich und ermöglichen somit eine Trennung voneinander? Gehen Sie mit Bedacht und logisch vor. Nutzen Sie eventuell ein Ausschlussverfahren. Dies spielt bei den Einzelanalysen noch keine immense Rolle, stellt jedoch in den Misch- und Gesamtanalysen eine große Hilfe dar.
Anmerkung: Sie müssen Cu(I) und Cu(II), sowie Fe(II) und Fe(III) nicht voneinander unterscheiden.

3.1 Einzelsubstanzen Kationen (max. 8 Punkte)

Sie erhalten **vier** unbekannte Substanzen (Salze). Sie müssen aber **nur** das **Kation** herausfinden. Jedes ihrer auf Anhieb richtig bestimmten Ionen bringt 2 Punkte. Eine zuerst falsche, und dann beim zweiten Versuch richtige Abgabe bringt 1 Punkt, wenn auch die zweite Abgabe falsch ist, erhalten sie 0 Punkte. Somit können Sie hier maximal 8 Punkte erreichen. Denken Sie an zwei Nachweise und daran, vor Abgabe Ihr Vorgehen mit einem/r Assistenten/in zu besprechen!

Folgende Ionen können in dieser Probe enthalten sein:
NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Co^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}

3.2 Einzelsubstanzen Anionen (max. 8 Punkte)

Sie erhalten **vier** unbekannte Substanzen (Salze). Sie müssen **nur** das **Anion** herausfinden. Versuchen Sie, Ihr Ergebnis durch zwei verschiedene Nachweise

abzusichern. Analog zur vorherigen Analyse können Sie nach dem gleichen Schema bis zu 8 Punkte erhalten.

Folgende Ionen können in dieser Probe enthalten sein:
F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, S^{2-}, SiO_2

3.3 Kationen Mischanalyse (max. 6 Punkte)

Sie erhalten ein *Feststoffgemisch*, welches **drei Kationen** enthält. Jedes ihrer auf Anhieb richtig bestimmten Ionen bringt 2 Punkte. Eine zuerst falsche, und dann beim zweiten Versuch richtige Abgabe bringt 1 Punkt, wenn auch die zweite Abgabe falsch ist, erhalten sie 0 Punkte. Somit können Sie hier maximal 6 Punkte erreichen.

Mögliche Kationen: NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Co^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}

3.4 Gesamt-Mischanalyse (max. 8 Punkte)

Sie erhalten ein *Feststoffgemisch*, welches **zwei Kationen** und **zwei Anionen** enthält. Sie müssen **alle vorhandenen Ionen** bestimmen, eine Zuordnung der Ionen untereinander ist nicht nötig. Jedes ihrer auf Anhieb richtig bestimmten Ionen bringt 2 Punkte. Eine zuerst falsche, und dann beim zweiten Versuch richtige Abgabe bringt 1 Punkt, wenn auch die zweite Abgabe falsch ist, erhalten sie 0 Punkte. Somit können Sie hier maximal 8 Punkte erreichen.

Mögliche Kationen: NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Co^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}
Mögliche Anionen: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, S^{2-}, SiO_2

Es empfiehlt sich auch hier, mit einer gewissen Systematik vorzugehen: Für die Anionen testen Sie die Ursubstanz zuerst auf das Vorhandensein von Carbonat, anschließend können Sie den Sodaauszug und Ihre Einzelnachweise durchführen. Für die Kationen nutzen Sie die Ihnen bekannten Vorproben und Einzelnachweise (z.B. $NH4^+$) die mit der Ursubstanz durchgeführt werden und führen anschließend bei Bedarf den Trennungsgang, wie es in Kapitel 2.2.2 besprochen wurde, durch.

Anschließend können Sie ihre Kationen mittels der Ihnen bekannten Einzelnachweise bestimmen.

3.5 Gesamt-Mischanalyse 2 (max. 16 Punkte)

Sie erhalten ein Feststoffgemisch, welches **vier Kationen** und **vier Anionen** enthält. Sie müssen **alle vorhandenen Ionen** bestimmen, eine Zuordnung der Ionen untereinander ist nicht nötig. Jedes ihrer auf Anhieb richtig bestimmten Ionen bringt 2 Punkte. Eine zuerst falsche, und dann beim zweiten Versuch richtige Abgabe bringt 1 Punkt, wenn auch die zweite Abgabe falsch ist, erhalten sie 0 Punkte. Somit können Sie hier maximal 16 Punkte erreichen.

Mögliche Kationen: NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Co^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}
Mögliche Anionen: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, S^{2-}, SiO_2

Gehen Sie hier analog zu Ihrer Gesamt-Mischanalyse 1 vor.

4 ANHANG

4.1 Mögliche Nachweisreaktionen (subjektive, nicht vollständige Auswahl und Vorschrift)

Al^{3+} NW als fluoreszierender Morin-Komplex

Die zu prüfende Lösung mit KOH stark alkalisch machen und zentrifugieren. Einige Tropfen der Probelösung z. B. auf der Tüpfelplatte mit konz. Essigsäure ansäuern und Morin-Lösung (fluoresziert selbst etwas) dazutropfen: grün-gelbliche Fluoreszenz unter UV-Lampe. Eventuell Lösung verdünnen für mehr Volumen um Farbe besser zu erkennen. Fluoreszenz wird durch Al-Kationen verstärkt (unbedingt Blindproben machen). Nach Zugabe von konz. HCl verschwindet die Fluoreszenz.

Bi^{3+} NW mittels Bismutrutsche

Füllen Sie eine Glaspipette (evtl. abbrechen) zuerst mit einem kleinen Wattebausch. Anschließend befüllen Sie sie mit ca. 5 mm Thioharnstoff, Kaliumnatrium-tartrat, NaCl und NaF (Assistent). Lassen Sie nun Ihre Probelösung durch die Pipette laufen (falls die Feststoffe zu dicht gepackt sind, können Sie mittels Pipettenhut Ihre Lösung „durchdrücken“). Am unteren Ende entsteht eine zitronengelbe Lösung.

Ca^{2+} NW als Oxalat

Ihr in stark verd. Essigsäure gelöstes Ca-Salz wird zuerst mit festem Natriumacetat versetzt (bis es sich löst) und dann Ammoniumoxalat-Lösung hinzugegeben. Es bildet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag, welcher in 6M HNO_3 löslich ist.

Co^{2+} NW als blaues Thiocyanat

Eine (schwach essigsaure) Lösung Ihres Co-Salzes wird mit einer ausreichenden Menge KSCN versetzt (evtl. keine Lösung) und mit (etwa 0.5 mL Diethylether und) 0.5 mL iso-Amylalkohol versetzt. Nach ausreichendem Schütteln färbt sich die oranganische Phase blau.

Cr^{3+} NW durch Fällung von grünem Hydroxid

Eine wässrige Lösung von $CrCl_3$ wird mit einer Lösung von Na_2CO_3 versetzt, es bildet sich ein grüner Niederschlag

Cu^{2+} NW als braunes $Cu_2[Fe(CN)_6]$ bzw. blaues $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Eine Lösung von $CuSO_4$ wird in ver. H_2SO_4 wird mit einer Lösung von $K_4Fe(CN)_6$ versetzt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe löst.

Fe^{3+} NW als rotes Thiocyanat

Eine Lösung von $FeCl_3$ in verd. HCl wird im Reagenzglas mit einer etwa 1 M Lösung von NH_4SCN behandelt. Die Rotfärbung „wandert“ beim Überschichten mit iso-Amylalkohol / Diethylether – Gemisch in die organische Phase.

K^+ NW als Kaliumtetraphenylborat

Auf einem Uhrenglas mit schwarzem Hintergrund wird eine wässr. Lösung von KCl mit Essigsäure-Natriumacetat auf etwa pH 4.5 gebracht und eine wässr. Lsg. von Natriumtetraphenylborat zugetropft. Evtl. auf 60—70°C erwärmen: voluminöser, weißer Niederschlag! (NH_4^+ muss abwesend sein!).

Li^+ NW als Li_3PO_4

Eine wässr. Lsg. von LiCl wird zunächst mit konz. NaOH und dann mit Na_2HPO_4 versetzt und dann auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht ein flockiger, weißer Niederschlag, der sich bei Zugabe von Säure wieder auflöst.

Mn^{2+} NW durch Oxidation zu Permanganat mittels Peroxodisulfat

Etwas festes $MnSO_4$ wird mit 5 Tropfen konz. HNO_3, einem Tropfen $AgNO_3$-Lösung und einer Spatelspitze $K_2S_2O_8$ versetzt und auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Violettfärbung der überstehenden Lösung.

NH_4^+ NW durch Deprotonierung zu Ammoniak

Auf einem Uhrglas wird eine Lösung von NH_4Cl mit einigen Tropfen 6M NaOH versetzt. Ein angefeuchtetes pH-Papier, was auf ein anderes Uhrglas „geklebt“ wurde, wird nun als „Deckel“ auf das erste Uhrglas gestülpt. Das pH-Papier färbt sich blau. Versuch zügig durchführen. Typischer NH_3 Geruch evtl. wahrnehmbar.

Sb^{3+} NW durch Marsh’sche Probe

In ein Reagenzglas wird eine Zinkgranalie mit wenig $CuSO_4$-Lsg. gerade bedeckt. Hierzu gibt man wenig (Sb_2O_3) und einige Tropfen verd. H_2SO_4 (ABZUG!). Das Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in den man eine Pipette (Spitze nach außen) steckt. Nach einigen Sekunden (eventuell Reagenzglas vorsichtig erwärmt) wird das austretende Gas an der Spitze entzündet (VORSICHT: Wenn Sie zu früh entzünden, ereignet sich eine Knallgasexplosion). In die Flamme halten Sie eine kalte

Porzellanschale, auf der sich ein metallisch glänzender Belag abscheidet. Dieser ist in ammoniakalischer H_2O_2-Lösung (H_2O_2 + NH_3) schwerlöslich.

Sn^{2+} NW durch Leuchtprobe

In einer Porzellanschale wird etwas $SnCl_2$ mit konz. HCl übergossen. Nach 5 min taucht man ein mit Eis gefülltes Reagenzglas in diese Lösung (Zn nicht berühren) und hält es dann in das obere Ende einer nichtleuchtenden Bunsenbrennerflamme. (Raum abdunkeln!) Blaue Lumineszenz an der Reagenzglasoberfläche weißt Zinn nach. (Zweites RG ohne Lösung zur Kontrolle. Evtl. $KMnO_4$ in RG als Kontrastmittel.)

Sr^{2+} NW als Rhodizonat

Ein Filterpapier wird mit K_2CrO_4-Lsg. (Achtung: Handschuhe tragen, K_2CrO_4 ist ein KMR-Stoff!) getränkt und anschließend ein Tropfen der Probelösung aufgebracht. Auf diesen Fleck gibt man dann zwei Tropfen Wasser und lässt 2 min einwirken. Danach geben Sie ein bis zwei Tropfen Na-Rhodizinat (die Lösung sollte leuchtendorange sein. Lassen Sie sich im Zweifel eine neue Lösung geben!) hinzu. Es entsteht eine braunrote Färbung.

Zn^{2+} NW als braungelbes $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Eine Lösung von $ZnCl_2$ in verd. HCl wird mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz versetzt. Es fällt ein braungelber Niederschlag.

Cl^- NW durch Fällung mit Silbernitrat

Zu einer wässr. NaCl-Lsg. gibt man erst verd. HNO_3 und dann einige Tropfen $AgNO_3$-Lösung. Es entsteht ein käsiger, weißer Niederschlag. Dieser ist in verd. Ammoniak löslich.

Br^- NW durch Oxidation mit Chlorwasser

Eine wässr. KBr-Lösung (ca. 5 mL) wird im Reagenzglas mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit etwa 2 mL $CHCl_3$ (Chloroform) unterschichtet. Zutropfen von Chlorwasser führt zu einer Braunfärbung der organischen Phase, die sich bei weiterer Zugabe von Chlorwasser in gelb umwandelt. (Evtl. Schütteln)

I^- NW durch Oxidation mit konz. Schwefelsäure

In einem Reagenzglas gibt man zu festem KI vorsichtig ca. 1 mL konz. H_2SO_4 und erwärmt (RG Richtung Abzug Wand halten!). Es entstehen violette Dämpfe.

F^- NW durch Ätzprobe

(HANDSCHUHE! ABZUG!!!) In einem Bleitiegel wird wenig NaF (Giftschrank) mit etwas konz. H_2SO_4 versetzt und der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt. Vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad (auf keinen Fall mit dem Bunsenbrenner direkt erwärmen!) führt zur Entwicklung eines Gases, welches das Glas merklich anätzt.

CO_3^{2-} NW durch Ansäuern mit HCl und Gärröhrchen

Eine Spatelspitze Na_2CO_3 wird im Reagenzglas mit etwa 1 mL 1M HCl versetzt. Auf das Reagenzglas wird ein durchbohrter Stopfen aufgesetzt, in dem ein Gärröhrchen steckt, welches mit $Ba(OH)_2$-Lösung befüllt wurde. Das RG wird vorsichtig (!) erwärmt. Es entsteht ein Gas, was im Gärröhrchen zur Ausfällung eines weißen Niederschlags führt.

$C_2O_4^{2-}$ NW durch Ausfällung von CaC_2O_2 und Reduktion von $KMnO_4$

Eine wässr. Lsg. von $Na_2C_2O_4$ wird mit Essigsäure versetzt und durch Zugabe von festem Natriumacetat ein pH von ca. 5 eingestellt. Dann wird eine $CaCl_2$-Lsg. zugetropft. Der entstandene Niederschlag wird isoliert, mit wenig halbkonz. H_2SO_4 aufgelöst und dann tropfenweise mit einer verdünnten $KMnO_4$-Lsg. versetzt, welche sich dann entfärbt.

NO_3^- NW mit Lunge's Reagenz

In einer Tüpfelplatte werden eine Spatelspitze $NaNO_3$ mit einigen Tropfen Eisessig, 1 Tropfen Sulfanilsäure-Lsg. (Lunge's 1) und 1 Tropfen Naphthylethylendiamin-Lsg. (Lunge's 2) versetzt. Nach Zugabe von etwas Zn-Staub bildet sich eine Rot/Magenta-färbung.

PO_4^{3-} NW mit $ZrOCl_2$

In einem Reagenzglas wird eine wässr. Lsg. von Na_2HPO_4 mit einigen Tropfen konz. HCl angesäuert. Nach Zugabe von $ZrOCl_2$-Lsg. wird im Wasserbad erwärmt. Nach einigen Minuten bildet sich ein gallertartiger, weißer Niederschlag. (Evtl. Erhitzen nötig)

S^{2-} NW durch Ansäuern mit HCl und Gärröhrchen

In einem Reagenzglas wird etwas festes Na_2S (bei der Ausgabe) mit wenig 6M HCl versetzt (Abzug!) und ein Gärröhrchen aufgesetzt, welches mit verd. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. befüllt ist. Im Gärröhrchen bildet sich ein schwarzer Niederschlag. (Auch auf Filterpapier möglich – spart Putzarbeit)

SO_4^{2-} NW als $BaSO_4$

Eine wässr. Lsg. von Na_2SO_4 wird mit einigen Tropfen 6M HCl angesäuert und dann $Ba(NO_3)_2$-Lösung zugetropft. Es bildet sich ein weißer, schwerlöslicher Niederschlag.

SiO_2 NW mittels Bleitiegelprobe

(Handschuh! Abzug!!!) In einem Bleitiegel werden drei Spatel SiO_2 mit einem Spatel CaF_2 vermischt und mit 5 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Daraufhin wird der Tiegel mit einem Bleideckel verschlossen, in dessen Mitte sich ein Loch befindet. Auf diesen Deckel wird ein angefeuchtetes, schwarzes Filterpapier gelegt. Der Tiegel wird in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach einiger Zeit bildet sich an der Deckelöffnung an dem Filterpapier ein weißer Fleck. Das Papier ist feucht zu halten!

4.2 Sonstige Tipps (subjektiv)

Hilfreiche Literatur:

- Vorlesung, Jander Blasius, vergleichbare Bücher wie Qualitative Anorganische Analyse – Springer Verlag etc.
- Heft „Chemie in Übersichten“: Qualitative anorganische Analyse: Ionennachweise
- Websiten wie www.seilnacht.com etc.
- Evtl. Poster von Farbsalzen etc.

Vorgehensweise-Tipps:

- Um welche zu analysierende Gruppe aus dem Trennungsgang handelt es sich? Mögliche Ionen notieren
- Farbe der Salze? (vgl. bspw. mit was im Saal verfügbar…)
- Magnetische Eigenschaften?
- Flamme? Perle? Auch wenn keine Färbung sichtbar hat das eine klare Aussage!
- Gewicht? „Schüttleverhalten“ Kristalle? Pulver? Kugelförmig?
- Löslichkeit in H_2O/starken u. schwachen Säuren/Basen?
- pH?

➔ Erst dann mit Einzelnachweisen gezielt beginnen

- Immer 2 Nachweise machen und mit Blindprobe arbeiten um saubere Reagenzien und Arbeiten zu kontrollieren (beachte Ablauf von manchen Lösungen wie Lunge oder Rhodizinat)
- Fällung der Kationen als farbige Salze gezielt möglich? Iodide? Sulfide?
- Analog die Anionen als farbige Pb/Ag Salze? (evtl. Betreuer/in fragen wegen Giftstoffen!)
- Beachte Wertigkeiten für Reaktionsverhalten (auch wenn für Analyseabgabe irrelevant) z.B. Fe II/III oder Cu I/II
- Der Sodaauszug ist für die Analyse der Anionen Gold wert, vor allem in der Mische bei eventuellen schwerlöslichen Salzen wie $BaSO_4$
- Auf falsch positive Nachweise aufpassen – immer mit einem weiteren Nachweis überprüfen und nach Möglichkeit Störionen entfernen (s. Trennungsgang)

- Ansäuern nicht vergessen (z.B. Sodaauszug) und Silbernitratnachweis nicht mit HCl ansäuern :-)
- „immer stärker werden“: wenn verdünnte Säuren nicht reichen um Stoff zu lösen zu konzentrierteren greifen, dann zu stärkeren Säuren greifen dann erhitzen…
- „Viel hilft viel“: Manche Nachweise sind bisschen „zickig“ und brauchen viel Reagenz. Keine Fällung bei Blindprobe z.B.: zunächst mehr Fällungsreagenz dazu geben, dann eventuell erhitzen und erneut Reagenz dazu geben, dann eventuell mit konz. Säure ansäuern, Ausgangskonzentration der Probe erhöhen….
- Ordentliche Doku und Literaturrecherche hilft am Allermeisten!

Viel Erfolg!

4.3 Vorschlag Vorgehen um Erdalkali nebeneinander nachzuweisen

Probenlösung (mit vermutetem Barium/Strontium/Calcium, Blindproben mit löslichen Chloridsalzen aus dem S-Satz) im neutralen/leicht essigsauren mit K_2CrO_4 Lösung (Achtung! KMR-Stoff!) (S17) versetzen. Fällungsreagenz im Überschuss zugeben! Der pH-Wert sollte neutral oder schwach sauer sein, keinesfalls basisch! Die Bildung eines gelben Niederschlags zeigt das Vorhandensein von **Ba^{2+} als $BaCrO_4$**. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und das Zentrifugat zur Kontrolle nochmals mit der Chromatlösung versetzt. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis kein Niederschlag bei erneuter Zugabe des Fällungsreagenz eintritt.

Der pH-Wert der Lösung wird anschließend mit verd. Natronlauge ins Basische verschoben. Bei erneuter Zugabe von K_2CrO_4 Lösung und bei Anwesenheit von Strontium bildet sich erneut ein gelber Niederschlag. Dieser wird erneut solange gebildet und Abzentrifugiert, bis bei Zugabe der Chromatlösung kein Niederschlag mehr entsteht.

Strontium kann im Niederschlag durch die Rhodizonat Probe nachgewiesen werden. (Beachte die Haltbarkeit von Rhodizonat (S36)). Zugabe von Rhodizonat (S36) ergibt einen roten, voluminösen Niederschlag, welcher sich bei Zugabe von verd. HCl wieder auflöst. -> **NW für Sr^{2+}** (Ba^{2+} NS bleibt bestehen mit HCl, Ca^{2+} bildet keinen Niederschlag nur farbige Lösung)

Das Zentrifugat der Strontiumfällung wird anschließend auf Strontium getestet. Zugabe von Na_2SO_4 + wenig verd. H_2SO_4 um eventuell restliches Sr^{2+} zu entfernen ($CaSO_4$ ist im Gegensatz zu $BaSO_4$ und $SrSO_4$ löslich), ggf. Niederschlag abzentrifugieren. Anschließend wird eine Ammoniumoxalatlösung zugegeben, was vorhandenes **Calcium als** weißen Niederschlag, **CaC_2O_4**, nachweist.

Vorschlag Vorgehen um Erdalkali nebeneinander nachzuweisen (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+})(BP mit S6-S8 machen!)

1. Probenlösung im neutralen/leicht essigsauren mit -CrO_4^{2-} (S17) versetzen, Überschuss!

Niederschlag

→ **Ba^{2+},** Niederschlag abzentrifugieren
→ Erneute Zugabe von Fällungsreagenz, wiederholen, bis kein Niederschlag mehr

Kein Niederschlag

→ Sr^{2+} / Ca^{2+}

2. Lösung im leicht basischen (6m NaOH) mit -CrO_4^{2-} (S17) versetzen, Überschuss!

Niederschlag

→ Sr^{2+}, oder Sr^{2+} und Ca^{2+}
→ Rhodizonat Probe: **Sr^{2+} Nachweis**

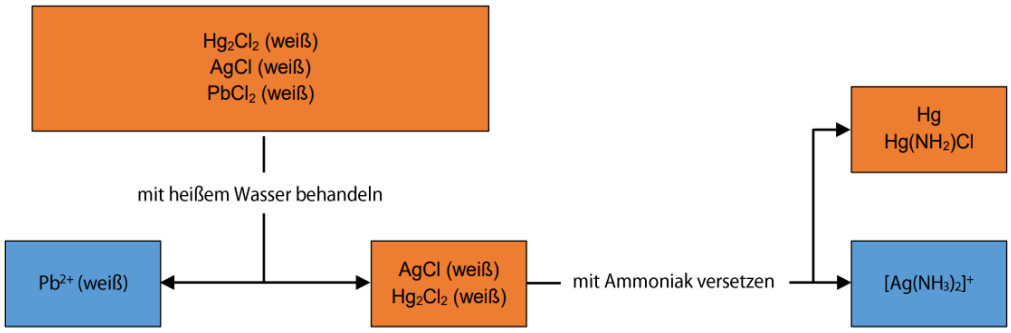
Kein Niederschlag

→ Zugabe Na_2SO_4 + verd. H_2SO_4, evtl. auftretenden Niederschlag abtrennen
→ Zugabe von Oxalat (S48) -> weiße Trübung → **Ca^{2+} Nachweis**

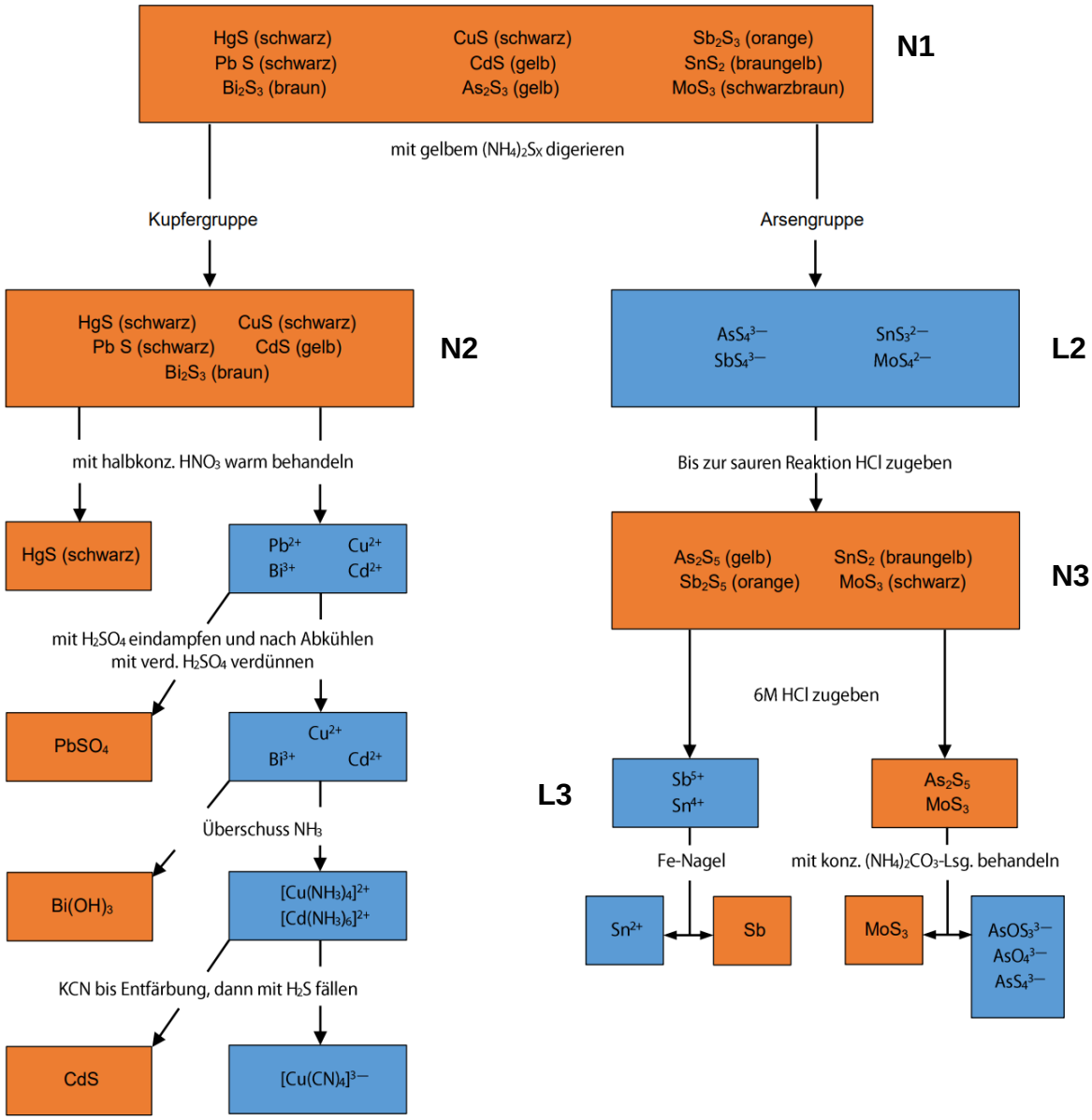
4.4 Trennungsgänge (Grafiken)

pH 0	pH 0	pH 0 pH 3.5	pH 5.5	pH 8	pH 8	
Schwerlösliche Gruppe	HCl-Gruppe	H_2S-Gruppe	Urotropin-Gruppe	$(NH_4)_2S$-Gruppe	$(NH_4)_2CO_3$-Gruppe	Lösliche Gruppe
Lösen in HNO_3 In Lösung bleiben alle anderen Gruppen	Rückstand von schwerlösl. Gruppe in HNO_3-saure Lsg. HCl geben	Die HCl-saure Lösung mit Thioacetamid versetzen	Mit Urotropin fällen	Filtrat der Urotropin-Fällung ammoniakalisch machen, NH_4Cl dazu und heiß mit $(NH_4)_2S_2$ versetzen	Filtrat der $(NH_4)_2S$-Gruppe mit HCl ansäuern, H_2S verkochen, ammoniakalisch machen, $(NH_4)_2CO_3$ zusetzen und kochen	Es sind in Lösung: Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+
Nach Lösung der Trennung in Königs-wasser bleiben als Rückstand: Salzsäuregruppe Erdalkalisulfate Hochgegl. Oxide: Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, SnO_2, WO_3, Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$	Es fallen aus: Hg_2Cl_2, AgCl, $PbCl_2$ Heißes Wasser: Pb^{2+} Mit Ammoniak versetzen bringt Ag^+ in Lösung	Es fallen aus: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2, MoS_3	Es fallen aus: $FePO_4$, $Fe_2(WO_4)_3$, TiO_2, $FeVO_4$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2U_2O_7$	Es fallen aus: ZnS, MnS, Co_2S_3, CoS, Ni_2S_3, NiS Mit gleichem Vol. Essigsäure versetzen bringt Mn^{2+} in Lsg. Mehrmaliges Behandeln mit HCl bringt Zn^{2+} in Lsg.	Es fallen aus: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$	NH_4^+-Salze abrauchen und Mg mit Oxin fällen

Die HCl-Gruppen-Fällung

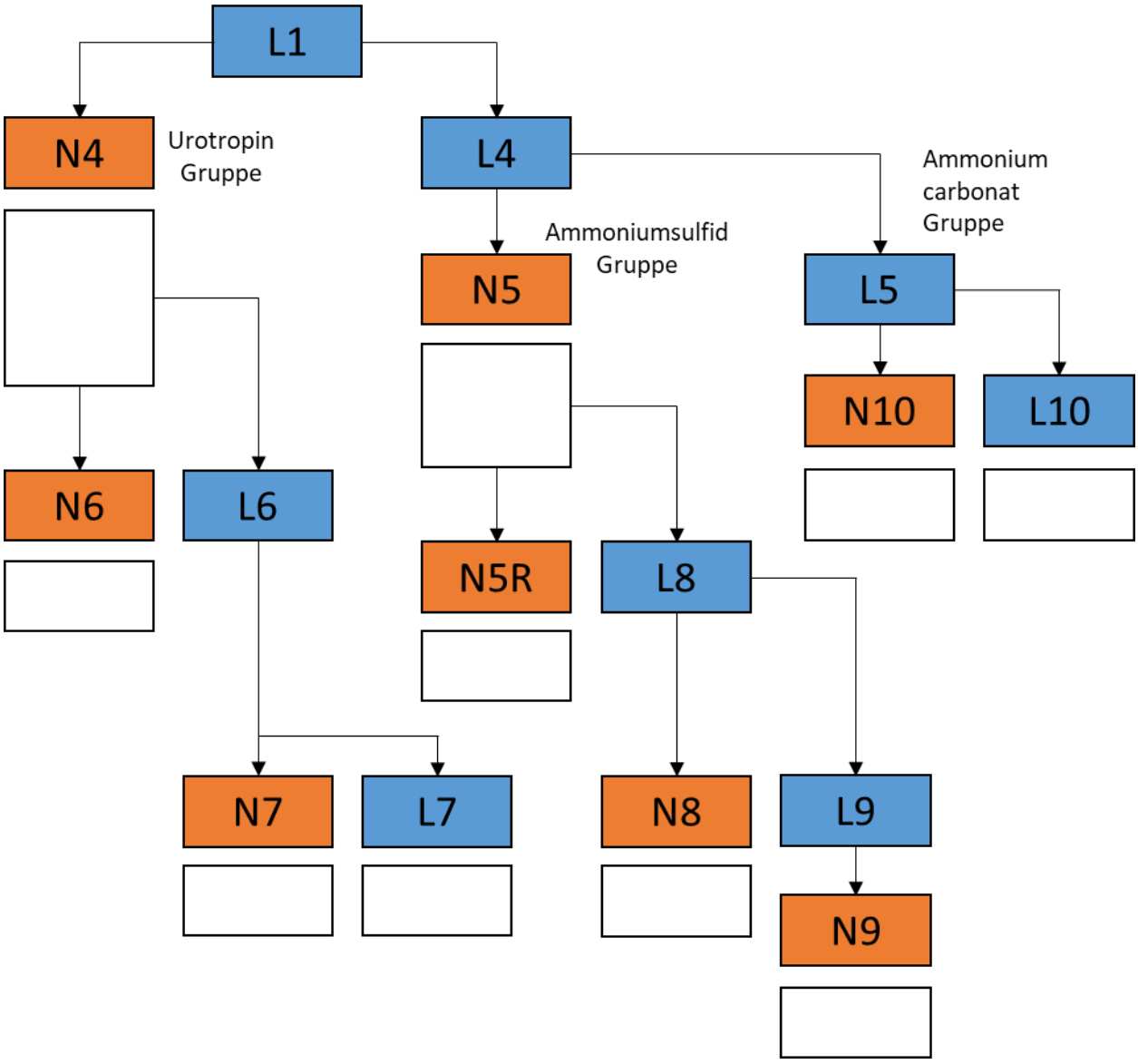


Die H_2S-Gruppen-Fällung:



Die Urotropin und NH_4-Gruppen Fällung:

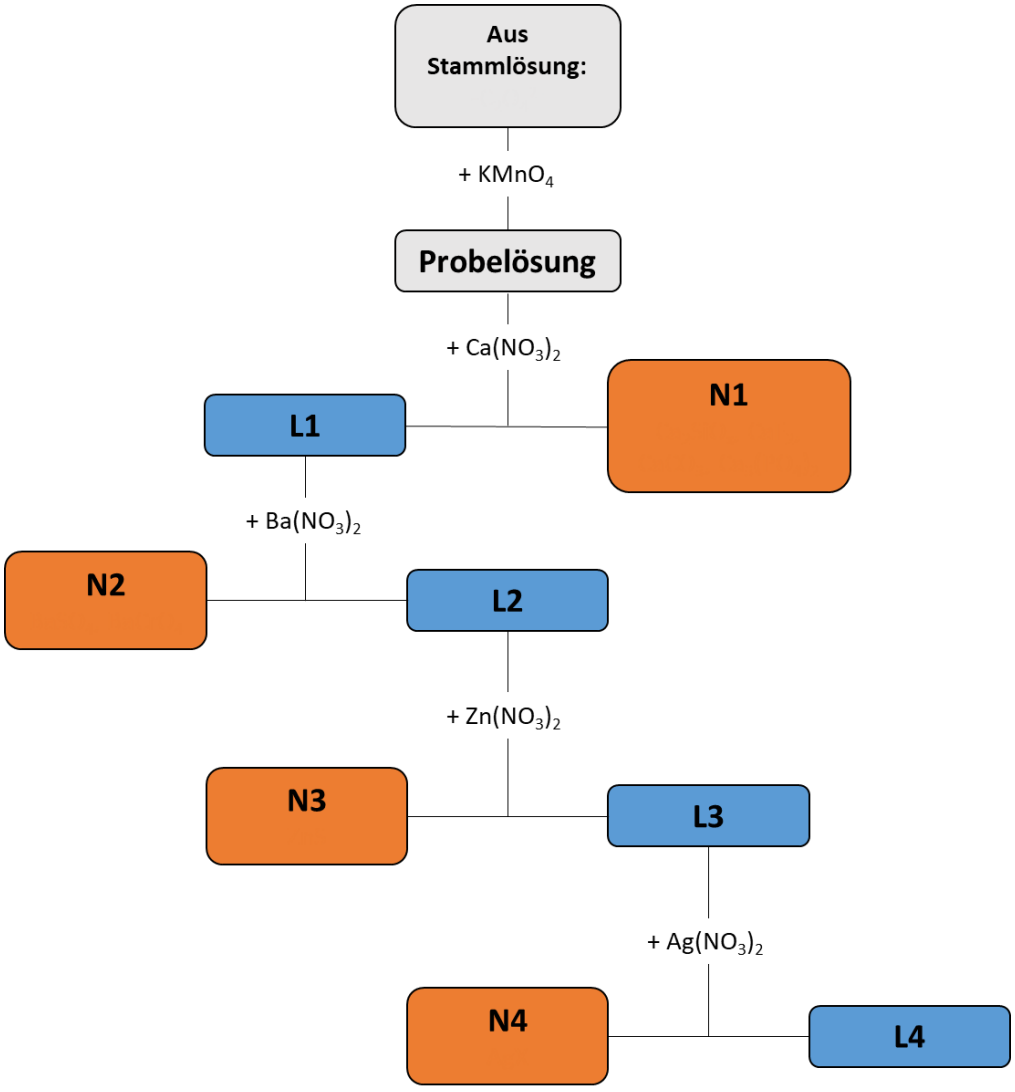
(In den Lücken sind die Stoffe selbst einzutragen sowie die Reagenzien auf den Pfeilen, vgl. 2.4)



Anionentrennungsgang: 5 Gruppen

I. Calciumnitrat-Gr.
II. Bariumnitrat-Gr.
III. Zinknitrat-Gr.
IV. Silbernitrat-Gr.
V. Lösliche-Gr.

Schwach alkalisch

HNO_3-sauer

(Unter den Niederschlägen sind die jeweiligen Stoffe selbst einzutragen)