

Anorganisch-chemisches Praktikum , Qualitatives Praktikum

Analysen

Der systematische Gang einer Analyse umfaßt:

- 1) Vorproben
- 2) Anionennachweise aus dem Sodauszug oder der Ursubstanz
- 3) Kationentrennungsgang mit Nachweisen

Beim Halb-Mikro-Verfahren werden je Trennungsgang 0,01-0,1 g Analysensubstanz benötigt. Die Abtrennung erfolgt durchweg durch Zentrifugieren. Die Nachweise werden meist auf der Tüpfelplatte oder mikroskopisch durchgeführt.

Um die Nachweisreaktionen kennenzulernen, sollten sie vorher geübt werden. Dabei empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

Für jedes nachzuweisende Ion werden alle betreffenden Nachweisreagenzien zusammengegeben, aber nicht das nachzuweisende Ion. Die Nachweisreaktion muß nun ausbleiben. Dies bezeichnet man als *Blindprobe*; damit hat man die Analysenreinheit der Nachweisreagenzien überprüft. Fügt man nun das nachzuweisende Ion hinzu (*Zugabeprobe*), muß der Nachweis positiv ausfallen.

Ist dies nicht der Fall, so kann die Konzentration des nachzuweisenden Ions zu gering sein. Die Mindestmenge eines Stoffes (*Erfassungsgrenze* [μg]) bzw. die Mindestkonzentration (*Grenzkonzentration* [g/ml], meist angegeben als $\text{pD} = -\log \text{Grenzkonzentration}$), bei der Ionen noch nachweisbar sind, hängt von der Art der Ionen und des Nachweises ab.

Ein Nachweis kann auch ausbleiben, weil bestimmte Bedingungen (z.B. der pH-Wert) für den Nachweis nicht eingehalten wurden. Dies kann mit der Zugabeprobe geprüft werden.

Aber auch andere anwesende (*störende*) Ionen können einen Nachweis (z.B. durch Komplexbildung) verhindern. So komplexiert das F^- -Ion Fe^{3+} zu $[\text{FeF}_6]^{3-}$, so daß der Nachweis für Eisen mit Thiocyanat negativ ausfällt.

Störende Ionen können aber auch zu Reaktionen, wie Ausfällungen, Färbungen usw. führen, die die eigentliche Nachweisreaktion überdecken oder sogar vortäuschen: z.B. wird der Nachweis von Cl^- -Ionen mit AgNO_3 durch Fällung als weißes AgCl gestört durch S^{2-} -Ionen (durch Bildung eines schwarzen Niederschlags) oder durch CO_3^{2-} -Ionen (weißer Niederschlag).

Da die wenigsten Nachweisreagenzien *spezifisch* (nur ein einziges Ion nachweisend), häufiger dagegen *selektiv* (eine Gruppe von Ionen nachweisend) oder sogar unspezifisch sind, ist es notwendig, die Ionen in *Trennungsgängen* voneinander abzutrennen. Unvollständig oder nicht abgetrennte (*verschleppte*) Ionen führen aus den oben dargelegten Gründen fast immer zu gestörten Nachweisen.

Die Abtrennung störender Ionen kann man manchmal umgehen, indem man sie mit Komplexbildnern versetzt (*maskiert*), wie z.B. Fe^{3+} mit F^- .

Um eine Analysensubstanz zu erhalten, geben Sie das Wägedöschen, versehen mit einem Klebeetikett auf dem Ihr Name und die Nummer der Analyse steht, und einem Analysenzettel vor der Analysenausgabe ab. Reinigen Sie vorher das Wägedöschen und trocknen Sie es gut.

Das Aussehen der Analysensubstanz (Kristallformen, Farbe) läßt manchmal Rückschlüsse auf bestimmte Substanzen zu. Dann muß die gesamte Analysensubstanz aber durch Mörsern homogenisiert werden. Die Analysensubstanz (*Ursubstanz*) wird nun aufgeteilt für Vorproben, Kationenanalyse, Anionenanalyse und Nachweise aus der Ursubstanz.

Reagenzlösungen setzt man im allgemeinen tropfenweise zu, bis das Ende der Reaktion erreicht ist. Überprüfen Sie stets die Vollständigkeit einer Fällung am Ausbleiben weiterer Niederschlagsbildung. Niederschläge müssen durch Waschen von anhaftenden störenden Ionen befreit werden. Bei voluminösen Niederschlägen kann sogar ein Umfällen notwendig werden um eine vollständige Trennung der Ionen zu erreichen.

Lösen der Analysensubstanz

Für die Kationenanalyse wird die Analysensubstanz in der für den jeweiligen Trennungsgang angegebenen Säure unter Erhitzen gelöst. Geben Sie dazu die Analysensubstanz und die Säure in ein kleines Becherglas, stellen Sie einen Glasstab hinein um einen Siedeverzug zu vermeiden, und erhitzen Sie auf der Ceran-Platte über dem Bunsenbrenner zum Sieden. Wenn nichts anderes angegeben ist, beginnen Sie mit verdünnter Säure. Wenden Sie nur, wenn sich nicht alles löst, konzentrierte Säuren an. Sollte sich auch dann nicht alles lösen, so wird der unlösliche Rückstand vor dem Trennungsgang abgetrennt und gesondert behandelt. Oxidierende Säuren, wie konzentrierte HNO_3 oder Königswasser, sollten nur in Ausnahmefällen verwendet werden. Da der oxidierende Bestandteil den Trennungsgang stört, muß er vorher durch Abrauchen entfernt werden.

Der Nachweis der Anionen erfolgt teilweise aus der Ursubstanz, teilweise aus dem Sodauszug, der störende Kationen in die unlöslichen Carbonate bzw. Hydroxide überführt und durch Na^+ ersetzt.

Fällen und Waschen eines Niederschlags

Um eine Fällung auszuführen, gibt man das Fällungsmittel tropfenweise in die Probelösung und rührt oder schüttelt gut um. Da sich manche Niederschläge nur langsam bilden, muß man ihnen zur Fällung genügend Zeit lassen. Gegebenenfalls hilft hier Abkühlen oder das Reiben mit einem Glasstab an der Innenwand des Reagenzglases. Glaubt man, daß die Fällung vollständig ist, zentrifugiert man und gibt vor dem Dekantieren der Flüssigkeit noch einige Tropfen des Fällungsmittels zu, um die Vollständigkeit der Fällung zu überprüfen.

Zum Auswaschen gibt man die Waschflüssigkeit (Wasser, ggf. mit einem Tropfen des Fällungsmittels versetzt) in das Zentrifugenröhrchen zu dem Niederschlag und mischt gut durch. Nach dem Zentrifugieren dekantiert man die Waschflüssigkeit ab und wiederholt das Waschen noch einmal.

Erhitzen, Einengen, Verkochen, Abrauchen

Das längere Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas geschieht am besten in einem Wasserbad (150-ml-Becherglas, 100 ml Wasser, 3 Siedesteinchen). Da die Zentrifugengläser aus gewöhnlichem Glas bestehen, dürfen sie nur im Wasserbad und nicht in der offenen Brennerflamme erhitzt werden. Soll eine Flüssigkeit zum Sieden erhitzt werden gibt man sie in ein Becherglas, stellt einen Glasstab hinein und stellt es auf eine Ceran-Platte über den Bunsenbrenner. Die Flamme sollte so groß sein, daß die Lösung eben siedet. Erhitzt man eine Flüssigkeit im (max. zu einem Drittel gefüllten) Reagenzglas in der offenen Flamme, so muß man das Reagenzglas fortwährend schütteln, damit der Inhalt nicht heraus spritzt.

Im Laufe eines Trennungsgangs wird das Lösungsmittelvolumen unvermeidlich zunehmen. Daher reduziert man das Volumen durch Abdampfen (Einengen). Dazu gibt man die Lösung in ein Becherglas, stellt einen Glasstab hinein und erhitzt sie auf der Ceran-Platte so, daß die Lösung eben siedet.

Gelegentlich müssen Reagenzien, die leichter flüchtig sind als Wasser (z.B. H_2S , Ethanol, H_2O_2), aus der Lösung entfernt werden. Dazu erhitzt man die Lösung einige Minuten bis zum Sieden; dabei verflüchtigen sich die Reagenzien als Gase (H_2O_2 zerfällt in H_2O und O_2).

Reagenzien, die nicht so leicht flüchtig sind (z.B. HNO_3 , Königswasser, Ammoniumsalze) können durch Abrauchen entfernt werden. Dazu gibt man die Lösung in eine Porzellanschale und engt sie stark ein. Man versetzt nun mit konz. Salzsäure (oder ggf. konz. Schwefelsäure) und dampft bis fast zur Trockne ab. Dabei verflüchtigt sich HNO_3 als NO_2 , (braunes Gas), Ammoniumsalze sublimieren als NH_4Cl . Das Abrauchen muß ggf. mehrmals wiederholt werden. Sind Quecksilbersalze zugegen, so darf das Abrauchen nicht bis zur Trockne vorgenommen werden, da sie dabei abdestilliert würden!

Nachweis-Reaktionen und Abbildungen von Kristallen und Spektrallinien finden sich in den Büchern: Jander-Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, bzw. Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch chemische Praktikum. Hirzel-Verlag, Stuttgart.

Einfache Anionenanalyse

Um störende Kationen zu entfernen wird zuerst ein Sodauszug durchgeführt:

Etwa 0,1 g der Analysensubstanz (Ursubstanz) wird mit der 2-3 fachen Menge Soda (Na_2CO_3) in 5-10 ml Wasser aufgeschlämmt und ca. 10 min gekocht. Es wird abzentrifugiert und im Zentrifugat in Einzelnachweisen (Reihenfolge ist beliebig) auf die Anionen geprüft. Vor der Zugabe der Nachweisreagenzien muß das im Überschuß vorliegende Carbonat durch Säurezugabe vollständig als CO_2 vertrieben werden (umrühren und mit Indikatorpapier überprüfen)!

Die Nachweise können im Reagenzglas oder auf der Tüpfelplatte durchgeführt werden.

Da CrO_4^{2-} und MnO_4^- -Ionen in das Zentrifugat des Sodaauszugs gelangen und z.B. den Nitrat-Nachweis stören würden, müssen sie vorher mit Ethanol (im Säuren) zu Cr^{3+} bzw. Mn^{2+} reduziert und ggf. mit Na_2CO_3 als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bzw. basisches Mangancarbonat ausgefällt werden.

Cl^- Einige Tropfen Sodauszug werden auf der Tüpfelplatte mit HNO_3 stark angesäuert und mit AgNO_3 -Lösung versetzt: weißes AgCl (unlös. in Säuren, lös. in NH_3) fällt aus.

Störung: Ag_2CO_3 (hellgelber Nd., lös. in HNO_3) wenn nicht genügend angesäuert wurde.

SO_4^{2-} Einige Tropfen Sodauszug werden auf der Tüpfelplatte mit HCl stark angesäuert und mit BaCl_2 -Lösung versetzt: weißes BaSO_4 (unlös. in Säuren) fällt aus.

Störung: 1) BaCO_3 (weißer Nd., lös. in Säuren) wenn nicht genügend angesäuert wurde
2) Konzentrationsniederschlag, der aber in Wasser löslich ist.

NO_3^- 1a) Einige FeSO_4 -Kristalle werden auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen verd. H_2SO_4 , 2 Tropfen Sodauszug und 3 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Um die Kristalle bildet sich eine braun-violette Zone von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$.

1b) Einige Tropfen des mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Sodaauszugs werden mit dem gleichen Volumen gesättigter FeSO_4 -Lösung versetzt und, bei schräg gehaltenem Reagenzglas, mit konz. H_2SO_4 vorsichtig unterschichtet. An der Phasengrenzfläche bildet sich ein brauner Ring.
Störung: CrO_4^{2-} und MnO_4^- ; sie müssen vorher mit Alkohol im Säuren reduziert werden.

2) Einige Tropfen Sodauszug werden auf der Tüpfelplatte mit konz. Essigsäure angesäuert und mit 2-3 Tropfen einer Lösung von Sulfanilsäure (1 %ig, in konz. HAc), 1-Naphthylamin (gesättigt, in konz. HAc) und einer Zinkgranalie versetzt. Eine Rotfärbung zeigt NO_3^- an.
Störung: auch ohne Anwesenheit von NO_3^- tritt gelegentlich eine schwache Rotfärbung auf daher sollte grundsätzlich eine Blindprobe gemacht werden.

3) Etwas Ursubstanz wird in einer Porzellanschale mit 3 ml verd. Natronlauge und einem Spatellöffel Zn-Staub (oder Devardascher Legierung) versetzt. Die Schale wird mit einem Uhrglas bedeckt, an dessen Innenseite feuchtes Indikatorpapier befestigt wurde. Blaufärbung des Indikatorpapiers (durch NH_3) zeigt NO_3^- an.

Störung: NH_4^+ gibt die gleiche Reaktion; es wird durch vorherige NaOH Zugabe (ohne Zn !) und Erwärmen als NH_3 -Gas entfernt (vgl. NH_4 -Nachweis, S. 14)

CO_3^{2-} Etwas Ursubstanz wird im Reagenzglas mit verd. H_2SO_4 versetzt. Das Reagenzglas wird mit einem mit Barytwasser gefüllten Gärröhrchen verschlossen und im Wasserbad erhitzt. Eine weiße Trübung (durch BaCO_3) im Gärröhrchen zeigt CO_3^{2-} an.

Störung: durch CO_2 aus der Luft kann nach längerer Zeit eine Trübung auftreten.

Informieren Sie sich vor Beginn Ihrer Arbeit über die R/S-Sätze für 1-Naphthylamin und Sulfanilsäure.

Kationen-Trennungsgänge**HCl-Gruppe**

Blei-Verbindungen können die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und das Kind im Mutterleib schädigen!

Quecksilber-Verbindungen sind sehr giftig!

A Substanz in HNO_3 lösen ^{*1)}			
Ag^+	Hg_2^{2+}	$(\text{PbSO}_4 \downarrow \text{weiß})$	Pb^{2+}
B langsam HCl zugeben bis alles ausgefällt ist			
$\text{AgCl} \downarrow \text{weiß}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow \text{weiß}$	$(\text{PbSO}_4 \downarrow \text{weiß})$	$\text{PbCl}_2 \downarrow \text{weiß} (+ \text{Pb}^{2+})$
C zentrifugieren, Nd. mit heißem Wasser digerieren			
$\text{AgCl} \downarrow \text{weiß}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow \text{weiß}$	$(\text{PbSO}_4 \downarrow \text{weiß})$	Pb^{2+}
heiß zentrifugieren ^{*2)} $\Downarrow$			D Lösung + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
E Nd. + NH_3 (halbkonz)			$\text{PbCrO}_4 \downarrow \text{gelb}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow$ schwarz $(\text{PbSO}_4 \downarrow \text{weiß})$		
F Lösung + HCl	$\Leftarrow$ zentrifugieren $\Downarrow$		
$\text{AgCl} \downarrow \text{weiß}$	G Nd. + NH_3 (+ Weinsäure)		
	$\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow$ schwarz	$(\text{Tartratoplumbat(II)})$	
		abzentrifugieren H Lösung + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
		$(\text{PbCrO}_4 \downarrow \text{gelb})$	

*1) ein unlöslicher Rückstand kann bestehen aus:

AgCl (weiß), lösl. in NH_3

Hg_2Cl_2 (weiß), lösl. in Königswasser (3 Teile konz. HCl + 1 Teil konz. HNO_3) als Hg_2^{2+}

bei NH_3 -Zugabe: schwarzer Nd.: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg} \downarrow + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$
schwarz weiß

PbSO_4 (weiß), lösl. in NH_3 + Weinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) als Tartratoplumbat(II)-Komplex

*2) die Zentrifugenröhrchen sind **nicht** hitzefest!

Trennungsgang der HCl-Gruppe

Blei-Verbindungen können die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und das Kind im Mutterleib schädigen!

Quecksilber-Verbindungen sind sehr giftig!

A Lösen Sie die Analysensubstanz in HNO_3 . Ein unlöslicher Rückstand besteht aus AgCl , Hg_2Cl_2 bzw. PbSO_4 . Er wird nicht abgetrennt.

B Zu der Lösung oder dem Gemisch wird soviel verd. HCl zugegeben und umgerührt(!), bis nichts mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Wasser, dem einige Tropfen HCl zugefügt wurden, gewaschen. Das Zentrifugat wird nochmals, zur Überprüfung einer vollständigen Fällung, mit einigen Tropfen HCl versetzt. Bleibt es klar und enthält es keine Ionen der folgenden Gruppenfällungen wird es verworfen.

C Geben Sie zu dem Niederschlag Wasser und erwärmen Sie unter Umrühren im Wasserbad. Da PbCl_2 nur in heißem Wasser gut löslich ist, muß schnell abzentrifugiert werden. (In der Kälte kristallisiert PbCl_2 in Form weißer Nadeln aus.)

D Das Zentrifugat wird mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung versetzt, wobei gelbes PbCrO_4 ausfällt. (Ein Abzentrifugieren und anschließendes Waschen mit Wasser erleichtert die Identifizierung, da auch die flüssige Phase gelb gefärbt ist.) Zur vollständigen Entfernung von PbCl_2 wird die Prozedur **C** solange wiederholt, bis sich kein Pb^{2+} mehr nachweisen läßt.

E Zum Rückstand wird halbkonz. NH_3 -Lösung gegeben (umrühren!), wobei ein schwarzer oder grauer ($\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$ und ggf. PbSO_4) oder weißer (nur PbSO_4) Niederschlag entsteht. Er wird abzentrifugiert.

F Das Zentrifugat wird mit HCl angesäuert (umrühren und mit Indikatorpapier überprüfen!); dabei fällt weißes AgCl aus.

G Der Rückstand von **E** wird mit Ammoniak und, nur wenn PbSO_4 anwesend ist, Weinsäure versetzt. War der Rückstand weiß (PbSO_4), sollte er sich langsam vollständig lösen, war er schwarz oder grau, so löst er sich nicht oder unvollständig, und Hg_2^{2+} ist damit nachgewiesen.

H Wenn PbSO_4 anwesend ist, wird abzentrifugiert und die Lösung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung versetzt, wobei gelbes PbCrO_4 ausfällt.

Falls wenig Ag^+ - neben viel Hg_2^{2+} -Ionen vorliegen, kann der in Schritt **E** gebildete Silberdiammin-Komplex mit Hg eine Redoxreaktion eingehen:



Ist genügend Hg zugegen, kann $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ fast vollständig reduziert werden, und man erhält einen nicht überzeugenden Silbernachweis.

In diesem Fall geben Sie zum Rückstand von **G** 1 ml konz. HCl und 0,5 ml halbkonz. HNO_3 . Erwärmen Sie bis zur nahezu vollständigen Lösung: Ag wird als $[\text{AgCl}_2]^-$ und Hg bzw. HgNH_2Cl werden als $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ gelöst. Die Flüssigkeit wird in ein Becherglas gegeben und 1 Minute gelinde aufgekocht. Geben Sie dann 3 ml Wasser hinzu: der $[\text{AgCl}_2]^-$ -Komplex wird zerstört, und weißes AgCl fällt aus, während HgCl_2 in Lösung bleibt. Der weiße Niederschlag wird abzentrifugiert und wie unter **E** und **F** beschrieben, nachgewiesen.

H₂S-Gruppe

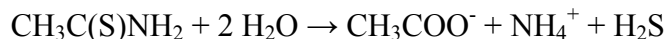
A Analysensubstanz in HCl /H ₂ O ₂ lösen, H ₂ O ₂ verkochen					
Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Sb ³⁺	Sn ⁴⁺
B Thioacetamid zugeben, ca. 10 min kochen, mit Wasser auf pH=0,5 bringen, TAA zugeben, kochen; prüfen ob nichts mehr ausfällt.					
HgS ↓ schwarz	PbS ↓ schwarz	Bi ₂ S ₃ ↓ braun	CuS ↓ schwarz	Sb ₂ S ₃ ↓ rot	SnS ₂ ↓ gelb
C Nd. in LiOH/KNO ₃ aufnehmen, 5-10 min bei ca. 50 °C digerieren					
HgS ↓ schwarz	PbS ↓ schwarz	Bi ₂ S ₃ ↓ braun	CuS ↓ schwarz	[Sb(OH) ₆] ⁻ , [SbS ₄] ³⁻	[Sn(OH) ₆] ²⁻ , [SnS ₃] ²⁻
D Nd. mit 1 Teil HNO ₃ (konz.) + 2 Teile H ₂ O bei mäßiger Wärme behandeln				H halbkonz. HAc zugeben	
HgS ↓ schwarz	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Sb ₂ S ₅ ↓ Rot ^{*1)}	SnS ₂ ↓ gelb ^{*1)}
E 1) in Königswasser lösen, 2) abrauchen 3) mit H ₂ O aufnehmen	F 1) konz. H ₂ SO ₄ zugeben 2) eindampfen bis weiße Nebel entstehen (1 und 2 ggf. wiederholen) 3) abkühlen lassen, mit verd. H ₂ SO ₄ vorsichtig verdünnen			I Nd. in konz. HCl lösen	
Hg ²⁺	PbSO ₄ ↓ weiß ^{*2)}	Bi ³⁺	Cu ²⁺	[SbCl ₆] ⁻	[SnCl ₆] ²⁻
Nachw. als Cu-Amalgam	in NaOH lösen	G vorsichtig NH ₃ zugeben		1) Lösung eindampfen, 2) mit verd. HCl aufnehmen, 3) + Fe-Nagel	
	[Pb(OH) ₃] ⁻ ^{*3)}	Bi(OH) ₃ ↓ weiß ^{*4)}	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ blau	Sb ↓ schwarz	J Sn ²⁺
	1) + K ₂ Cr ₂ O ₇ 2) mit HAc ansäuern	1) in HCl lösen 2) + C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ + NH ₃			+ HgCl ₂
	PbCrO ₄ ↓ gelb	(BiO) ₂ (C ₄ H ₆ N ₂ O ₂) ↓ gelb			Hg ₂ Cl ₂ ↓ weiß bzw. Hg ↓ schwarz

*1) daneben fällt noch Schwefel aus

*2) bei zu starker Verdünnung kann (BiO)₂SO₄ (weiß) ausfallen*3) daneben evtl. Bi(OH)₃ ↓ weiß*4) hier kann Pb(OH)₂ bzw. PbSO₄ (weiß) ausfallen, wenn nicht genügend mit H₂SO₄ verdünnt wurde.

Thioacetamid (TAA)**R45-R22-R36/38 S53-S45****krebserzeugend**, gesundheitsschädlich, reizend**Nur im Abzug und mit Handschuhen handhaben !****Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen !**

Thioacetamid wird beim Erhitzen in wäßriger Lösung hydrolysiert, wobei Schwefelwasserstoff entsteht



Sind in der Lösung gleichzeitig Metallionen enthalten, die schwerlösliche Sulfide bilden, dann fallen diese als Niederschläge aus. Dabei gelten die Gesetzmäßigkeiten, die für die Fällung der Sulfide mit gasförmigem Schwefelwasserstoff bekannt sind (Protolyse des H_2S , Löslichkeitsprodukt der Sulfide). Verwendet wird eine gesättigte (10%ige) wäßrige Lösung.

Trennungsgang der H_2S -Gruppe

A Lösen Sie die Analysensubstanz in HCl mit einigen Tropfen 3%igem H_2O_2 . Ein unlöslicher Rückstand kann aus PbSO_4 bestehen. Er wird abgetrennt und, wie in der HCl -Gruppe beschrieben, nachgewiesen. Vor der Zugabe von TAA muß H_2O_2 vollständig verkocht werden !

B Geben Sie TAA zur Lösung und erhitzen Sie ca. 15 Minuten im Wasserbad. Nach Zugabe von TAA bilden sich vielfach zuerst hell gefärbte TAA-Komplexe, $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{S}_2$ (weiß), $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (orangebraun), die aber rasch zu den Sulfiden weiterreagieren. PbS fällt zuletzt aus.

Verdünnen Sie dann das Gemisch mit Wasser, bis $\text{pH} = 0,5$ erreicht ist. Der pH -Wert darf nicht höher sein, da sonst ZnS auszufallen beginnt. Die Einstellung des pH -Wertes geschieht am besten mit 3 salzsauren Vergleichslösungen und Methylviolett (MV) als Indikator auf der Tüpfelplatte: a) 1 ml verd. HCl + 1 ml H_2O , $\text{pH} \approx 0$, MV: gelb, b) 1 ml verd. HCl + 5 ml H_2O , $\text{pH} \approx 0,5$, MV: blaugrün, c) 1 ml verd. HCl + 19 ml H_2O , $\text{pH} \approx 1$, MV: blau. Die Analysenlösung wird so verdünnt (dabei können BiOCl , SbOCl bzw. $[\text{Sn}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ ausfallen), daß ein Tropfen davon, mit MV versetzt, die gleiche Farbe wie Lösung b) hat. MV darf nicht in die gesamte Analysenlösung gegeben werden, da es mit einigen Kationen schwerlösliche Verbindungen bildet!

Geben Sie erneut TAA hinzu und erhitzen. Die Sulfidniederschläge sollten nicht zu lange mit der Lösung in Kontakt bleiben, da dann auch aus stark saurer Lösung ZnS ausgefällt wird (Nachfällung). Die feuchten Sulfid-Niederschläge können durch Luftsauerstoff zu den Sulfaten oxidiert werden. Sie sollten deshalb nur in Wasser suspendiert aufbewahrt werden!

Die Niederschläge werden abzentrifugiert und mit NH_4NO_3 -haltigem und mit HCl angesäuerten Wasser gewaschen. Das Zentrifugat wird, wenn es keine Ionen der weiteren Gruppen enthält, verworfen.

C Die Sulfid-Niederschläge werden bei ca. 50°C im Wasserbad 10 Minuten in einer Lösung von LiOH/KNO_3 gerührt. Dabei lösen sich die Sulfide des Antimons und Zinns in Form von Thio- bzw. Hydroxo-Komplexen. Zentrifugieren Sie, und waschen Sie den Niederschlag mit NH_4NO_3 -haltigem Wasser chloridfrei (überprüfen!). Das Zentrifugat wird aufbewahrt.

D Geben Sie zum Niederschlag 2 ml H_2O und 1 ml konz. HNO_3 . Erhitzen Sie 5 Minuten im Wasserbad. Dabei lösen sich mit Ausnahme des HgS die Sulfide unter Bildung von elementarem Schwefel auf. Der Niederschlag wird zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Das Zentrifugat wird aufbewahrt.

E Der Niederschlag, der aus HgS (schwarz) bzw. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\text{S}$ (weiß) und ggf. aus etwas PbSO_4 (durch Luftoxidation) und Schwefel besteht, wird in Königswasser unter Erhitzen gelöst (elementarer Schwefel löst sich nicht und muß abzentrifugiert werden), fast bis zur Trockne eingengt und mit Wasser aufgenommen. Einige Tropfen der Hg^{2+} -haltigen Lösung werden auf ein sauberes Kupferplättchen gebracht. Es bildet sich zunächst ein schwachgrauer Belag, der beim Polieren silberglänzend wird. Beim Erhitzen in der Brennerflamme (Abzug!) verschwindet der Belag wieder.

Nachweis als $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$: Einige Tropfen der Hg^{2+} -haltigen Lösung werden tropfenweise mit SnCl_2 -Lösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von Hg_2Cl_2 aus, der sich bei weiterer Zugabe erst grau ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$), dann schwarz (Hg) färbt.

F Das Zentrifugat von **D** wird in einer Porzellanschale mit 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt und unter dem Abzug eingedampft bis weiße Nebel (SO_3) entstehen und HNO_3 vollständig abgeraucht ist. Lassen Sie die Lösung **vollständig** abkühlen und geben Sie **vorsichtig** das gleiche Volumen verd. H_2SO_4 hinzu (die Lösung erwärmt sich dabei sehr stark!). Den Niederschlag, der aus PbSO_4 und evtl. $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ (bei zu starker Verdünnung, oder wenn Bi(III) im Überschuß vorlag) besteht, läßt man 5 min stehen; er wird dann abzentrifugiert und mit verd. H_2SO_4 gewaschen. Das Zentrifugat wird aufbewahrt.

Der Niederschlag wird in NaOH gelöst (bei Anwesenheit von Bi(III) fällt Bi(OH)_3 aus und muß abzentrifugiert werden), mit einigen Tropfen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung versetzt und mit Essigsäure angesäuert, wobei gelbes PbCrO_4 ausfällt.

G Geben Sie zum Zentrifugat von **F** unter Umrühren **vorsichtig** soviel Ammoniak, bis die Lösung deutlich basisch ist (mit Indikatorpapier prüfen!); dabei fällt Bi(OH)_3 aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Ist das Zentrifugat blau gefärbt, ist damit Cu(II) nachgewiesen. Der Niederschlag wird unter Erhitzen im Wasserbad in wenig verd. HCl gelöst, heiß mit etwas NaCl und einigen Tropfen Diacetyldioxim-Lösung ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) versetzt und deutlich ammoniakalisch gemacht. Es fällt gelbes voluminöses $(\text{BiO})_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)$ aus. Nachweis als BiI_3 : Bi(OH)_3 wird in wenig verd. HNO_3 gelöst und tropfenweise mit KI -Lösung versetzt. Es fällt zuerst schwarzes BiI_3 aus, das sich im Überschuß von KI als orangefarbenes $[\text{BiI}_4]^-$ löst.

H Geben Sie zum Zentrifugat von **C** unter Rühren soviel Essigsäure (1 Teil konz. Essigsäure, 2 Teile H_2O) zu, bis die Lösung schwach sauer ist (prüfen!). Geben Sie dann noch 1 ml Essigsäure zu und erhitzen Sie im Wasserbad. Der Niederschlag, der aus Sb_2S_5 , SnS_2 , Schwefel und evtl. Spuren von HgS besteht, wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Das Zentrifugat wird verworfen.

I Lösen Sie den Niederschlag in konz. Salzsäure, und zentrifugieren Sie ggf. vorn nichtgelöstem Schwefel ab. Das Zentrifugat wird eingedampft und der Rückstand mit verd. Salzsäure aufgenommen. In diese Lösung geben Sie einen Eisennagel: es scheidet sich schwarzes Antimon zuerst an dem Eisennagel, bei höheren Konzentrationen auch als schwarze Flocken ab. Sn^{4+} wird zum Sn^{2+} reduziert.

J Entfernen Sie den Eisennagel und zentrifugieren Sie das Antimon ab. Das Zentrifugat wird tropfenweise zu einer HgCl_2 -Lösung gegeben. Es fällt ein weißer (Hg_2Cl_2) oder grauer ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$) Niederschlag aus; dabei wird Sn^{2+} zum Sn^{4+} oxidiert.

Vorproben:

Bi^{3+} Auf einem gefalteten, wieder aufgeschlagenen Filterpapier werden hintereinander in fester Form die Ursubstanz, NaF , NaCl , $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (Kaliumnatriumtartrat, Seignettesalz) und $\text{SC(NH}_2)_2$ (Thioharnstoff) aufgetragen. Das Filterpapier wird schräg gestellt, und auf die Ursubstanz wird verd. HNO_3 getropft. Eine Gelbfärbung ($\text{Bi(SC(NH}_2)_2)_3$) unterhalb des Thioharnstoffs zeigt Bi^{3+} an

NaF und Seignettesalz dienen zur Komplexierung (Maskierung) von Fe^{3+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , und Sn^{2+} , NaCl zur Fällung von Ag^+ , die sonst stören würden.

Sn^{2+} Leuchtprobe:

Zu der auf Zinn zu prüfenden Substanz werden im Abzug einige ml konz. Salzsäure und eine Zinkgranalie gegeben. In diese Lösung wird ein mit kaltem Wasser und KMnO_4 -Lösung (als Kontrastmittel) gefülltes Reagenzglas getaucht und anschließend in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gehalten. Eine blaue Lumineszenz zeigt Zinn an. Oxidationsmittel, wie NO_3^- , stören die Reaktion.

Pb^{2+} Etwas Ursubstanz wird mit konz. H_2SO_4 bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in H_2O aufgeschlämmt, dabei lösen sich die meisten Sulfate auf. Es wird zentrifugiert und der Rückstand mit NaOH behandelt: PbSO_4 löst sich als $[\text{Pb(OH)}_3]^-$ und wird als PbCrO_4 nachgewiesen.

Informieren Sie sich vor Beginn Ihrer Arbeit über die R/S-Sätze für Methylviolett, Thioharnstoff und Kaliumnatriumtartrat.

Urotropin-/Ammoniumsulfid-Gruppe

A Substanz in HCl lösen							
Al ³⁺	Cr ³⁺ (CrO ₄ ²⁻)	Fe ³⁺ (Fe ²⁺)	Mn ²⁺ (MnO ₄ ⁻)	Zn ²⁺	Ni ²⁺	CO ²⁺	
Fe ²⁺ mit H ₂ O ₂ zu Fe ³⁺ oxidieren; MnO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ mit Ethanol reduzieren; anschließend H ₂ O ₂ bzw. Ethanol verkochen.							
B (NH ₄) ₂ CO ₃ zutropfen, bis eben Nd. ausfällt, Nd. mit einigen Tropfen HCl auflösen, solange Urotropin zutropfen bis alles ausgefallen ist; aufkochen							
Al(OH) ₃ ↓ weiß	Cr(OH) ₃ ↓ grün	Fe(OH) ₃ ↓ braun *1)	Mn ²⁺ *1)	Zn ²⁺	Ni ²⁺	CO ²⁺	
C Nd. in wenig HCl lösen			H NH ₃ und TAA zugeben und aufkochen				
Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺ *2)	MnS ↓ rosa *3)	ZnS ↓ weiß	α-NiS ↓ schwarz	α-CoS ↓ schwarz	
C mit Na ₂ CO ₃ abstumpfen und zu einer frisch hergestellten Lösung aus 30%iger NaOH und 3%igem H ₂ O ₂ (1:1) geben.			I Nd. in 0,5 molarer HCl lösen				
[Al(OH) ₄] ⁻ farblos	CrO ₄ ²⁻ gelb	Fe(OH) ₃ ↓ braun *4)	Mn ²⁺	Zn ²⁺	β-NiS ↓ *5)	β-CoS ↓ *5)	
D H ₂ O ₂ verkochen; mit HCl neutralisieren, mit NH ₃ und NH ₄ Cl abpuffern		G 1) in HCl lösen 2) + SCN ⁻	J H ₂ S verkochen NaOH zugeben		M in HAc / H ₂ O ₂ lösen		
Al(OH) ₃ ↓	CrO ₄ ²⁻	Fe(SCN) ₃ rot	Mn(OH) ₂ ↓ rosa MnO(OH) ↓ braun	[Zn(OH) ₃] ⁻ farblos	Ni ²⁺	CO ²⁺	
E in wenig HAc lösen, + KOH, + Alizarinrot S *6) +HAc .	F 1) + Essigsäure 2) + BaCl ₂		K 1) in halbkonz. HNO ₃ lösen 2) PbO ₂ zugeben und erwärmen	L mit Essigsäure ansäuern TAA zugeben, erwärmen	H ₂ O ₂ verkochen, einen Teil der Lösung mit NH ₃ ammoniakalisch machen und C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ zugeben, den anderen Teil mit festem NH ₄ SCN versetzen		
rote Flocken (Farblack)	BaCrO ₄ ↓ gelb		MnO ₄ ⁻ violett	ZnS ↓ weiß	[Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂] ↓ rot	(NH ₄) ₂ [Co(SCN) ₄] blau-grün	

*1) Mn²⁺ kann durch Luftsauerstoff zu MnO(OH) (braun) oxidiert werden und fällt dann zusammen mit Fe(OH)₃

*2) Daneben evtl. Mn²⁺ aus 2 MnO(OH) + 2 HCl + 4 H⁺ → 2 Mn²⁺ + Cl₂ + 4 H₂O

*3) Braunfärbung durch MnO(OH)

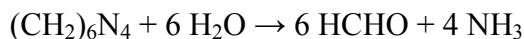
*4) Daneben evtl. MnO₂ ↓ (braun); daher unbedingt auf Eisen prüfen!

*5) Durch Luftsauerstoff bilden sich schwefelreichere Nickel- bzw. Cobaltsulfide, die in verd. HCl nicht löslich sind.

*6) Natrium Alizarinsulfonat (Alizarinrot S) (löslich; alkalisch: rot-violett, sauer; gelb-orange) bildet mit Al(OH)₃, einen roten Farblack der im schwach Essigsäuren nicht löslich ist.

Urotropin (Hexamethylentetramin)**R11-R42/43 S16-S22-S24-S37**leichtentzündlich, **sensibilisierend****Staub nicht einatmen, nur mit Handschuhen handhaben!**

Urotropin ist ein Kondensationsprodukt aus Ammoniak und Formaldehyd, in die es beim Erhitzen der wäßrigen Lösung wieder langsam zerfällt:



Die "Urotropin-Fällung" dient zur Trennung der dreiwertigen von den zweiwertigen Kationen. Sie erfolgt bei pH = 5-6 und bietet daher gegenüber der Hydrolyse-Trennung mit $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ folgende Vorteile: die zweiwertigen Ionen werden bei der Fällung nicht mitgerissen, Mn^{2+} wird durch Luftsauerstoff wesentlich langsamer oxidiert und die Erdalkali-Ionen bleiben in Lösung.

Verwendet wird eine 10%ige wäßrige Lösung.

Trennungsgang der Urotropin- und Ammoniumsulfid-Gruppe

A Lösen Sie die Analysensubstanz in HCl. Ein unlöslicher Rückstand kann aus Al_2O_3 bestehen. Er wird abgetrennt und als Thénards Blau (s.u.) nachgewiesen. Fe^{2+} bzw. MnO_4^- und CrO_4^{2-} werden mit einigen Tropfen H_2O_2 , bzw. Ethanol unter Erhitzen im Wasserbad oxidiert bzw. reduziert. Überschüssiges H_2O_2 bzw. Ethanol muß jeweils anschließend verkocht werden.

B Um den für die Urotropin-Fällung richtigen pH-Wert einzustellen, wird die Lösung tropfenweise unter Umrühren zuerst mit konz., dann mit verd. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, bis eine Trübung entsteht. Diese wird mit einigen Tropfen verd. HCl eben gelöst (umrühren!). Geben Sie Urotropin-Lösung hinzu und erhitzen Sie 10 Minuten im Wasserbad. Die Niederschläge werden abzentrifugiert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Zentrifugat wird aufbewahrt.

Mit Urotropin werden die schwerer löslichen Hydroxide dreiwertiger Ionen von denen der zweiwertigen abgetrennt. Mn^{2+} wird durch nicht verkochtes H_2O_2 zu $\text{MnO}(\text{OH})$ (braun) oxidiert und kommt dadurch in die "falsche" Gruppe der dreiwertigen Ionen. Dort verhält es sich genauso wie Fe^{3+} ; daher sollte ein nach dem "Alkalischen Sturz" auftretender brauner Niederschlag unbedingt auf Eisen (und ggf. auf Mangan) geprüft werden.

C Lösen Sie die Hydroxid-Niederschläge von **B** in wenig verd. HCl und stumpfen Sie, wie oben beschrieben, die saure Lösung mit Na_2CO_3 -Lösung ab. Bereiten Sie nun eine Lösung aus 30%iger NaOH (5 Plätzchen = 1 g) und 3 %igem H_2O_2 im Volumenverhältnis 1:1. Diese Lösung muß immer frisch hergestellt werden! Gießen Sie die abgestumpfte Lösung unter leichtem Erwärmen und Umrühren in die NaOH/ H_2O_2 -Lösung („Alkalischer Sturz“). Überprüfen Sie anschließend den pH-Wert: er sollte stark alkalisch sein.

Der Niederschlag, bestehend aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rotbraun) und evtl. $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (braun), wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und aufbewahrt.

D Das Zentrifugat wird gekocht, um H_2O_2 zu zerstören. Die stark alkalische Lösung wird mit HCl eben angesäuert (umrühren!), mit NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht (prüfen!) und mit festem NH_4Cl abgepuffert. Erhitzen Sie dann einige Minuten im Wasserbad. Das ausgefallene $\text{Al}(\text{OH})_3$ (und auch $\text{Cr}(\text{OH})_3$, wenn H_2O_2 nicht vollständig verkocht wurde) wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Das gelbe Zentrifugat wird aufbewahrt.

E Al^{3+} -Nachweis mit Alizarinrot S: die essigsäure Lösung wird mit wenig KOH schwach alkalisch gemacht und ggf. zentrifugiert. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Alizarinrot S-Lösung versetzt und mit verd. Essigsäure schwach angesäuert. Die Lösung wird gelb-orange und es bilden sich (nach einiger Zeit) rote Flocken. Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} (auch in HCl beständig) bilden ähnliche Farblacke.

Al^{3+} -Nachweis mit Morin: die essigsäure Lösung wird mit KOH (nicht NaOH) stark alkalisch gemacht und ggf. zentrifugiert. Einige Tropfen der Lösung werden auf der schwarzen Tüpfelplatte mit konz. HAc angesäuert und mit Morin-Lösung (gesättigt, in Ethanol) versetzt. Eine grüne Fluoreszenz (unter der

UV-Lampe) zeigt Al^{3+} an. Daneben sollten immer eine Blind- und eine Zugabeprobe gemacht werden! Na^+ , Zr^{4+} stören durch Eigenfluoreszenz.

Al^{3+} -Nachweis als Thénards Blau: $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird auf der Magnesiarinne mit 1 Tropfen verd. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Lösung (ausstehende Lösung 1:10 verdünnt) versetzt und gegläht. Es entsteht blaues CoAl_2O_4 .

F Machen Sie das Zentrifugat von **D** mit Essigsäure schwach sauer und tropfen Sie BaCl_2 -Lösung hinzu: es fällt gelbes BaCrO_4 aus.

Nachweis als Chromperoxid: die CrO_4^{2-} -Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Diethylether überschichtet und mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt. Das gebildete blaue $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ wird in die Etherphase ausgeschüttelt. Ein Überschuß an Säure bzw. H_2O_2 und Wärme zerstören das Peroxid.

G Lösen Sie den Niederschlag von **C** in wenig verd. HCl . Geben Sie zu einem Teil der Lösung einige Tropfen KSCN -Lösung hinzu. Durch Bildung von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ färbt sich die Lösung tiefrot.

H Machen Sie das Zentrifugat von **B** ammoniakalisch (prüfen!), tropfen Sie soviel TAA-Lösung zu, bis nichts mehr ausfällt, und erhitzen Sie 10 min im Wasserbad. Die Sulfid-Niederschläge werden abzentrifugiert und mit Wasser, dem etwas Ammoniumchlorid und Ammoniak zugesetzt wurden, gewaschen. Das Zentrifugat wird, wenn es nicht die Ionen der folgenden analytischen Gruppe enthält, verworfen.

I Die Niederschläge werden mit kalter 0,5-molarer HCl (1 Teil verd. HCl + 3 Teile H_2O) unter Umrühren behandelt: es lösen sich Mn^{2+} und Zn^{2+} . Der Rückstand (NiS , CoS) wird abzentrifugiert und mit 0,5-molarer HCl gewaschen.

J Das Zentrifugat wird zur Vertreibung von H_2S im Wasserbad erhitzt. Tropfen Sie NaOH -Lösung hinzu, bis die Lösung deutlich alkalisch ist. Der Niederschlag ($\text{Mn}(\text{OH})_2$, bzw. $\text{MnO}(\text{OH})$) wird erst mit NaOH -Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Das Zentrifugat wird aufbewahrt.

K Lösen Sie den Niederschlag in halbkonz. HNO_3 (wenn er sich nicht vollständig löst, geben Sie einen Tropfen NaNO_2 -Lösung hinzu), geben Sie PbO_2 hinzu und kochen Sie kurz über der Brennerflamme auf. Nach dem Absitzen von PbO_2 zeigt die violette Lösung MnO_4^- an. Störungen: viel Cl^- verhindert den Nachweis; starkes Kochen führt zur Bildung von braunem MnO_2 .

Nachweis durch Oxidationsschmelze: die Mangan-Verbindung wird mit der 3-6 fachen Menge einer Mischung aus Na_2CO_3 und KNO_3 (1:1) auf der Magnesiarinne so lange auf Rotglut erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Gibt man auf die erkaltete (blau-)grüne Schmelze (Na_2MnO_4) 1-2 Tropfen konz. Essigsäure so schlägt dort die Farbe nach Rotviolett (NaMnO_4) um.

L Säuern Sie das Zentrifugat von **J** mit Essigsäure an, tropfen Sie TAA-Lösung zu und erwärmen Sie im Wasserbad. Zentrifugieren Sie den weißen Niederschlag (ZnS) ab, waschen Sie ihn mit Wasser und lösen Sie ihn unter Erwärmen in verd. HCl . Geben Sie festes NaAc und einige Tropfen $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung hinzu. Es bildet sich langsam ein schmutzig weißer Niederschlag von $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Nachweis als Rinmans Grün: analog zu Thénards Blau auf der Magnesiarinne; es entsteht grünes ZnCo_2O_4 .

M Lösen Sie den Rückstand von **I** in verd. Essigsäure unter Zugabe von einiger Tropfen 30%igem H_2O_2 . Dabei fällt Schwefel aus, der abzentrifugiert wird. H_2O_2 im Zentrifugat wird verkocht. Danach wird das Zentrifugat in zwei Teile aufgeteilt. Der eine Teil wird ammoniakalisch gemacht und mit einigen Tropfen Diacetyldioxim-Lösung versetzt. Es fällt ein himbeerroter voluminöser Niederschlag von $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ aus.

Der andere Teil wird mit Amylalkohol/Diethylether überschichtet und mit festem NH_4SCN versetzt. Es bildet sich nach Schütteln eine blau-grüne Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ in der organischen Phase.

Vorprobe: Co wird durch eine blaue Phosphorsalzperle angezeigt. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

Alkalischer Auszug: KOH löst Al^{3+} und Zn^{2+} als Hydroxo-Komplexe, die anderen Ionen bleiben als unlösliche Hydroxide zurück. Nachweis mit Morin bzw. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (nicht mit TAA!).

Informieren Sie sich vor Beginn Ihrer Arbeit über die R/S-Sätze für Urotropin, Alizarinrot S, Morin.

Ammoniumcarbonat- und lösliche Gruppe

A Substanz in HCl lösen				
Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ *1)
B ammoniakalisch machen und (NH ₄) ₂ CO ₃ zusetzen *2), erhitzen				
BaCO ₃ ↓ weiß	SrCO ₃ ↓ weiß	CaCO ₃ ↓ weiß	Mg ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺
C Nd. mit heißem Wasser waschen und in Essigsäure lösen			G Lösung mit konz. HCl abrauchen und eindampfen; mit HCl aufnehmen; mit NH ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ versetzen	
Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	MgNH ₄ PO ₄ ↓ weiß (Mikroskop)	H Spektroskop. Nachweis von Na ⁺ , K ⁺ *3)
Lsg. mit festem Na-acetat versetzen und K ₂ Cr ₂ O ₇ zugeben bis alles ausgefällt ist *4)				
BaCrO ₄ ↓ gelb Spektroskop)	Sr ²⁺	Ca ²⁺		
	D mit Na ₂ CO ₃ -Lösung versetzen, erhitzen			
	SrCO ₃ ↓ weiß *3)	CaCO ₃ ↓ weiß *3)		
	E Nd. chromatfrei waschen, in wenig HAc lösen			
	Sr ²⁺	Ca ²⁺		
	+ (NH ₄) ₂ SO ₄			
	SrSO ₄ ↓ weiß (Spektroskop)	Ca ²⁺		
	F + NH ₃ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄			
	CaC ₂ O ₄ ↓ weiß (Spektroskop)			

- *1) NH₄⁺-Nachweis: ein Teil der US wird in einer Porzellanschale mit NaOH übergossen. Die Schale wird mit einem Uhrglas bedeckt, auf dessen Innenseite angefeuchtetes Indikatorpapier befestigt wurde. Blau(grün)-Färbung des Indikatorpapiers zeigt NH₄⁺ an.
- *2) Aus vorhergehenden Trennungsgängen stammende NH₄⁺-Salze müssen vorher abgeraucht werden, da sonst CaCO₃ teilweise in Lösung geht.
- *3) Spektroskop. Nachweise: Substanzen mit HCl befeuchten, da die Chloride am leichtesten flüchtig sind. Schwerlösliche Sulfate werden vorher mit Zn/HCl reduziert.
- *4) Die überstehende Lösung muß gelb gefärbt sein

Trennungsgang der Ammoniumcarbonat- und löslichen Gruppe:

A Lösen Sie die Analysensubstanz in HCl. Ein unlöslicher Rückstand kann aus BaSO_4 (und evtl. SrSO_4 und CaSO_4) bestehen. Er wird abgetrennt und spektroskopisch nachgewiesen.

B Geben Sie zur Lösung soviel NH_3 zu, bis die Lösung basisch wird (überprüfen!). Fügen Sie dann unter Umrühren $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung hinzu, bis nichts mehr ausfällt. Erhitzen Sie einige Minuten im Wasserbad. Zentrifugieren Sie den Niederschlag ab, und waschen Sie ihn mit heißem Wasser. Das Zentrifugat wird aufbewahrt.

C Lösen Sie den Niederschlag in verd. Essigsäure und erhitzen Sie solange, bis CO_2 verkocht ist. Versetzen Sie die Lösung zur Pufferung mit festem Natriumacetat und geben Sie soviel $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung hinzu, bis die überstehende Lösung gelb gefärbt ist. Geben Sie nochmals festes Natriumacetat zu, um BaCrO_4 vollständig auszufällen. Rühren Sie 1 Minute und zentrifugieren Sie den gelben Niederschlag ab. Die gelbe Farbe des Niederschlags ist nach Waschen mit Wasser zu erkennen.

D Das Zentrifugat wird mit Na_2CO_3 -Lösung versetzt, bis nichts mehr ausfällt und im Wasserbad erhitzt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Wasser, dem etwas Na_2CO_3 zugefügt wird, chromatfrei gewaschen. Das Zentrifugat wird verworfen.

E Lösen Sie den Niederschlag in wenig verd. Essigsäure und erhitzen im Wasserbad. Füllen Sie mit Wasser auf das doppelte Volumen auf und geben Sie unter Erwärmen im Wasserbad $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hinzu. Zentrifugieren Sie den Niederschlag (SrSO_4) ab und waschen Sie ihn mit Wasser. Der Niederschlag wird spektroskopiert.

Mikroskopischer Nachweis als $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$: der Niederschlag von **D** wird in wenig HCl gelöst, zur Trockne eingedampft und in einigen Tropfen Wasser gelöst (die Lösung muß neutral sein!). Geben Sie einen Überschuß an einer kalt gesättigten KIO_3 -Lösung hinzu, und erwärmen Sie leicht. Es bilden sich charakteristische Nadeln (Integralzeichen) von $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$. Ba^{2+} darf nicht anwesend sein, da $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ebensolche Nadeln bildet; dagegen ist der Niederschlag von $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ amorph.

F Das Zentrifugat wird ammoniakalisch gemacht und mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung versetzt. Der Niederschlag (CaC_2O_4) wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und spektroskopiert. Mikroskopischer Nachweis als $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips): der Niederschlag von **D** wird in wenig HCl gelöst 1 Tropfen der Lösung wird auf einem Objektträger mit 1 Tropfen verd. H_2SO_4 vereinigt. Man läßt langsam verdunsten, wobei sich charakteristische Gipsnadeln bilden. SrSO_4 gibt einen feinkristallinen Niederschlag.

G Das Zentrifugat von **B** wird mit konz. HCl abgeraucht, eingedampft und mit verd. HCl aufgenommen. Ein Teil der Lösung wird mit 2 Tropfen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung und 10 Tropfen NH_3 -Lösung versetzt und im Wasserbad erwärmt. Nach einigen Minuten fällt das MgNH_4PO_4 aus. Unter dem Mikroskop sind gekreuzte, scherenartig verwachsene Kristalle zu erkennen. Die anderen Erdalkaliphosphate sind dagegen amorph.

Nachweis als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Farblack die saure Mg^{2+} -haltige Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit einigen Tropfen Reagenzlösung (Titangelb oder Chinalizarin) und dann tropfenweise mit Natronlauge bis zur stark basischen Reaktion versetzt. Es bildet sich ein roter (Titangelb) oder blauer (Chinalizarin) Farblack. Viele Metallionen (ausgenommen Alkali- und Erdalkaliionen) stören und müssen (z.B. als Sulfide) vorher entfernt werden. Der Nachweis ist sehr empfindlich; daher ist eine Blindprobe notwendig. NH_4^+ stört, da es die Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verhindert.

H Der andere Teil der Lösung von **G** wird nochmals eingedampft. Kalium und Natrium werden aus der Rückstand spektroskopisch nachgewiesen. Dabei ist Natrium nur dann sicher nachgewiesen, wenn die gelbe Flammenfärbung einige Zeit anhält.

Mikroskopischer Nachweis als KClO_4 : der Rückstand von **H** wird in wenig verd. HCl aufgenommen. 1 Tropfen der Lösung wird auf einem Objektträger mit 1 Tropfen HClO_4 vereinigt. Man läßt verdunsten, wobei sich weiße rhombische Kristalle von KClO_4 bilden. Die Löslichkeit von KClO_4 nimmt bei Temperaturerhöhung stark zu. Störung: hochkonzentrierte NH_4^+ -Salz-Lösungen, Rb^+ und Cs^+ .

Nachweis als $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: der Rückstand von **H** wird mit Wasser aufgenommen und schwach essigsauer gemacht. Auf der Tüpfelplatte werden einige Tropfen dieser Lösung mit 2 Tropfen einer gesättigten Lösung von $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ versetzt: es fällt gelbes $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ aus. NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ stören, weil sie analog reagieren.

Das NH_4^+ -Ion wird aus der Ursubstanz nachgewiesen: Ein Teil der US wird in einer Porzellanschale mit NaOH übergossen. Die Schale wird mit einem Uhrglas bedeckt, auf dessen Innenseite angefeuchtetes Indikatorpapier befestigt wurde. Blaufärbung des Indikatorpapiers (durch NH_3) zeigt NH_4^+ an.

Wegen der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Salze ergibt sich oft eine charakteristisch Reihenfolge der Flammenfärbung:

1. (Sr, kurz aufleuchtend), 2. Ca (kurz), 3. K und Na (überdeckt K), 4. Ba, 5. Sr (anhaltend).

Die gelbe Na-Flamme überdeckt die K-Flammenfärbung. Um K dennoch sichtbar zu machen, betrachtet man die Flammenfärbung durch ein blaues (Komplementärfarbe zu gelb!) Kobaltglas: die Na-Flamme wird damit „ausgeblendet“. Natürlich dürfen dabei keine weiteren flammenfärbenden Verbindungen anwesend sein.

Analyse mit allen Kationen

Die Trennungsgänge werden in genau der Reihenfolge, wie sie bisher im Praktikum vorkamen, durchgeführt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Ionen des jeweiligen Trennungsgangs vollständig ausgefällt werden (überprüfen!).

Der HCl-Trennungsgang kann übersprungen werden, wenn man die Analysesubstanz in HCl/ H_2O_2 löst. Dabei wird Hg_2^{2+} zu Hg^{2+} oxidiert und geht somit in die H_2S -Gruppe über. Ag^+ fällt als AgCl (wenn in konz. Salzsäure gelöst wurde, erst beim Verdünnen) aus und gelangt damit in den unlöslichen Rückstand, der vor der H_2S -Fällung abzentrifugiert und gesondert nachgewiesen wird. Wird der HCl-Trennungsgang aber durchgeführt, muß das Zentrifugat vor dem H_2S -Trennungsgang, nach Prüfen auf Hg^{2+} , zur Entfernung der HNO_3 zur Trockne eingedampft und mit HCl wieder aufgenommen werden. Der pH-Wert bei der H_2S -Gruppenfällung darf nicht höher als 0,5 sein, da sonst das ZnS auszufallen beginnt.

Aus dem Zentrifugat der H_2S Fällung muß das im Überschuß vorhandene Thioacetamid bzw. H_2S vollständig verkocht werden, da sonst die Ionen der Ammoniumsulfid-Gruppe vorzeitig ausfallen. Ggf. ausgefallener Schwefel wird abzentrifugiert. Da Eisen nach der H_2S -Fällung als Fe^{2+} vorliegt, muß es vor der Urotropin-Fällung nochmals mit H_2O_2 oxidiert werden.

Das Zentrifugat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe wird mit konz. Salzsäure versetzt und langsam zur Trockne eingedampft. Dabei werden H_2S verkocht und die im Laufe des Analysengangs reichlich zugesetzten NH_4^+ -Salze abgeraucht; die Fällung der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe wäre sonst nicht vollständig. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure aufgenommen und vom evtl. entstanden Schwefel und Kohlenstoff abzentrifugiert.

Da die Mg^{2+} -Ionen bei der Carbonatfällung sehr leicht mitgerissen werden ist ihre Konzentration für einen Nachweis häufig zu gering. Abhilfe schafft das Umfällen der Carbonat-Niederschläge: die Niederschläge werden in Salzsäure gelöst, und es wird erneut mit Ammoniumcarbonat gefällt. Die Zentrifugate beider Fällungen werden vereinigt und das Lösungsmittelvolumen wird reduziert. Aus der Lösung wird Mg^{2+} , wie angegeben, nachgewiesen.

Als Vorproben aus der Ursubstanz eignen sich: Phosphorsalzperle, Flammenfärbung (Spektroskopie), Vorproben auf Bi, Sn (Leuchtprobe), Pb, und ggf. die Oxidationsschmelze (Cr, Mn). Ein alkalischer Auszug ist als Vorprobe auf Al und Zn nur bedingt geeignet, da auch viele andere Kationen Hydroxokomplexe bilden.

Vorproben I

Flammenfärbung und Spektrallinien (im Abzug durchführen):

Der Brenner wird so vor das Spektroskop gestellt, daß der innere Flammenkegel nicht beobachtet werden kann, sondern nur das obere Drittel. Sonst erhält man das Bandenspektrum des CO. Vor dem Spektroskopieren muß der Pt-Draht immer solange ausgeglüht werden, bis sich keine Flammenfärbung mehr zeigt. Die mit Salzsäure befeuchtete Substanz (die Chloride verdampfen am leichtesten!) wird in der Öse des Platindrahts in das obere Drittel der nichtleuchtenden Flamme gebracht. Die Erdalkalisulfate, besonders Bariumsulfat, sind nur schwierig anzuregen und müssen ggf. mit etwas Kohlepulver in der reduzierenden Flamme (oder mit Zn/HCl) reduziert werden.

Element	Farbe der Flamme	Spektrallinien [nm]
Li	rot	670,8 (rot) 610,3 (orange)
Na	gelb	589,3 (gelb)
K	violett	768,2 (rot), 404,4 (violett)
Rb	violett	780 (rot), 421 (violett)
Cs	blau	458 (blau)
Ca	gelbrot	622 (rot), 553,3 (grün)
Sr	rot	700-635 (mehrere rote Linien), 604,5 (orange), 460,7 (blau)
Ba	grün	654 (rot), 524 (grün), 513 (grün)
Cu	grün	
Pb, Sb	fahlblau	
V, Mo	fahlgrün	

Phosphorsalzperle:

Man schmilzt etwas $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ (Phosphorsalz) am Magnesiastäbchen zu einer (Glas-)Perle:



Mit der noch heißen Perle nimmt man eine geringe Menge Analysensubstanz auf und schmilzt erneut, bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Dabei werden Metalloxide in der Glasschmelze gelöst. Durch Oxidieren (im äußeren Saum der Flamme) oder Reduzieren (in der Spitze des blauen Innenkegels der Bunsenbrennerflamme) ergeben sich z.T. verschieden gefärbte Gläser.

Element	Oxidierend heiß	Oxidierend kalt	Reduzierend heiß	Reduzierend kalt
Co	blau	blau	blau	blau
Cr	grün	grün	grün	grün
Cu	grüngelb	blaugrün	farblos	rotbraun
Fe	gelb	farblos, gelb. rot	grünlich	grünlich
Mn	violett	violett, braun	farblos	farblos
Ni	gelb, rot	braun	farblos, grau	farblos, grau
Mo	gelbbraun	gelbgrün	braungrün	grün
Ti	gelblich	farblos	gelblich	schwach violett
V	gelb	gelb, braun	grünlich	grünlich
W	farblos	farblos	schmutziggrün	blau (+ Fe^{2+} : blutrot)

Vorproben II

- Ag^+ : Substanz mit Königswasser 5 min. aufkochen. Rest abfiltrieren und mit heißem konz. Ammoniak übergießen, Filtrat mit verd. Salzsäure versetzen $\Rightarrow$ Niederschlag von Ag^+ -Salzen.
- Sn^{2+} : Leuchtprobe: Man verreibt die Substanz mit Zink und konz. Salzsäure in einer Porzellanschale und taucht ein mit kalter KMnO_4 -Lsg. Gefülltes Reagenzglas in die Lösung, dieses hält man anschließend in den farblosen teil der Brennerflamme $\Rightarrow$ blaue Fluoreszenz
- Hg^{2+} : Nachweis durch Amalgambildung: Substanz mit konz. Salzsäure auf ein Kupferplättchen geben $\Rightarrow$ silbrig-glänzender Belag weist Quecksilber nach.
- Pb^{2+} : Substanz mit verd. Schwefelsäure aufkochen, abfiltrieren. Das Filtrat mit K_2CrO_4 versetzen, der Rest wird in alkalischer Tartratlösung gelöst $\Rightarrow$ ein gelber PbCrO_4 - Niederschlag weist Blei nach.
- Bi^{3+} : Man gibt nacheinander etwas Substanz, NaF , NaCl , Na/K-Tartrat und Thioharnstoff auf ein in der Mitte gefaltetes Filterpapier. Mit einer Pipette wir verd. Salpetersäure auf die US getropft. Bei Anwesenheit von Bismut bildet sich ein Zitronengelber Fleck.
- Cu^{2+} : Man kocht die Substanz mit konz. Ammoniak auf, filtriert $\Rightarrow$ Blaufärbung zeigt Kupfer an.
- Cr^{3+} : Grünfärbung der Boraxperle/Phosphorsalzperle
- Al^{3+} : Substanz mit KOH -Plätzchen versetzen und filtrieren. Das Filtrat mit Eisessig und Morin versetzen $\Rightarrow$ eine grüne Fluoreszenz weist Aluminium nach. Achtung: Natrium und Zink stören.
- Fe^{3+} : Etwas Substanz mit konz. Salzsäure und H_2O_2 erhitzen, anschließend filtrieren. Das Filtrat mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ versetzen $\Rightarrow$ Berliner Blau weist Eisen nach.
- Co^{2+} : Tiefblaue, Färbung der Phosphorsalzperle
- Mn^{2+} : Substanz mit der fünffachen Menge PbO_2 und konz. Salpetersäure 10 min lang aufkochen, verdünnen und absetzen lassen $\Rightarrow$ eine Violettfärbung zeigt Mangan an.
- Zn^{2+} : Etwas Substanz mit NaOH auf kochen und filtrieren. Das Filtrat mit HAc und Thioacetamid versetzen $\Rightarrow$ eine weisse Fällung von ZnS weist Zn nach.
- Mg^{2+} : Substanz in 2 Molaren Salzsäure lösen und mit Tropfen Titangelb mit soviel NaOH bis zur alkalischen Reaktion bringen $\Rightarrow$ signalroter Farblack.

Vollständige Anionenanalyse

Da bei diesen Analysen keine störenden Kationen vorliegen, ist ein Sodauszug nur notwendig, wenn sich nicht alles löst. Die Anionen werden, im Gegensatz zu den Kationen, nicht in einem Trennungsgang, sondern in Gruppen oder einzeln nebeneinander nachgewiesen, wobei man aber die Störungsmöglichkeiten beachten muß. Um sich einen Überblick über die Anionen zu verschaffen, macht man ausführliche Vorproben.

Vorproben

Verhalten gegen Schwefelsäure

Einige mg der Substanz werden erst in der Kälte, dann in der Wärme mit verd. Schwefelsäure im Reagenzglas behandelt (im Abzug!) und das sich entwickelnde Gas beobachtet:

Gas	Herkunft	Farbe	Geruch	Reaktionen
CO ₂	CO ₃ ²⁻	-	-	trübt Barytwasser
H ₂ S	S ²⁻	-	nach faulen Eiern	Nw. mit Pb(Ac) ₂ -Papier
SO ₂	SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	-	stechend	trübt Barytwasser, bei S ₂ O ₃ ²⁻ Schwefelabscheidung
NO ₂	NO ₂ ⁻	braun	stechend	

Nach Zugabe von konz. Schwefelsäure zur obigen Lösung entstehen zusätzlich die folgenden Gase.

Bei Anwesenheit von MnO₄⁻ nicht ausführen; Explosionsgefahr!

Gas	Herkunft	Farbe	Geruch	Reaktionen
HF	F ⁻	-	stechend	Kriechprobe
HCl	Cl ⁻	-	stechend	mit NH ₃ Nebel
Br ₂	Br ⁻	braun	stechend	
I ₂	I ⁻	violett	stechend	
NO ₂	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	braun	stechend	

Prüfung auf oxidierende Anionen

Die mit H₂SO₄ angesäuerte Lösung wird mit Stärke-Lösung ^{*)} versetzt und tropfenweise mit KI-Lösung versetzt. Blaufärbung, infolge einer Iod-Stärke Einschlußverbindung, ergeben:

NO₂⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, S₂O₈²⁻ (langsam)

*) 250 mg Stärke rührt man mit Wasser zu einem glatten Brei an, den man unter ständigem Rühren in 50 ml kochendes Wasser einfließen läßt.

Prüfung auf reduzierende Anionen

Die Probelösung wird mit Iod- (Iod in KI-Lösung gelöst) / Stärke-Lösung versetzt. Eine Entfärbung tritt ein bei:

S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻

Trat keine Entfärbung ein, wird ein weiterer Teil der Probelösung mit Schwefelsäure angesäuert und tropfenweise mit KMnO₄-Lösung versetzt. Entfärbung tritt zusätzlich ein bei:

Br⁻, I⁻, NO₂⁻ und in der Wärme S₂O₈²⁻ (zerfällt zu SO₄²⁻ und H₂O₂);
wenn sehr stark angesäuert wurde (pH < 0) auch Cl⁻.

Gruppenfällung

Fällung mit CaCl_2

Bei Anwesenheit von CO_3^{2-} wird mit Essigsäure schwach angesäuert und durch Erwärmen CO_2 vertrieben; dann wird mit NaOH gegen Neutralrot ($\text{pH} \leq 6,8$ blaurot; $\text{pH} \geq 8,6$ gelborange) neutralisiert. Die **neutrale** Lösung wird mit CaCl_2 -Lösung versetzt. Es fallen weiße Niederschläge:

CaF_2 (weiß, schleimig), CaSiO_3 , $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, CaSO_3 (in der Wärme), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;

bei hoher Konzentration fällt auch CaSO_4 .

$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, CaSO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sind in Essigsäure löslich.

Fällung mit BaCl_2

Es wird mit Salzsäure angesäuert (dabei fällt evtl. H_2SiO_3 aus SiO_3^{2-} bzw. Schwefel aus $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aus) und mit BaCl_2 -Lösung versetzt. Es fallen weiße Niederschläge: BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

Die Niederschläge werden abzentrifugiert. Die Lösung wird erhitzt: ein weißer Niederschlag von BaSO_4 zeigt $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (zerfällt in der Wärme zu SO_4^{2-} und H_2O_2) an.

Aus essigsaurer Lösung fallen außerdem BaF_2 (weiß, schleimig), BaSO_3 (weiß, kristallin) und evtl. BaS_2O_3 (weiß; nur in der Kälte, bildet aber häufig eine übersättigte Lösung).

Aus neutraler Lösung fallen zusätzlich BaHPO_4 (weiß), BaCO_3 (weiß), und nur aus konz. Lösung: BaSiO_3 (weiß) und $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ (weiß).

Fällung mit AgNO_3

Es wird mit verd. Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat-Lösung versetzt:

weißer Niederschlag: Cl^- , IO_3^- , BrO_3^- (nur aus konz. Lösungen),

gelblicher Niederschlag: Br^-

gelber Niederschlag: I^-

wenn nicht genügend angesäuert wurde, auch Fällungen von Ag_2S (schwarz, aus S^{2-} bzw. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) und $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$ (weiß)

Diese Gruppenfällung kann auch als (Gruppen-)Trennungsgang benutzt werden:

I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	BrO ₃ ⁻	IO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
mit HNO ₃ ansäuern und mit AgNO ₃ -Lösung fällen (bei folgendem ClO ₄ ⁻ Nachweis mit H ₂ SO ₄ /Ag ₂ SO ₄)					
AgI ↓	AgBr ↓	AgCl ↓	(AgBrO ₃ ↓)	AgIO ₃ ↓)	ClO ₄ ⁻ BrO ₃ ⁻
Nd in der Kälte mit gesättigter (NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung digerieren					reduzieren;
AgI ↓	AgBr ↓	Cl ⁻	(BrO ₃ ⁻)	IO ₃ ⁻	Nw. als AgCl.
Ag ⁺ reduzieren mit Zn + H ₂ SO ₄		mit H ₂ SO ₄ ansäuern, mit H ₂ SO ₃ reduzieren			siehe unten *)
I ⁻	Br ⁻	AgCl ↓	(AgBr ↓)	AgI ↓	
+ wenig Cl ₂ -Wasser, ausschütteln		Nd mit gesättigter (NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung digerieren			
I ₂ violett	Br ⁻ farblos	Cl ⁻	(AgBr ↓)	AgI ↓	
+ Cl ₂ -Wasser ausschütteln		ansäuern	Ag ⁺ reduzieren mit Zn + H ₂ SO ₄		
IO ₃ ⁻ farblos	Br ₂ braun	AgCl ↓	(Br ⁻)	I ⁻	

*) In Lösung bleiben nach der Ag_2SO_4 -Fällung ein Teil des BrO_3^- und ClO_4^- . BrO_3^- wird mit Zink in H_2SO_4 zu Br^- reduziert (ClO_4^- wird dabei nicht reduziert) und mit nochmaliger Ag_2SO_4 Zugabe als AgBr ausgefällt und abzentrifugiert. Das Zentrifugat enthält neben anderen, nicht störenden Ionen ClO_4^- . Es wird mit einem Viertel des Volumens an konz. H_2SO_4 , festem TiOSO_4 und geraspelttem Zink versetzt und 20-30 min zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht violettes Ti^{3+} , das ClO_4^- zum Cl^- reduziert. Nach dem Abzentrifugieren oxidiert man überschüssiges Ti^{3+} durch Zutropfen von konz. HNO_3 bis die Lösung farblos wird und weist das Cl^- -Ion als AgCl nach.

Trennungsgang schwefelhaltiger Anionen:

S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Bei Anwesenheit von CO_3^{2-} mit HAc <u>schwach</u> ansäuern (gegen Neutralrot, pH=6,8) und durch Erwärmen CO_2 vertreiben; dann <u>schwach</u> ammoniakalisch (Neutralrot, pH =8,6) machen. Bei Anwesenheit von Sulfid $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ im Überschuß zugeben und erwärmen			
$\text{ZnS} \downarrow$ weiß ^{*1)}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
mit H_2SO_4 ansäuern und entstehendes H_2S mit PbAc_2 -Papier nachweisen	mit gesättigter $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzen und 10 min im Wasserbad erwärmen, dann weitere 10 min stehen lassen		
	$\text{SrSO}_3 \downarrow$ ^{*2)} weiß	$\text{SrSO}_4 \downarrow$ ^{*3)} weiß	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	Nd. waschen ^{*4)} und mit <u>wenig</u> verd. HCl ansäuern		mit HNO_3 <u>schwach</u> ansäuern, + AgNO_3 -Lösung
	SO_3^{2-} , $\text{SO}_2 \uparrow$	$\text{SrSO}_4 \downarrow$ ^{*3)} weiß	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow$ weiß ... $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ schwarz
	entfärbt KI_3 -Lösung dabei fällt $\text{SrSO}_4 \downarrow$ aus		

*1) Hier kann auch u.a. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (bzw. ZnNH_4PO_4), ZnSiO_3 und evtl. $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ fallen.

*2) SrSO_3 fällt nur langsam aus, daher 15-30 min stehen lassen.

*3) SrSO_4 (aus SO_4^{2-} oder $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ist in Wasser merklich löslich. Der Nd. kann daher ausbleiben bzw. sich in viel HCl auflösen!
 SO_4^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ werden nicht hier, sondern am besten mit BaCl_2 nachgewiesen.

*4) So oft waschen, bis das Waschwasser Iod-Stärke Lösung nicht mehr entfärbt !

Nachweis von NO_2^- und NO_3^- nebeneinander

Vor dem Nachweis von Nitrat muß Nitrit entfernt werden, da einerseits beim Ansäuern von Nitriten Nitrat gebildet wird: $3 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ und andererseits die Nitrat-Nachweise darauf beruhen, daß NO_3^- zum NO_2^- reduziert wird und als dieses nachgewiesen wird.

Die neutrale oder schwach alkalische Probelösung wird tropfenweise mit Amidoschwefelsäure versetzt, bis die Gasentwicklung (N_2) aufhört: $\text{NO}_2^- + (\text{NH}_2)\text{HSO}_3 = \text{HSO}_4^- + \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Die Reaktion wird nach einigen Minuten durch gelindes Erwärmen zum Abschluß gebracht.

Anschließend kann die Lösung auf Nitrat geprüft werden.

Informieren Sie sich vor Beginn Ihrer Arbeit über die R/S-Sätze für NaClO_4 , NaBrO_3 , NaIO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Einzelnachweise

Ion	Nachweis	Störung und deren Umgehung
BO_2^-	Ca. 0,5 ml Lösung werden zur Trockne eingedampft, mit 5 Tropfen konz. H_2SO_4 und 10 Tropfen Methanol versetzt und erhitzt. Hält man die Öffnung des Reagenzglases an die Brennerflamme, brennt der gebildete Borsäuremethylester mit grüner Flamme.	Wird der Versuch in einer Porzellanschale durchgeführt, können Kupfersalze ebenfalls eine grüne Flammenfärbung hervorrufen !
Br^-	Zu der mit Cyclohexan überschichteten H_2SO_4 - sauren Lösung wird Chlorwasser getropft. Die org. Phase färbt sich erst braun (Br_2), dann weingelb (BrCl).	I^- , Red.-Mittel: Chlorwasser im Überschuß zugeben
BrO_3^-	Reduktion mit Schwefliger Säure oder mit $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$, danach Nachweis als Br^-	Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- : vorher mit Ag^+ in saurer Lösung fällen
CO_3^{2-}	Die Ursubstanz wird angesäuert, die Gase in Barytwasser geleitet	SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: vorher mit H_2O_2 oder KMnO_4 oxidieren
Cl^-	Zur salpetersauren Lösung gibt man AgNO_3 , der Nd. wird mit gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung digeriert und mit HNO_3 wieder ausgefällt.	IO_3^- : mit Schwefliger Säure vorher reduzieren. Br^- , I^- lösen sich nicht in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung
ClO_4^-	Nachweis als KClO_4 . Die Löslichkeit wird durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol herabgesetzt.	Nachweis nicht sehr empfindlich
	Zur Probelösung setzt man soviel KMnO_4 , daß die Lösung rotviolett gefärbt ist. Nach Zugabe von gesättigter KCl -Lösung bilden sich in der Kälte rote Mischkristalle von $\text{KClO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$, die nach Reduktion des überschüssigen MnO_4^- mit NaNO_2 zu erkennen sind.	Reduktionsmittel: vorher mit H_2O_2 verkochen Nachweis nicht sehr empfindlich: die entsprechenden Rb-Salze sind etwas weniger löslich
F^-	Kriechprobe: In ein neues Reagenzglas gibt man konz. H_2SO_4 und die feste Probe. Beim Erhitzen bilden sich an der Innenwandung ölige Tropfen und Schlieren (infolge der Ätzwirkung des gebildeten HF)	
	Zur salzsauren Probelösung wird rote $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung getropft; sie entfärbt sich <u>sofort</u> weil sich farbloses $[\text{FeF}_6]^{3-}$ bildet.	BO_2^- , IO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: F^- als CaF_2 im Essigsäuren fällen
I^-	Zu der mit Cyclohexan überschichteten schwefelsauren Lösung, wird Chlorwasser getropft. Die organische Phase färbt sich violett (I_2).	Cl^- , Br^- , BrO_3^- , IO_3^- siehe AgNO_3 Trennungsgang
IO_3^-	Reduktion mit Schwefliger Säure oder mit $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$, danach Nachweis als I^-	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- : siehe AgNO_3 Trennungsgang
NO_2^-	Lunges Reagenz: einige Tropfen der Probelösung werden mit je 1 Tropfen konz. Essigsäure, Sulfanilsäure- und 1-Naphthylamin-Lösung versetzt. Rotfärbung zeigt NO_2^- an. Blindprobe notwendig!	I^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: ggf. mit Na_2CO_3 oder HAc neutralisieren, dann 1 Tropfen Na_2CO_3 -Lösung zufügen, mit Ag_2SO_4 fällen. SO_3^{2-} : neutralisieren, mit BaCl_2 fällen
	1 Tropfen der Probelösung wird mit je 1 Tropfen verd. H_2SO_4 und FeSO_4 -Lösung versetzt. Braunfärbung zeigt NO_2^- an.	I^- , SO_3^{2-}

Ion	Nachweis	Störung und deren Umgehung
NO_3^-	Ringprobe: ein FeSO_4 -Kristall wird mit einem Tropfen verd. H_2SO_4 , 2 Tropfen Probelösung und 3 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Um den Kristall bildet sich eine braun-violette Zone von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$	NO_2^- : mit $(\text{NH}_2)\text{HSO}_3$ entfernen Br^- , I^- : mit Ag_2SO_4 fällen BrO_3^- , IO_3^- , SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- : Langes Reagenz
	Langes Reagenz: einige Tropfen Probelösung werden mit konz. HAc angesäuert und mit je 2-3 Tropfen Sulfanilsäure- und 1-Naphthylamin-Lösung und einer Zinkgranalie versetzt. Eine Rotfärbung zeigt NO_3^- an.	NO_2^- : mit $(\text{NH}_2)\text{HSO}_3$ entfernen
	Nachweis in einer Porzellanschale mit Natronlauge und Zn-Staub mit Indikatorpapier als NH_3 .	NH_4^+ : mit NaOH entfernen NO_2^- : mit $(\text{NH}_2)\text{HSO}_3$ entfernen
PO_4^{3-}	Die Probelösung wird mit dem gleichen Volumen konz. HCl und dann mit ZrOCl_2 -Lösung versetzt und erhitzt: es bildet sich langsam ein flockiger Nd. von $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$.	viel SO_4^{2-} , F^- führen zu einer verzögerten Fällung
	Mikroskop. Nachw. als MgNH_4PO_4 durch Zugabe von einigen Körnchen NH_4Cl und MgCl_2 zu einigen Tropfen der ammoniakalischen Probelösung.	
	Zu einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ gibt man soviel konz. HNO_3 , bis sich der weiße Nd. (H_2MoO_4) wieder löst und tropft dazu die Probelösung: Gelbfärbung bzw. gelber Nd. von $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	SiO_3^{2-} : mit HCl abrauchen, Filtrat prüfen Br^- , I^- : vorher mit AgNO_3 fällen S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: mit konz. HNO_3 oxidieren
S^{2-}	Die Probelösung wird mit HCl angesäuert und erwärmt. Braunfärbung (PbS) von feuchtem Bleiacetat-Papier	
SO_3^{2-}	3 Tropfen Probelösung mit HCl eben ansäuern und tropfenweise Iod-Lösung und 3 Tropfen Stärke-Lösung zusetzen. Entfärbung der blauen Lösung zeigt SO_3^{2-} an.	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: Sulfid mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung fällen (fällt sehr langsam!) und den Nd. (SrSO_3) prüfen
SO_4^{2-}	Nachweis mit BaCl_2 in stark saurer Lösung als BaSO_4 . Nur wenn SiO_3^{2-} vorliegt: 3 Tropfen salpetersaure Probelösung werden mit je 3 Tropfen KMnO_4 - und BaCl_2 -Lösung versetzt. Ein hellrotvioletter Nd. ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$) zeigt SO_4^{2-} an.	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bildet in der Wärme SO_4^{2-} : nicht erwärmen. IO_3^- : ggf. vorher mit Zn reduzieren; $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ löst sich in heißer verd. HCl
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Probelösung zu AgNO_3 -Lösung tropfen: es fällt ein Nd., dessen Farbe sich beim Erwärmen von weiß ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$) über gelb, braun, nach schwarz (Ag_2S) ändert	S^{2-} : mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung vorher ausfällen
	Mit HCl ansäuern: $\text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$	SO_3^{2-} : mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ausfällen
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Erhitzen in essigsaurer Lösung (Zerfall in SO_4^{2-} und H_2O_2), Nachweis mit BaCl_2 und KI als BaSO_4 und I_2	SO_4^{2-} : vor Erhitzen mit BaCl_2 in der Kälte fällen
SiO_3^{2-}	Die sodahaltige Lösung wird mit HCl angesäuert und aufgeköcht, dann mit NH_4NO_3 versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht: Kieselsäure scheidet sich in durchsichtigen Flocken ab	
	Die sodahaltige Lösung wird mit HNO_3 stark angesäuert und mit viel Ammoniummolybdatlösung versetzt. Es entsteht hellgelbes lösliches (Unterschied zur P-Verbindung!) $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	PO_4^{3-} gibt einen gelben Nd. S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: mit konz. HNO_3 oxidieren

Vollanalysen

Die folgenden Anionen stören den Kationentrennungsgang und müssen deshalb vorher nachgewiesen und ggf. entfernt werden:

- PO_4^{3-} : fällt die Erdalkaliphosphate, die so in die Urotropin/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe gelangen. Es wird (nach vorheriger Prüfung auf Fe^{3+} bzw. Zr^{4+}) durch Zugabe von FeCl_3 oder ZrOCl_2 im Urotropin-Trennungsgang als FePO_4 bzw. $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ gefällt.
- BO_2^- : fällt die Erdalkaliborate vorzeitig in der Urotropin-Gruppe. Borat wird als Borsäuremethylester (siehe Nachweisreaktion) abdestilliert.
- F^- : auch hier fallen die Erdalkalifluoride vorzeitig aus, außerdem kommt es zur Komplexbildung (Fe^{3+} , Al^{3+}). F^- wird durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 entfernt.

Nachweise der zusätzlichen Kationen

Wolfram:

W(VI)-Verbindungen (Wolframate WO_4^{2-}) werden bei Zugabe von Säuren als weiße Wolframsäure H_2WO_4 gefällt (beim Erhitzen entsteht gelbes WO_3). Da Wolframsäure leicht kolloide Lösungen gibt, muß sie mit HNO_3 gewaschen werden. WO_3 löst sich in NaOH zu WO_4^{2-} wieder auf.

Wolframate fallen in der HCl -Gruppe als H_2WO_4 aus. Da die Fällung nicht quantitativ ist, fällt W(VI) nochmals in der Urotropin-Gruppe als $[\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3]$ aus. Eine quantitative Abscheidung als WO_3 ist nur durch Abrauchen mit konz. HNO_3 oder konz. H_2SO_4 zu erreichen.

Vorprobe: Phosphorsalzperle.

Nachweise: mit Reduktionsmitteln als Wolframblau:

Etwas festes WO_3 und Zinnfolie werden mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt. Es entsteht eine dunkelblaue Lösung. MoO_3 gibt einen schwarzen Niederschlag und V_2O_5 eine grüne Lösung (V^{3+})

1 Tropfen Wolframat-Lösung und 1 Tropfen verd. Salzsäure (1:1) werden auf Filterpapier getupft und der feuchte Fleck mit KSCN - und SnCl_2 -Lösung behandelt. Eine Blaufärbung zeigt W an. Vanadium gibt allmählich ebenfalls eine blaue Färbung, die sich aber im Gegensatz zu Wolfram auch bei der Reduktion mit Weinsäure bildet. Molybdän führt zu einer Rotfärbung.

Molybdän:

Mo(VI)-Verbindungen (Molybdate, MoO_4^{2-}) werden bei Zugabe von Säuren als weiße Molybdänsäure H_2MoO_4 gefällt (beim Erhitzen entsteht MoO_3), die im Überschuß an Säure als MoO_2^{2+} wieder in Lösung geht. H_2MoO_4 und MoO_3 lösen sich in Laugen zu den Molybdaten.

Molybdänverbindungen werden in der H_2S -Gruppe als MoS_3 gefällt. Es fällt nur langsam aus; ein Teil bleibt kolloid gelöst und wird somit durch die folgenden Trennungsgänge verschleppt. MoS_3 löst sich in LiOH/KNO_3 (es gehört daher zur Sb/Sn-Gruppe im Trennungsgang) und in Königswasser. Molybdän sollte vorher durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure bis fast zur Trockne entfernt werden.

Vorproben: Flammenfärbung, Phosphorsalzperle.

Nachweise als Molybdänblau oder rotes Peroxomolybdat:

Molybdatlösung oder festes MoO_3 werden mit konz. H_2SO_4 fast bis zur Trockne abgeraucht. Nach Erkalten tritt eine intensive Blaufärbung ($\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$, Molybdänblau) auf.

Eine zur Trockne eingedampfte Ammoniummolybdatlösung oder festes MoO_3 werden mit einigen Tropfen konz. Ammoniaklösung angefeuchtet und mit einigen Tropfen 3%iger H_2O_2 versetzt. Es erscheint eine karminrote bis rosagelbe Färbung $\{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_6\}$. Beim Ansäuern schlägt die Farbe nach gelb um. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe.

Vanadium:

Das orangerote V_2O_5 löst sich in Alkalilaugen zu farblosem Vanadat VO_4^{3-} bzw. VO_3^- und in konz. Säuren als orangerotes bis gelbes VO_2^+ . Vanadate werden in der H_2S -Gruppe zu hellblauem, löslichem VO^{2+} reduziert (dabei fällt Schwefel aus) und fallen im Analysengang in der Urotropin-Gruppe als rotbraunes $FeVO_4$.

Vorprobe: Phosphorsalzperle.

Nachweis als Peroxovanadium (V) oder als grünes V^{3+} (siehe Wolfram):

Die kalte salpetersaure Lösung wird bei Anwesenheit von Cr mit 1 ml Ether überschichtet und mit wenigen Tropfen H_2O_2 versetzt und geschüttelt. Die wäßrige Phase wird durch $V(O_2)^{3+}$ rötlich-braun gefärbt, die etherische Phase, bei Anwesenheit von Cr, durch $CrO(O_2)_2$ blau. Bei weiterem Zusatz von H_2O_2 verblaßt die Farbe der wäßrigen Phase durch Bildung von schwach gelbem $H_3[VO_2(O_2)_2]$. Ti und Mo geben unter diesen Bedingungen gelb-orangefarbene bzw. gelbe Peroxo-Verbindungen.

Titan:

Titan(IV)-Verbindungen liegen in Lösung als Hydroxokationen (z.B. $[Ti(OH)_2]^{2+}$) und in fester Form als TiO^{2+} vor. Sie hydrolysieren schon ab $pH=1,5$ zu weißem $TiO_2 \cdot 2H_2O$. Dieses (α - TiO_2) löst sich (frisch gefällt) in Mineralsäuren. Bei Erhitzen tritt schnell Alterung ein zu in Säuren und Laugen unlöslichem β - TiO_2 , das in Lösung gebracht werden kann, indem man es mit der 5-fachen Menge $KHSO_4$ schmilzt und die Schmelze in verd. H_2SO_4 als $TiOSO_4$ löst.

Titan(IV)-Salze werden in der Urotropin-Gruppe als $TiO_2 \cdot 2H_2O$ gefällt.

Nachweis als Peroxotitan (TiO_2^{2+}) in schwefelsaurer Lösung (siehe Vanadium) oder als Ti(III): die salzsaure Titan(IV)-Lösung wird mit Zn versetzt. Es erfolgt Reduktion zu rotvioletterm Ti^{3+} .

Zirkon:

Zirkon(IV)-Verbindungen liegen in Lösung als Hydroxokationen (z.B. $[Zr(OH)_2]^{2+}$) und in fester Form als ZrO^{2+} vor. Sie hydrolysieren ähnlich wie die Titan-Salze.

Zirkon(IV)-Verbindungen werden in der Urotropin-Gruppe als $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ gefällt.

Nachweis als Zirkonphosphat: die salzsaure (1 mol/l Zirkonsalz-Lösung wird mit H_2O_2 und Na_2HPO_4 oder Phosphorsäure versetzt. Es fällt $Zr_3(PO_4)_4$ als weißer flockiger Niederschlag, der sich auch in konz. HCl nur langsam löst.

Lanthan, Cer:

La(III)- und Cer(III)-Verbindungen werden in der Urotropin-Gruppe als Hydroxide gefällt. Zur vollständigen Fällung muß das Zentrifugat der Urotropin-Fällung noch mit konz. Ammoniak versetzt und aufgekocht werden.

Nachweis als Cerperoxidhydrat bzw. Lanthanacetat-Iod-Einschlußverbindung:

2 Tropfen der salpetersauren Lösung werden in der Porzellanschale mit 5 Tropfen H_2O_2 und 4 Tropfen NH_3 versetzt und schwach erwärmt. Bei Gegenwart von Cer bildet sich gelbes bis rotbraunes Cerperoxidhydrat „ $Ce(O_2)OH$ “, das bei längerem Erwärmen in gelbes $Ce(OH)_4$ übergeht. Störendes $Fe(OH)_3$ wird mit Seignettesalz maskiert. Ein weißer Niederschlag besteht aus $La(OH)_3$. Er wird in verd. HNO_3 gelöst. 5 Tropfen der Lösung werden mit 3 Tropfen verd. HAc und 1 Tropfen KI_3 -Lösung versetzt. Dann wird tropfenweise verd. NH_3 -Lösung bis zum Auftreten einer Blaufärbung zugegeben.

Lithium, Rubidium, Cäsium:

Spektroskopischer Nachweis.

Erweiterte Urotropin-Gruppe

PO_4^{3-}	WO_4^{2-}	Al^{3+}	VO_3^-	Cr^{3+}	$\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	$\text{ZrO}^{2+}, \text{TiO}^{2+}$	Fe^{3+}
CrO_4^{2-} und MnO_4^- reduzieren, Fe^{2+} oxidieren, auf Fe^{3+} prüfen, bei Anwesenheit von PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , VO_3^- evtl. noch mit FeCl_3 versetzen und mit Urotropin fällen. Bei Anwesenheit von La^{3+} , Ce^{3+} zur vollständigen Fällung Zentrifugat der Urotropin-Fällung mit konz. Ammoniak versetzen und aufkochen.							
$\text{FePO}_4 \downarrow$ weißlich	$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3 \downarrow$ rotbraun	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ weiß	$\text{FeVO}_4 \downarrow$ rotbraun	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ grün	$\text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$ weiß $\text{Ce}(\text{OH})_3 \downarrow$ weiß	$\text{ZrO}_2 \downarrow$ weiß $\text{TiO}_2 \downarrow$ weiß	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ braun
Nd. mit wenig konz. HCl lösen. Nur wenn mit FeCl_3 versetzt wurde: mit gleichem Volumen verd. HCl verdünnen, Ether zugeben und schütteln (Vorsicht: Überdruck!), Etherphase, die $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ enthält, abtrennen. Die wäßrige Lösung enthält:							
PO_4^{3-}	WO_4^{2-}	Al^{3+}	VO_3^-	Cr^{3+}	$\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	$\text{ZrO}^{2+}, \text{TiO}^{2+}$	Fe^{3+}
Lösung eindampfen, mit Na_2CO_3 nahezu neutralisieren (gebildeten Nd. mit einem Tropfen HCl lösen), "alkalischen Sturz" durchführen							
PO_4^{3-} farblos	WO_4^{2-} farblos	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ farblos	VO_3^- farblos	CrO_4^{2-} gelb	$\text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$ weiß $\text{Ce}(\text{OH})_3 \downarrow$ weiß	$\text{ZrO}_2 \downarrow$ weiß $\text{TiO}_2 \downarrow$ weiß	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ braun
mit HCl ansäuern, CrO_4^{2-} mit Schwefliger Säure reduzieren, VO_3^- durch Zugabe von festem Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) reduzieren, NaOH zugeben und aufkochen.					Nd. in (bei Zr, Ti: heißer konz.) HCl lösen, ggf. mit NaOH auf pH=0,5 bringen, mit Oxalsäure unter Erwärmen fällen		
PO_4^{3-} farblos	WO_4^{2-} farblos	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ farblos	$\text{V}(\text{OH})_3 \downarrow$ braun	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ grün	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \downarrow$ weiß $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \downarrow$ weiß	$\text{ZrO}^{2+}, \text{TiO}^{2+}$	Fe^{3+} bzw. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ grün
BaCl ₂ -Lösung zutropfen			in HCl + HNO ₃ lösen, einengen, mit HCl aufnehmen		in verd. HNO ₃ lösen, + 30%ig H ₂ O ₂ + NH ₃		mit H ₂ O ₂ eindampfen, in 2 Teile teilen: 1) + H ₃ PO ₄ + H ₂ O ₂ 2) + KSCN
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$	$\text{BaWO}_4 \downarrow$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	VO_3^- farblos	Cr^{3+} grün	$\text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$ weiß $\text{Ce}(\text{O}_2)\text{OH} \downarrow$ gelb	$[\text{Ti}(\text{O}_2)]^{2+}$ orange $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 \downarrow$ weiß	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ rot
in HNO ₃ lösen, Nachw. nebeneinander			mit NaOH heiß fällen				
			VO_3^- farblos	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ grün			
			mit HCl ansäuern, eindampfen, Nw. mit H ₂ O ₂				

Löslichkeit von Salzen, Hydroxiden und Oxiden

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	CrO ₄ ²⁻	OH ⁻	O ²⁻	Komplexe:
NH ₄ ⁺	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
K ⁺	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
Na ⁺	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
Ba ²⁺	3b	1	1	1	5d	1	4a	3a	2a	5b	2a	2a	-
Sr ²⁺	4b	1	1	1	4d	1	4a	5a	1	3a	3a	3a	-
Ca ²⁺	4b	1	1	1	3d	1	4a	4a	3a	3a	3a	3a	-
Mg ²⁺	4b	1	1	1	1	1	4a	4a	3a	1	5a	5a	-
Fe ²⁺	3	1	-	1	1	1	4b	4a	5a	*R	4b	5b	
Fe ³⁺	4e	1e	1e	*R	1e	1e	*H	5b	*R	1	5b	5b	[FeF ₆] ³⁻ [FeCl ₆] ³⁻
Cr ³⁺	4b	1e	1e	1e	1e	1e	*H	5b	*H	-	5b	5b,d	[Cr(OH) ₄] ⁻
Al ³⁺	3e	1e	1e	1e	1e	1e	*H	5b	*H	1	5b	5d	[Al(OH) ₄] ⁻ [AlF ₆] ³⁻
Ni ²⁺	2b	1	1	1	1	1	4a	5a	5b,c	4b	5b	5a	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
Co ²⁺	2b	1	1	1	1	1	5a	4a	5b,c	4b	5b	5b	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺
Zn ²⁺	2b	1	1	1	1	1	4a	5a	5b	3b	5a	5b	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ [Zn(OH) ₄] ²⁻
Mn ²⁺	3b	1	1	1	1	1	4a	4a	5a	-	5a	5b	
Cu ²⁺	4b	1	1	*R	1	1	4a	5a	5c	2b	5a	5b	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
Bi ³⁺	1e	1e	1e	4b	1e	1e	5b	5b	5c	4b	5b	5b	[BiI ₄] ⁻
Sn ²⁺	1	1e	1e	3b	1e	-	*H	-	5b	-	5b	5b	[Sn(OH) ₄] ²⁻
Sb ³⁺	1	1e	1e	3b	1e	1e	*H	-	5b	-	4b	5b	[Sb(OH) ₄] ⁻ [SbCl ₆] ³⁻
Hg ²⁺	2b	2	3c	5c	2d	1e	5b	5b	5c	3b	*O	5c	[HgI ₄] ²⁻
Hg ₂ ²⁺	2b	5c	5c	5c	4c	1e	4b	5b	*R	3b	*R	-	
Ag ⁺	1	5d	5d	5d	3b	1	4a	5b	5c	4b	*O	4b	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ [AgCl ₂] ⁻
Pb ²⁺	4b	2b	3b	4a	4d	1e	5a	5b	5c	5b	4a	5b	[Pb(OH) ₄] ²⁻ [PbCl ₄] ²⁻ [PbI ₄] ²⁻

Bei Raumtemperatur ist der Stoff in Wasser:

- 1 leicht löslich (>5 g / 100 ml)
- 2 mäßig löslich (1..5 g / 100 ml)
- 3 schlecht löslich (0,1..1 g / 100 ml)
- 4 schwer löslich (0,001..0,1 g / 100 ml)
- 5 unlöslich (<0,001 g / 100 ml)

Löslichkeit in Säuren

- a löslich in Essigsäure
- b löslich in Mineralsäuren
- c löslich in oxidierenden Säuren
- d unlöslich in Säuren
- e löslich in Wasser bei Säurezusatz zur Verhinderung der Hydrolyse

* Es entsteht nicht das erwartete Produkt, weil folgende Reaktionen eintreten:

- R Redoxreaktion
H es entsteht das Hydroxid
O es entsteht das Oxid