

# INHALTSÜBERSICHT

Analyse fester Proben	2
Aussehen der Probe	2
Flammenfärbung	2
Erhitzen im Glühröhrchen	4
Einwirkung von verd. Schwefelsäure	4
Einwirkung von konz. Schwefelsäure	5
Einwirkung von Alkalien	5
Schmelzperlenreaktionen	6
Weitere Vorproben	7
Auflösen der Proben	7
Nachweis der Anionen, Sodaauszug	8
Chemische Aufschlüsse	9
Soda-Pottasche-Aufschluss	9
Freiberger Aufschluss	10
Oxidierender Aufschluss	10
Saurer Aufschluss mit Kaliumpyrosulfat	11
Anmerkungen zu den Gefäßen beim Aufschluss	11
Störende Anionen und deren Entfernung	12
Nitrat	12
Borat	12
Fluorid	13
Silikat	13
Organische Säuren	13
Phosphat	13
Kationentrenngang	14
Gruppeneinteilung	14
Allgemeine Hinweise	15
Gruppenfällung und Auftrennung 1. Gruppe	16
Gruppenfällung und Auftrennung 2. Gruppe	17
Gruppenfällung und Auftrennung 3. Gruppe	18
Das Fällungsreagenz Thioacetamid	18
Auftrennung der Gruppe	20
Gruppenfällung und Auftrennung 4. Gruppe	21
Gruppenfällung und Auftrennung 5. Gruppe	22
Nachweise der 6. Gruppe	23

# ANALYSE FESTER PROBEN

Beim Vorliegen einer festen Probe sollte man eine sinnvolle Reihenfolge an Vorprüfungen und Löseversuchen einhalten, um alle Möglichkeiten zu berücksichtigen, aber unnötige Analysenarbeit zu vermeiden. Man geht etwa nach folgendem Schema vor:

## 1. Aussehen der Probe:

Man notiert insbesondere die Farbe und die Homogenität; bei nicht homogenen Proben versucht man Anzahl und Aussehen von Mischungsbestandteilen zu erkennen. (Es ist aber meist nicht günstig eine mechanische Trennung durch herausklauben größerer Kristalle zu versuchen, um diese getrennt zu analysieren!)

## 2. Flammenfärbung:

Viele Kationen geben eine charakteristische Flammenfärbung, wenn man sie mit dem Platindraht oder dem Magnesiastäbchen in die nichtleuchtende Flamme des Gasbrenners bringt.

Damit es zu einer brauchbaren Färbung der Flamme kommt, müssen die Metallatome in den Gasraum übergehen, also praktisch verdampfen. Die intensivste Flammenfärbung ergibt sich daher wenn man möglichst flüchtige Verbindungen des Kations für diese Prüfung einsetzt. Die höchste Flüchtigkeit bei allen Kationen besitzen jeweils mit großem Abstand die Chloride (Halogenide). Deutlich geringer ist die Flüchtigkeit bei Nitraten und Acetaten (weil sich diese teilweise auch zu den Oxiden zersetzen). Oxide, Hydroxide, Sulfate und Phosphate zeigen bei Flammentemperatur nur sehr geringe Flüchtigkeit und sind daher für diese Prüfung kaum geeignet. Es ist daher üblich, jede Probe vor Prüfung der Flammenfärbung mit konz. HCl zu versetzen, damit wenigstens ein kleiner Anteil der Kationen als Chlorid vorliegt.

### Ausführung:

Eine kleine Spatelspitze der gut homogenisierten festen Probe oder einige Tropfen der Probenlösung werden auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen konz. HCl vermischt. In diese Mischung taucht man das Ende des Platindrahtes oder eines Magnesiastäbchens und bringt dieses anschließend in den äußeren Kegel einer rauschenden Gasbrennerflamme (ca. in halber Höhe der Flamme). Beobachtet wird die Farbe der Flamme (und evtl. die Dauer).

### Anmerkungen:

- Der Platindraht muss vor dem Versuch völlig frei sein von Kationen die eine Flammenfärbung verursachen. Man taucht ihn daher in konz. HCl und prüft ob die Flamme farblos bleibt. Ist dies nicht der Fall, so wird so lange abwechselnd in die HCl eingetaucht und danach kurz geglüht, bis keine Flammenfärbung mehr zu sehen ist. Vor dem Eintauchen in die HCl sollte der Draht so weit abgekühlt werden, dass kein Zischen mehr zu bemerken ist. Beachtet man das nicht, so wird der Draht bald spröde und brüchig. (Ein Dauerglühen ohne HCl bringt nur einen geringen Reinigungseffekt!) Wird der Platindraht oft benötigt, wird er meist in einem Reagenzglas in konz. HCl eingetaucht aufbewahrt.

- Sehr hartnäckige Verunreinigungen auf dem Platindraht entfernt man, indem man praktisch einen kleinen Aufschluss durchführt. Der heiße Platindraht wird dazu in festes Kaliumhydrogensulfat ("saurer Aufschluss") oder in Borax eingetaucht. Aus den anhaftenden Salzresten schmilzt man eine kleine Perle und lässt diese in glühendem Zustand kurz einwirken. Die Schmelzperle wird dann vorsichtig abgeschüttelt und die Salzreste am Draht durch Einhängen in verd. HCl weggelöst. Dann erfolgt die endgültige Reinigung (konz. HCl / glühen) wie oben.
- Obwohl Platin den Ruf genießt, chemisch besonders unangreifbar zu sein, kann es durch falsche Behandlung sehr schnell unbrauchbar werden. Die Eigenschaft des Platins, mit zahlreichen Schwermetallen bei Glühtemperatur Legierungen zu bilden, führt oft zu einer schnellen Zerstörung. Besonders die Metalle Ag, Pb, Sb, Sn, Cu, Fe, Co, Ni und Si bilden mit Platin sehr schnell solche Legierungen. Diese besitzen meist einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt als das Platin, so dass der Draht bei stärkerem Glühen wegschmilzt. In kaltem Zustand sind sie meist sehr spröde, so dass der Draht bald abbricht. In allen Fällen, wenn diese Metalle in der Probe enthalten sein könnten (und durch Reduktion in der Flamme freigesetzt werden) sollte man statt des Platindrahtes ein Magnesiastäbchen verwenden. (Achtung bei gefärbten Proben!)

Auch Kohlenstoff bildet mit Platin eine sehr spröde Legierung. Der Draht darf daher nicht in der leuchtenden Flamme des Gasbrenners oder im inneren Kegel der rauschenden Flamme geglüht werden. Der sich dort abscheidende Ruß zerstört den Draht sehr schnell.

- Die von den Kationen erzeugten Flammenfärbungen sind sehr unterschiedlich, was Intensität und Dauer betrifft. Besonders Natrium überdeckt mit seiner intensiven und lang anhaltenden gelben Flammenfärbung die Färbung vieler nicht so stark leuchtender Kationen. Die blaugraue Flammenfärbung des Kaliums ist neben Natrium meist überhaupt nicht zu sehen. Man hilft sich, indem man die Flamme durch ein selektives dunkelblau gefärbtes Filterglas ("Kobaltglas") betrachtet, welches das "Natriumlicht" fast vollständig absorbiert, die Flammenfärbung des Kaliums aber weitgehend durchlässt.
- Zur sicheren Identifizierung verschiedener Kationen (auch wenn sie gemischt sind) verwendet man ein sogenanntes Spektroskop. Dieses optische Gerät trennt weißes Licht in seine Spektralfarben auf (ähnlich dem Regenbogen). Das Licht das eine durch Metaldampf gefärbte Flamme aussendet, besteht je nach Metall aus einer kleinen oder auch größeren Anzahl von Spektrallinien. Für jedes Metall ergibt sich daher ein ganz charakteristisches Muster an gefärbten Linien, so dass man auch mehrere Metalle nebeneinander erkennen kann.

### Beispiele:

Natrium: gelbe Doppellinie bei 589,3 nm

Kalium: rote Linien bei 769,9 nm und 766,5 nm; violette Linie bei 404,4 nm

Calcium: rote Linie bei 622,0 nm; grüne Linie bei 553,3 nm; rote Linie bei 646,6 nm

Barium: rote Linie bei 654,0 nm; zwei grüne Linien bei 524,2 nm und bei 513,9 nm

### 3. Erhitzen im Glühröhrchen:

Dazu werden ca. 100 mg der fein gepulverten Probe in einem trockenen Glasröhrchen erhitzt, indem man dieses fast horizontal in die Flamme hält.

ACHTUNG: Bei völlig unbekanntem Proben mache man einen Vorversuch auf explosive Stoffe!

Man beobachtet:

#### a) was entsteht:

weißes Sublimat an den kälteren Stellen des Rohres:

Ammonsalze, Arsenoxid

Ioddämpfe + dunkles Sublimat:

Iod oder Iodide in der Probe

rotbraunes Gas:

Brom aus Bromiden + Oxidationsmittel

NO<sub>2</sub> aus Nitrit oder Schwermetallnitrat

Wassertröpfchen an kälteren Stellen des Rohres:

Kristallwasser, feuchte Probe, organische Substanz;

man prüft wenn möglich den pH-Wert

Chlordämpfe:

aus Chloriden + Oxidationsmittel

Schwefeldämpfe, Schwefeldioxid:

aus schwefelhaltigen Verbindungen

#### b) Farbänderungen:

Verfärbung nach schwarz:

organ. Substanzen (brenzlicher Geruch)

Salz eines Metalls, dessen Oxid schwarz ist wie z.B. Cu, Fe, Co, Ni usw.

Verfärbung nach gelb – orange – dunkelrot – rotbraun:

deutet auf Blei- oder Quecksilberverbindungen hin

### 4. Einwirkung von verd. Schwefelsäure:

100–200 mg Probe werden mit 1–2 mL verd. Schwefelsäure versetzt; wenn keine oder nur schwache Reaktion erkennbar, wird auch noch erwärmt.

Man beobachtet und prüft die entwickelten Gase:

Aufbrausen, farb- und geruchloses Gas:

Kohlendioxid aus Carbonaten? → in Barytwasser einleiten

Schwefelwasserstoffgeruch:

feuchtes Bleiacetatpapier dunkel → Sulfide der 3. – 5. Gruppe

Schwefeldioxidgeruch: aus Sulfit, Thiosulfat, Dithionit

Chlorgeruch: aus Hypochlorit oder Chloriden + Oxidationsmittel

braune Dämpfe:

→ Brom aus Bromiden + Oxidationsmittel oder Stickstoffdioxid aus Nitriten

Wasserstoffgas:

geruchlos, lässt sich evtl. entzünden → unedle Metalle

Blausäuregas: **VORSICHT!** riecht muffig, schwach nach bitteren Mandeln

→ aus Cyaniden oder aus Cyanokomplexen (z.B. Cyanoferraten)

Besteht die Möglichkeit, dass solche Verbindungen in der Probe enthalten sind, so ist der Versuch unter dem Abzug auszuführen!

## 5. Einwirkung von konz. Schwefelsäure:

100–200 mg Probe werden mit 1–2 mL konz. Schwefelsäure versetzt.

Fast alle Reaktionen, die bei der Behandlung mit verd. Schwefelsäure auftreten, erfolgen nun wesentlich heftiger. Beobachtet man bereits mit verd. Schwefelsäure eine stärkere Reaktion, so setzt man die konz. Säure gleich dieser Probe zu.

Wenn keine oder nur schwache Reaktion auftritt, wird evtl. vorsichtig erwärmt.

### Zusätzliche mögliche Reaktionen sind:

Kohlendioxidentwicklung: aus Oxalaten (daneben entsteht brennbares CO-Gas!)

Schwefeldioxidentwicklung: bei Anwesenheit von Metallen;  
reduzierenden und organischen Substanzen; Rhodanid

HCl, HBr + Bromdämpfe: aus Chloriden bzw. Bromiden

Ioddämpfe: aus Iodiden

Chlordioxid: aus Chloraten

Fluorwasserstoff: aus Fluoriden

braune Dämpfe: Stickstoffoxide aus Nitraten (evtl. aus Rhodaniden)

rotbraune Dämpfe: aus Chromat + Chlorid gebildetes  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$

Manganheptoxid: violette Flüssigkeit, beim Erwärmen violette Dämpfe welche explodieren (reagieren mit jeder organischen Substanz unter Entzündung) aus Permanganaten

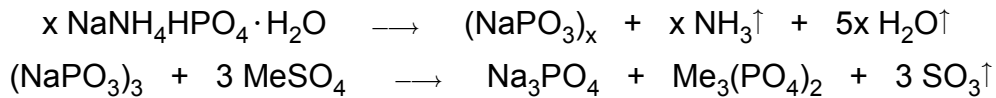
## 6. Einwirkung von Alkalien:

Vorsichtiges Erwärmen mit verd. oder halbkonz. Natronlauge führt zur Freisetzung von Ammoniakgas wenn Ammonsalze anwesend sind.

Die Zugabe von etwas Devarda-Legierung (bzw. Zn + Al) führt beim Erwärmen durch Reduktion zur Entwicklung von Ammoniak aus Nitrit oder Nitrat.

## 7. Schmelzperlenreaktion:

Schmilzt man sogenanntes Phosphorsalz (=  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), so bildet sich unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser sogenanntes Meta(Poly)phosphat  $(\text{NaPO}_3)_x$  mit  $x = 3 \dots \infty$ . Metaphosphat besitzt die Fähigkeit, bei Schmelztemperatur zahlreiche Metalloxide aufzulösen und eventuell die Anionen der Metallsalze zu zersetzen bzw. auszutreiben.



Ähnlich verhält sich Borax (=  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Er geht beim Schmelzen unter Wasserabspaltung in Natriummetaborat über und löst Metalloxide und Metallsalze unter Abspaltung des Säurerestes auf.



Schmilzt man Phosphorsalz oder Borax und bringt geringe Spuren eines löslichen oder auch unlöslichen Schwermetallsalzes oder -oxids dazu, so können sich sehr charakteristisch gefärbte Schmelzen ergeben.

### Ausführung:

Man erhitzt die Spitze eines Magnesiastäbchens und taucht sie noch heiß in Phosphorsalz oder Borax (auf einem kleinen Uhrglas!). Die dabei hängenbleibende Salzmenge schmilzt man in der Gasflamme zu einer kleinen, durchsichtigen Schmelzperle, indem man das Stäbchen schräg nach unten zeigend in der Flamme um seine Längsachse ständig dreht.

Die glasklare Perle wird dann erkalten gelassen, etwas angefeuchtet und damit die fein gepulverte Probensubstanz berührt. (Achtung! man darf dabei nur ganz wenig Substanz aufnehmen!) Nun wird wie oben unter dauerndem Drehen einige Zeit geschmolzen, bis wieder eine klare Perle entsteht. Ist die Perle nicht oder nur ganz wenig gefärbt, wird die Probenaufnahme wiederholt.

Gearbeitet wird anfangs im obersten Viertel der (nichtleuchtenden) heißen **Oxidationsflamme** des Gasbrenners, um den Schmelz- und Löseprozess rasch zu vollenden. Auch die erste Beurteilung der entstandenen Farbe erfolgt im fast glühenden und im erkaltetem Zustand nach dem Glühen in der Oxidationsflamme.

Manche Metalle lassen sich durch ein längeres Glühen in der luftarmen (leuchtenden) Gasflamme zu niedrigeren Oxidationsstufen reduzieren, wodurch die Perle eine andere Farbe zeigt.

Man schmilzt dazu die Perle längere Zeit in der leuchtenden Gasflamme, wobei man dauernd dreht, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Anschließend lässt man knapp an der Mündung des Brennerrohres abkühlen und zieht dann die Perle rasch aus der Flamme. Auch beim Arbeiten mit der **Reduktionsflamme** wird die Perlenfarbe noch heiß und nach dem Erkalten beurteilt.

### Anmerkungen:

Die Ausführung der Perlenreaktion kann auch in der Öse eines Platindrahtes erfolgen. Die Farbe der Perle wird dann gegen einen weißen Hintergrund beurteilt. Zur Reinigung wird die geschmolzene Perle vorsichtig abgeschüttelt und die letzte Salzspur in Wasser gelöst.

Sollte bei der Herstellung der Perle eine zu große Probenmenge erwischt worden sein, so wird die Farbe eventuell zu dunkel und schwer zu beurteilen. In solchen Fällen versucht man den Metallgehalt in der Perle zu verdünnen, indem man einen Teil der zu dunklen Perle vorsichtig abschüttelt, neues Salz aufnimmt und erneut klar schmilzt.

**Vorteile der Methode:**

auch für unlösliche Verbindungen anwendbar, für welche sonst ein Aufschluss nötig wäre  
 sehr wenig Probe und wenig Zeit nötig  
 ungefärbte Kationen und organische Probenanteile stören nicht

**Nachteile der Methode:**

funktioniert nicht bei Mischungen gefärbter Kationen

**Auswertung:**

	Oxidationsflamme		Reduktionsflamme	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Kupfer	grün – gelb	hell grünblau	farblos	rotbraun
Eisen	rotbraun – gelb	blässgelb	schwach hellgrün	
Chrom	smaragdgrün		smaragdgrün	
Mangan	amethystfarben (braunviolett)		fast farblos	
Kobalt	tiefblau		tiefblau	
Nickel	gelb – rubin	braungrau	grau	
Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Sn, Zn	farblos		grau	

**8. Weitere Vorproben:**

Direkte Prüfungen auf Silikat oder Fluorid (Tetrafluoridprobe), Zinn (Lumineszenzprobe), usw. sind möglich und meist nützlich.

Auch der pH-Wert einer Mischung mit Wasser sollte geprüft werden.

**9. Auflösen der Proben:**

Je einige mg der festen Probe werden fein gepulvert und homogenisiert, und auf ihre Löslichkeit in den folgenden Lösungsmitteln (in der angegebenen Reihenfolge) geprüft:

- Wasser
- verd. Salzsäure
- verd. Salpetersäure
- konz. Salzsäure
- konz. Salpetersäure
- verd. Salzsäure + etwas Perhydrol
- Königswasser

Dabei wird mit 0,5–1 mL zuerst kalt behandelt, und wenn kein Erfolg sichtbar wird, so lange erhitzt, bis ca. 1/4 des Volumens verdampft ist. Die Prüfung erfolgt durch Eindampfen von je einem Tropfen der Lösung auf einem Uhrglas!

### Anmerkungen:

- Mischungen von an sich löslichen Salzen können sich gegenseitig ausfällen.
- Manche löslichen Chloride lösen sich in konz. HCl nicht auf, sondern erst beim Verdünnen (z.B. NaCl, BaCl<sub>2</sub>, usw.).
- Beim Verdünnen der konzentriert sauren Lösungen können manche basischen Salze wegen Hydrolyse ausfallen (z.B. BiOCl).
- Aus Thiosulfat oder Sulfid kann beim Auflösen in Säuren elementarer Schwefel abgeschieden werden, der sich kaum mehr auflösen lässt.
- Bei Verwendung von konz. Salpetersäure oder von Königswasser fallen bei Anwesenheit von Sn oder Sb unlösliches SnO<sub>2</sub> bzw. Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus, die meist nur mehr durch einen Freiburger-Aufschluss in Lösung zu bringen sind.

Zur Herstellung der Analysenlösung werden ca. 200–300 mg der Probe in einigen mL Wasser gelöst (falls beim Vorversuch wenigstens teilweise Löslichkeit festgestellt wurde).

Der ungelöste Rest wird nach dem Absetzenlassen und Abgießen der wässrigen Lösung in einer möglichst geringen Menge jener Säure gelöst, die sich bei den Vorversuchen als am günstigsten erwiesen hat.

Jener Teil der Probe, der auch in Säuren ungelöst bleibt, wird nach dem Abtrennen der Lösung getrocknet und muss dann einem Aufschluss unterzogen werden.

Die wässrige Lösung und die Säurelösung werden vereinigt, auf ca. 5–10 mL verdünnt und wie üblich einem Trennungsgang unterzogen. Dabei muss auf die bereits zugesetzten Säuremengen geachtet werden. (HCl ⇒ keine 1. Gruppe; HNO<sub>3</sub> → entfernen!)

## 10. Nachweis der Anionen:

Dieser kann oft direkt aus der Analysenlösung erfolgen. Da viele Kationen stören, ist es aber meist sicherer, einen sogenannten **Sodauszug** herzustellen:

Man kocht zu diesem Zweck ca. 300–500 mg der fein gepulverten Probe mit ca. 15 mL etwa 10%iger Sodalösung ungefähr 10 Minuten lang, lässt gut absetzen und dekantiert die oben stehende Lösung durch ein kleines Filter. Der verbleibende Rückstand wird dann nochmals mit ca. 5–8 mL Sodalösung gekocht, abkühlen gelassen und danach mit der Lösung auf das selbe Filter gebracht. Nach dem Abfließen der Lösung wird mit 1–2 mL Wasser nachgewaschen. (Carbonat in der Probe muss natürlich vorher nachgewiesen werden!)



**Anmerkungen:**

- a) Durch das Kochen mit dem großen Sodaüberschuss gehen die in der Probe enthaltenen Anionen als Na-Salze in Lösung und können dann wie üblich im Filtrat nachgewiesen werden. (Vorsicht beim Ansäuern und beim pH-Wert!)
- b) Gleichzeitig werden fast alle Kationen mit Ausnahme der Alkalimetalle als Hydroxide oder als Carbonate ausgefällt. Durch Auflösen des Niederschlags in wenig verd. Säure erhält man eine Kationenlösung ohne störende Anionen für den Trennungsgang.
- c) Ammoniumsalze werden zersetzt und das  $\text{NH}_3$ -Gas ausgetrieben. Ammoniumionen müssen daher aus der Urprobe nachgewiesen werden!
- d) Arsen und teilweise auch Antimon gehen als Na-Salze gelöst in den Sodauszug; man prüft dies durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder Zusatz von Sulfidlösung.
- e) Vorhandenes Kupfer wird teilweise als Cu-Na-Carbonat-Doppelsalz gelöst und färbt den Sodauszug blau.
- f) Viele in Säuren unlösliche Verbindungen (z.B. Ba-Sulfat, Pb-Sulfat, usw.) werden durch den Sodauszug in die säurelöslichen Carbonate umgewandelt und so löslich gemacht, ohne dass ein eigener Aufschluss nötig ist.
- g) Manche unlösliche Substanzen werden durch Kochen mit Sodalösung aber nicht angegriffen (z.B. Schwermetallsulfide, manche Silikate, manche Oxide).

**11. Chemische Aufschlüsse:**

Ist eine Probe weder durch die Behandlung mit Säuren, noch nach dem Kochen mit Sodalösung in Lösung zu bringen, so muss der gut ausgewaschene und getrocknete Rückstand einem Aufschluss unterzogen werden.

Je nach vermuteter Zusammensetzung wird das günstigste Verfahren ausgewählt, wobei man manchmal auch nur mit mehreren Aufschlüssen hintereinander zum Ziel kommt:

**a) Soda-Pottasche-Aufschluss:**

(Diese Mischung besitzt einen tieferen Schmelzpunkt als die beiden Einzelkomponenten.)

Der trockene Rückstand wird mit der 6–10-fachen Menge Soda-Pottasche 1 : 1 gut vermischt und einige Minuten in einem Nickeltiegel geschmolzen, bis die Schmelze klar ist. (Pt-Tiegel dürfen nur bei sicherer Abwesenheit von Silberhalogenid verwendet werden! Porzellantiegel werden wie alle Silikate ebenfalls aufgeschlossen!)

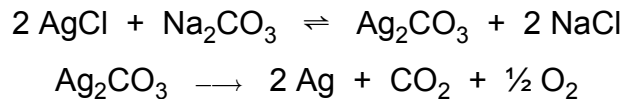
Nach dem Abkühlen wird die Schmelze durch Kochen mit wenig Wasser (nicht mit Säure!!!) gelöst und anschließend filtriert. Die Lösung wird wie beim Sodauszug auf Anionen geprüft.

Der Rückstand wird gut ausgewaschen und in verd. Säure gelöst. Dazu nimmt man meist Salzsäure, bei Vermutung von Ag oder Pb besser Salpetersäure, die man dann aber wieder entfernen muss. (Siehe "Störende Anionen")

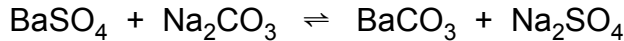
Die Lösung wird wie üblich auf Kationen geprüft.

Geeignet ist der Aufschluss:

für Silberhalogenide:

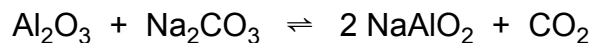


für Blei- und Erdalkalisulfate:



für Silikate  $\longrightarrow$  werden zu Na-Silikat (Porzellantiegel!)

für viele Metalloxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :



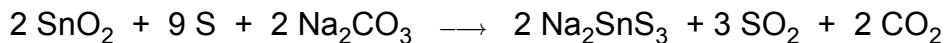
Nicht geeignet ist der Aufschluss für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ),  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  usw. Diese werden meist nicht angegriffen.

### b) Freiburger Aufschluss:

Er dient zum Aufschließen unlöslicher Zinn- und Antimonoxide.

Man schmilzt die trockene Probe in einem alten, bedeckten Porzellantiegel mit der 6–10-fachen Menge Soda + Schwefel 1 : 1. (Ein gewisser Angriff des Tiegelmaterials muss dabei leider in Kauf genommen werden, da Metalltiegel stark beschädigt würden!)

Es bilden sich die entsprechenden Sulfosalze:

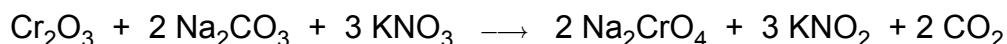


Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit heißem Wasser ausgelaugt. In der Lösung werden nach dem Filtrieren das Zinn bzw. das Antimon wie nach der Auftrennung der Cu-Sn-Gruppe nachgewiesen. (D.h. mit HCl ansäuern, filtrieren, lösen des Niederschlags in konz. HCl, mit Fe-Draht reduzieren usw.)

### c) Oxidierender Aufschluss:

Er dient zum Aufschließen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromit).

Man schmilzt die trockene Probe in einem alten Porzellantiegel mit der 5-fachen Menge einer Mischung Soda + Kaliumnitrat 1 : 1. Dabei bildet sich Na-Chromat:



Die erkaltete Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, und in der gelben Lösung Chromat wie im Trennungsgang nachgewiesen.

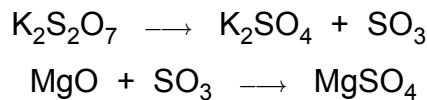
**d) Saurer Aufschluss mit Kaliumpyrosulfat:**

Er ist zum Aufschließen vieler Me-Oxide wie z.B. MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> usw. geeignet.

Die trockene Probe wird mit der ca. 6-fachen Menge K-Hydrogensulfat oder K-Pyrosulfat in einem Porzellantiegel oder einem Platintiegel vorsichtig aufgeschmolzen, bis das Schäumen aufhört. Dabei wird zuerst bei ca. 250 °C Wasser abgespalten:



Anschließend wird vorsichtig weiter erhitzt, bis schwache weiße Nebel von SO<sub>3</sub> auftreten. Das entstehende SO<sub>3</sub> bildet mit den Metalloxiden die entsprechenden Metallsulfate. Erhitzt man zu stark, so werden diese wieder thermisch zersetzt.



Man erhitzt vorsichtig so lange, bis die Schmelze klar ist und löst dann die erkaltete Schmelze in warmer, verd. Schwefelsäure auf. In der filtrierten Lösung prüft man auf die Kationen.

**e) Anmerkungen:**

Durch die Aufschlüsse werden praktisch alle möglichen Gefäßmaterialien angegriffen und man wird daher immer kleine Mengen davon in der Schmelze finden. Man verwendet:

für stark alkalische Schmelzen wie Soda-Pottasche oder NaOH: Nickel- oder Platintiegel

für stark saure Schmelzen wie Pyrosulfat: Porzellan- oder Platintiegel, evtl. Glastiegel

für oxidierende, alkalische Schmelzen: nur Porzellan

Niemals verwenden darf man Platin beim Freiburger Aufschluss oder wenn Schwermetalle (besonders Ag, Pb, Bi usw.) freigesetzt werden könnten!!! (Diese bilden bei höheren Temperaturen mit dem Platin relativ niedrig schmelzende Legierungen, und der Tiegel kann nach einem derartigen Aufschluss bereits unbrauchbar sein!).

Platin sollte auch nie mit der rußenden Brennerflamme stärker erhitzt werden, weil sich dabei spröde Pt-C-Legierungen bilden.

Kleine Substanzmengen, die aber durchaus für einige Nachweisreaktionen ausreichen, lassen sich vorteilhaft auch in einer Pt-Drahtöse ausführen (Freiburger Aufschluss auf der MgO-Rinne).

## STÖRENDE ANIONEN

Zahlreiche Anionen behindern den Kationentrennungsgang bzw. die Nachweise einzelner Kationen. Mehrere Gründe können dafür verantwortlich sein:

- Das Anion reagiert mit einem zugesetzten Gruppenfällungsreagenz und bildet dabei eventuell störende Ausscheidungen.
- Das Anion bildet mit manchen Kationen lösliche Komplexe, welche unter den Bedingungen der Gruppenfällung die gewünschte Ausfällung verhindern. Die betroffenen Kationen werden so in spätere Gruppen verschleppt.
- Das Anion bildet mit manchen Kationen unter den Bedingungen einer Gruppenfällung selbst einen Niederschlag. Dadurch werden Kationen vorzeitig, also in einer falschen Gruppe ausgefällt. Sie können die Nachweise der Kationen dieser Gruppe stören und sie sind dann in "ihrer Gruppe" nicht mehr zu finden.

### Nitrat

Nitrat ist streng genommen kein störendes Anion. Es oxidiert aber Schwefelwasserstoff bzw. Sulfide zu elementarem Schwefel. Dadurch wird das zur Fällung benötigte Sulfidion unnötig verbraucht und der ausgeschiedene Schwefel kann Sulfidniederschläge vortäuschen.

**Entfernung:** Zwei- bis dreimaliges Abrauchen mit konz. HCl. Die Probe wird dazu mit etwas konz. HCl versetzt und in einer kleinen Schale fast bis zur Trockene eingedampft. Den Salzbrei feuchtet man noch einige Male mit einigen Tropfen konz. HCl an und dampft wieder fast bis zur Trockene ein. Dann löst man die Probe in etwas Wasser (eventuell mit etwas verd. HCl) auf.

### Borat

Borat gibt mit den Kationen der **Eisengruppe** aus schwächer sauren bis alkalischen Lösungen Niederschläge, die sich nur in konzentrierteren Säuren lösen.

Die Niederschläge der Kationen der **Zinkgruppe** und mit **Magnesium** lösen sich in verd. Säuren oder bei Ammonsalzzusatz (bzw. fallen erst gar nicht aus).

Die Kationen der Calciumgruppe und die meisten Schwermetalle bilden in neutraler – alkalischer Lösung Niederschläge, welche in Säuren löslich sind.

**Entfernung:** Man dampft in einer kleinen Schale fast bis zur Trockene ein, fügt dann 1 mL konz. HCl + 1 mL Ethanol zu und dampft wieder fast bis zur Trockene ein. Diesen Vorgang wiederholt man noch einmal. Bei dieser Prozedur wird die Borsäure aus ihren Salzen freigesetzt und bildet mit dem Ethanol den leicht flüchtigen Borsäureethylester, welcher natürlich verdampft. Die Probe wird dann in Wasser gelöst und normal weiterbearbeitet.

**Anmerkung:** Verwendet man statt HCl Schwefelsäure, so ist diese schwer flüchtig und fällt auch die Kationen der Calciumgruppe aus. Es ist allerdings durchaus möglich die Gruppenfällung der 2. Gruppe mit der Entfernung der Borate zu verbinden, da diese in der 1. Gruppe nicht stören (nur einige Male Ethanol zusetzen!). Günstiger ist aber eine Verknüpfung mit der Nitratentfernung durch Verwendung von HCl. Evtl. sinnvolle Kombination: zuerst HCl, dann  $H_2SO_4$ .

## Fluorid

Das Fluoridion erzeugt je nach pH-Wert mit verschiedenen Kationen Niederschläge (bes. mit Mg, Ca, Sr, Ba) oder bildet auch feste Komplexe wie z.B.  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

**Entfernung:** 2–3 mal mit konz. HCl fast bis zur Trockene eindampfen.

## Silikat

Silikate fallen teilweise beim Ansäuern der Lösung vor der Abtrennung der 1. – 3. Gruppe als  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  aus, was aber meist nicht sehr stört. Der Rest fällt aber bei der Zugabe von Ammonchlorid aus und kann dann mit Aluminiumhydroxid verwechselt werden.

**Entfernung:** 2–3 mal mit konz. HCl fast bis zur Trockene eindampfen.

## Organische Säuren

Oxalate, Tartrate, Zitate usw. bilden mit Fe, Al und Cr lösliche Komplexe, und diese Kationen fallen dann im Trennungsgang an der gewünschten Stelle nicht mehr aus.

**Entfernung:** 2–3 mal eindampfen mit konz. Salpetersäure und anschließend ein- bis zweimal eindampfen mit konz. HCl, um die Nitrationen zu entfernen.

**Vorsicht:** Bei Anwesenheit von aromatischen Säuren, besonders von Salicylsäure, kann sich dabei Pikrinsäure bilden!

Zur **Entfernung von Oxalsäure** genügt ein 10 Minuten langes Kochen mit Perhydrolzusatz, um sie zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zu oxidieren.

## Phosphat

Phosphat stört, weil Zn, Mn und Mg bei Zusatz von Ammonchlorid und Ammoniak in der Eisengruppe ausfallen. Sie gehen so für die späteren Nachweise verloren. Zn und Mg können bei ungeschickter Arbeitsweise mit Al verwechselt werden.

Zur **Entfernung** stehen **zwei Möglichkeiten** zur Verfügung:

**Ausfällen als Zirkonphosphat**, indem man die heiße, stark HCl-saure Lösung tropfenweise mit 0,05-molarer Zirkonylchloridlösung versetzt, bis kein weiterer weißer Niederschlag mehr ausfällt. Es soll dabei aber kein größerer Zirkonüberschuss entstehen. Überschüssiges Zirkon wird später mit dem Eisen gemeinsam gefällt, stört aber die Fe-Nachweise meist nicht.



### Durch Adsorption an $\beta$ -Zinnsäure.

Die Probe wird dazu mit konz. Salpetersäure + metallischem Zinnpulver eingedampft, bis das ganze Zinnmetall weg ist (nicht ganz trocken!). Die dabei entstehende  $\beta$ -Zinnsäure (eine Abscheidung von weißem  $\text{SnO}_2$ -Hydrat) bindet die Phosphorsäure durch Adsorption. Nach dem Eindampfen wird in wenig Wasser gelöst und der Niederschlag abzentrifugiert. Dann wird wieder eingedampft, mit einigen Tropfen konz. HCl abgeraucht um die Nitrationen zu entfernen, in ca. 0,2-molarer HCl gelöst und wie bei der Abtrennung der 3. Gruppe das gelöste Zinn ausgefällt. Nach dem Abzentrifugieren wird wie gewohnt mit der Eisengruppe begonnen.

# KATIONENTRENNUNG

Durch die Vielzahl der möglichen Kationen und die meist gegenseitige Störung bei den Nachweisreaktionen ist es im Allgemeinen nicht möglich, bei Mischungen die einzelnen Kationen direkt nebeneinander nachzuweisen.

Um einen ungestörten Nachweis zu ermöglichen, erfolgt vor den spezifischen Nachweisreaktionen zuerst eine grobe Auftrennung mit Hilfe von Gruppenreaktionen. Bei den meisten heute bekannten **Kationentrennungsgängen** werden dabei 5–7 Gruppen erhalten.

In jeder dieser Gruppen sind 3–10 verschiedene Kationen enthalten.

(Vorproben direkt aus der Urprobe auf einzelne Kationen sind natürlich möglich und üblich!

Dadurch können einzelne Trennschritte vereinfacht werden.)

Jede dieser einzelnen Gruppen wird durch weitere Fällungs- und Lösungsreaktionen immer weiter aufgetrennt, bis jedes Metall alleine vorliegt, oder nur mehr solche Metalle miteinander gemischt sind, die sich ohne Schwierigkeiten nebeneinander nachweisen lassen.

Ein wichtiger Vorteil eines solchen Trennungsganges liegt darin, dass bei sorgfältiger und exakter Ausführung auch keines der vorhandenen Metalle übersehen werden kann.

**I. Gruppe:** Salzsäuregruppe  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$

Gemeinsamkeit: schwer lösliche Chloride

**II. Gruppe:** Calciumgruppe  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

Gemeinsamkeit: schwer lösliche Sulfate

**III. Gruppe:** Kupfergruppe  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

Zinngruppe  $\text{As}^{3+(5+)}$ ,  $\text{Sb}^{3+(5+)}$ ,  $\text{Sn}^{2+(4+)}$

Gemeinsamkeit: in stark sauren Lösungen fällbare Sulfide

**IV. Gruppe:** Eisengruppe  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

Gemeinsamkeit: bei Anwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak fällbare Hydroxide, die im Ammoniaküberschuss unlöslich sind

**V. Gruppe:** Zinkgruppe  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$

Gemeinsamkeit: mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht als Hydroxide fällbar bzw. Hydroxide löslich im Ammoniaküberschuss

**VI. Gruppe:** Lösliche Gruppe  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$

Gemeinsamkeit: geben bei Anwesenheit von größeren Mengen an Ammonsalzen keine Fällung mit einem der obigen Fällungsreagenzien

## Allgemeine Hinweise

Der heute übliche **Halbmikrotrennungsgang** besitzt gegenüber der früher üblichen Arbeitsweise den Vorteil, dass mit wesentlich kleineren Substanz- und Flüssigkeitsmengen gearbeitet wird. Dadurch wird ein wesentlich schnelleres Abtrennen von Niederschlägen mit Hilfe von Zentrifugen möglich und man erspart sich das oft sehr zeitaufwendige Filtrieren. Weiters entfällt das oft sehr lästige, im Verlauf der Arbeit immer wieder nötige Abdampfen größerer Flüssigkeitsmengen, welche sich durch Waschvorgänge auf dem Filter ergeben. Insgesamt ergibt sich ein wesentlich saubereres Arbeiten.

Die kleinen eingesetzten Proben- und Reagenzmengen erfordern aber ein extrem sauberes und umsichtiges Arbeiten. Besonders die in der Arbeitsvorschrift angegebenen Mengen an Probe, Wasser und zugesetzten Reagenzien sind genau einzuhalten. Bei vielen Arbeitsschritten sind die momentan in der Probenlösung vorhandenen Säure-, Ammoniak- oder Salzkonzentrationen (welche sich aus den Zusätzen bei vorangegangenen Trennschritten ergeben) genau berechnet. Abweichungen davon führen dazu, dass Kationen ganz oder teilweise zu früh oder zu spät (bezogen auf den regulären Verlauf des Trennganges) ausgefällt werden. Sie "landen" dann in der falschen Gruppe und werden dort nicht erfasst (weil keine entsprechende Prüfung vorgesehen ist) oder täuschen ein nicht vorhandenes Kation in der Gruppe vor.

Aus vorhergehende Prüfungen sollte das Vorhandensein von störenden Anionen bekannt sein. Diese sollten vor der Trennung entfernt werden. Ist zum Lösen der Probe Salpetersäure notwendig, so müssen die Nitrationen spätestens vor der 3. Kationengruppe entfernt werden. Viel Ärger kann man sich ersparen, wenn man zur Kationentrennung den Niederschlag aus dem Sodauszug verwendet. Dieser wird dazu noch ein- bis zweimal mit etwas Wasser digeriert und jeweils abzentrifugiert um ihn zu reinigen. Gelöst wird er in etwas verd. HCl oder wenn nötig in verd. Salpetersäure. (Die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  müssen dann natürlich aus der Urprobe nachgewiesen werden!)

Bei vielen Kationen ist es möglich, ihre Anwesenheit durch geeignete Reaktionen auch ohne Trennung bereits aus der Urprobe nachzuweisen. Beispiele dafür sind die "Leuchtprobe" auf Zinn oder die Prüfung auf Quecksilber (aus nicht zu saurer, möglichst nitratfreier Lösung) durch den Amalgamfleck auf Cu-Blech.

Durch Schmelzperlen und Prüfung der Flammenfärbung lässt sich die Anwesenheit oder (genau so wichtig!) die Abwesenheit vieler Kationen erkennen.

Das Wissen aus diesen Vorversuchen kann die Arbeit beim anschließenden Trenngang oft sehr erleichtern und so manchen Arbeitsschritt ersparen!

## Gruppenfällung 1. Gruppe (Salzsäuregruppe)

Zur ersten Gruppe des Kationentrennungsganges zählen jene Kationen, die mit Salzsäure unlösliche Chloride bilden:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

### Vorbereitung zur Gruppenfällung:

Etwa 50 mg der homogenisierten Probe werden in ca. 2–3 mL Lösungsmittel gemäß den Löslichkeitsversuchen gelöst. 1 mL (entsprechend 15–25 mg Probe) der so vorbereiteten Lösung wird dann zur Analyse herangezogen.

Beim Löslichkeitsversuch in HCl ist zu beachten, dass die Ionen der Silbergruppe sofort in schwer lösliche Chloride übergeführt werden. Ein weißer Niederschlag kann also entweder einen schwer löslichen Rückstand oder eine Fällung der 1. Gruppe bedeuten.

### Gruppenfällung und Auftrennung:

1 mL Probe + 5 Tropfen 4M HCl gut mischen, gut abkühlen, dann zentrifugieren		<b>Lsg.:</b> Kationen der 2. – 6. Gr.
<b>Ndg.:</b> $\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$ mit 1 mL Wasser + 2 Tropfen 4M HCl digerieren, dann zentrifugieren, Lsg. zum obigen Zentrifugat Ndg. mit 2 mL Wasser ca. 1 Min. kochen, heiß zentrifugieren, Lsg. dekantieren		
<b>Ndg.:</b> $\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , (Reste von $\text{PbCl}_2$ ) Der Ndg. wird noch 2 mal heiß mit je 2 mL Wasser + 1 Tropfen 4M HCl ausgewaschen und zentrifugiert, Waschwasser verwerfen, und dann mit 1 mL 4M Ammoniak digeriert		<b>Lsg.:</b> $\text{PbCl}_2$ beim abkühlen: meist weiße Nadeln Nachweise für <b><math>\text{Pb}^{2+}</math>:</b>
<b>Ndg.:</b> weiß gefärbt: Reste von nicht gelöstem $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow \Rightarrow$ verwerfen	<b>Lsg.:</b> $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ Nachweise für <b><math>\text{Ag}^+</math>:</b> Lsg. mit $\text{HNO}_3$ ansäuern $\rightarrow$ weißes $\text{AgCl} \downarrow$ Lsg. + KI $\rightarrow$ gelbes $\text{AgI} \downarrow$	Lsg. + KI $\rightarrow$ gelbes $\text{PbI}_2 \downarrow$ farblos löslich beim Kochen Lsg. + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ weißes $\text{PbSO}_4 \downarrow$ löslich in konz. NaOH Lsg. + 4 Tropfen Ammonacetat + Chromat $\rightarrow$ gelbes $\text{PbCrO}_4 \downarrow$ löslich in konz. NaOH
<b>Ndg.:</b> dunkelgrau – schwarz gefärbt: Gemisch aus $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ + Hg weiterer Nachweis für <b><math>\text{Hg}_2^{2+}</math>:</b> Ndg. mit 1 mL Wasser waschen und in 3 Tr. konz. HCl + 2 Tr. $\text{Br}_2$ -Wasser lösen; restliches Brom verkochen. Mit 0,5 mL Wasser verdünnen und einen Tropfen auf ein Cu-Blech bringen: es entsteht ein glänzender, polierbarer Amalgamfleck.		



## Gruppenfällung 2. Gruppe (Calciumgruppe)

Zur zweiten Gruppe des Kationentrennungsganges zählen jene Kationen, die mit Schwefelsäure schwerlösliche Sulfate bilden:  $\text{Ca}^{2+}$ , ( $\text{Sr}^{2+}$ ,)  $\text{Ba}^{2+}$ .

### Gruppenfällung und Auftrennung:

<p>Das Zentrifugat aus der Fällung der 1. Gruppe wird mit 1 mL Ethanol versetzt und einmal aufgekocht. (Achtung! – die Zugabe von Ethanol kann auch einen Konzentrationsniederschlag hervorrufen!) Dann werden 5 Tropfen 2M <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> zugesetzt, gut durchgemischt und nach einiger Zeit (bis 20 Min.!) zentrifugiert.</p>		
<p><b>Ndg.:</b> <math>\text{CaSO}_4</math>, <math>\text{SrSO}_4</math>, <math>\text{BaSO}_4</math>, evtl. Reste von <math>\text{PbSO}_4</math></p> <p>Der Ndg. wird mit 0,5 mL Ethanol + 1 Tr. 2M <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> gewaschen und abzentrifugiert. Die Lsg. kommt zum obigen Zentrifugat, der Ndg. wird mit ca. 2 mL <math>\text{H}_2\text{O}</math> in ein 10-mL-Becherglas gespült. Nach Zusatz von ca. 200 mg Soda wird mit einem Uhrglas bedeckt und ca. 5 Min. gekocht. Becherglasinhalt ohne Verluste in Zentrifugenrohr überführen, mit einigen Tropfen Wasser nachspülen, zentrifugieren, Lsg. verwerfen. Ndg. zweimal mit 1 mL Wasser waschen, zentrifugieren, Wasser verwerfen. Ndg. in 3 Tr. 4M Essigsäure + 9 Tr. Wasser lösen, <math>\text{CO}_2</math> kurz auskochen, evtl. zentrifugieren</p>	<p><b>Lsg.:</b> Kationen der 3. – 6. Gr.</p>	
<p><b>Lsg.:</b> <math>\text{CaAc}_2</math>, (<math>\text{SrAc}_2</math>), <math>\text{BaAc}_2</math>, evtl. Reste von <math>\text{PbAc}_2</math></p> <p>Zugabe von 1 Tr. 4M Ammoniak und 3 Tr. K-Chromat, schütteln, nach 2 Min. zentrifugieren</p>		<p><b>Ndg.:</b> nicht umgesetzte Sulfate kleine Mengen verwerfen, größere Mengen: Soda- auszug wiederholen</p>
<p><b>Ndg.:</b> gelb gefärbt: <math>\text{BaCrO}_4</math> (evtl. <math>\text{PbCrO}_4</math>)</p> <p>Ndg.: abtrennen, mit Wasser waschen Nachweise für <b><math>\text{Ba}^{2+}</math></b>: Ndg. löst sich nicht in konz. NaOH ! Ndg. in 2 Tr. konz. HCl lösen, Flammenfärbung → gelbgrün HCl-Lsg. + Gipswasser → <math>\text{BaSO}_4\downarrow</math></p>	<p><b>Lsg.:</b> Ca-Acetat Nachweise für <b><math>\text{Ca}^{2+}</math></b>: Lsg. + Ammonoxalatlg. → weißes <math>\text{Ca}(\text{COO})_2\downarrow</math> Ndg. waschen und in 2 Tr. konz. HCl lösen, Flammenfärbung → ziegelrot</p>	

## Gruppenfällung 3. Gruppe (Kupfer-Zinngruppe)

In der dritten Gruppe des  $\text{H}_2\text{S}$ -Ganges werden die in stark saurem Medium als Sulfide ausfällbaren Metalle ausgefällt:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) sowie  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , ( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As(V)}$ ).

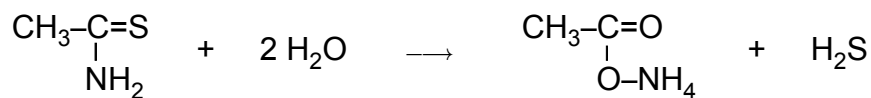
Die Abtrennung dieser Metalle erfolgte früher durch längeres Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die heiße, entsprechend stark angesäuerte Probenlösung. Um das sehr zeitaufwendige und geruchsintensive Einleiten des hochgiftigen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gases zu umgehen, verwendete man in der Halbmikroanalyse oft eine Lösung von  $\text{H}_2\text{S}$  in Aceton.

Dieses Reagenz ist zwar sehr praktisch in der Anwendung, besitzt aber den Nachteil, dass es nicht sehr lange haltbar ist und bald extrem unangenehm riechende Stoffe bildet, die zu einer sehr starken Geruchsbelästigung bei der Anwendung führen. Die  $\text{H}_2\text{S}$ -Acetonlösung muss daher häufig frisch hergestellt werden.

Heute verwendet man vorteilhaft (meist organische) Stoffe, die in Lösung lange Zeit stabil sind und bei geeigneten Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Schwermetallen in homogener Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  abspalten. Die für diese Zwecke am häufigsten eingesetzte Substanz ist das

### THIOACETAMID.

Thioacetamid ist eine farblose, kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von  $108^\circ\text{C}$ . Es ist gut löslich in Wasser und Alkohol. Seine wässrige Lösung ist relativ gut beständig, eine mit der Zeit entstehende Trübung (Schwefelausscheidung) kann man einfach abfiltrieren. Thioacetamid hydrolysiert sowohl im sauren wie im alkalischen Medium, wobei als Produkte Schwefelwasserstoff und Ammonacetat entstehen:



Die Hydrolyse nimmt mit der Temperatur stark zu. Das gebildete Sulfidion fällt Schwermetalle in feinkörniger, meist sehr gut filtrierbarer bzw. zentrifugierbarer Form aus.

Die Reaktion verläuft streng stöchiometrisch, d.h. durch jedes Thioacetamidmolekül wird ein zweiwertiges Metallion ausgefällt. Es ist daher nur ein ganz geringer Reagenzüberschuss nötig. Das ebenfalls gebildete Ammonacetat stört praktisch nie.

Bei der Fällung der 3.  $\text{H}_2\text{S}$ -Ganggruppe mit Thioacetamid sind der pH-Wert und die Dauer des Erhitzens genau einzuhalten. Ist der Säuregehalt zu hoch, so wird die Fällung von  $\text{CdS}$  und von  $\text{SnS}_2$  ganz oder teilweise verhindert.

Bei zu niedrigem Säuregehalt besteht die Gefahr, dass bereits auch  $\text{ZnS}$  ausgefällt wird. Auch die Hydrolyseeigenschaften des Thioacetamids werden stark durch den Säuregehalt beeinflusst.

**Anmerkung:** Vermutet man in der Probe Zinn, z.B. weil die Leuchtprobe bei den Vorversuchen positiv war, so muss dieses vor der Fällung zu  $\text{Sn(IV)}$  oxidiert werden.  $\text{SnS}$  löst sich nämlich bei der folgenden Trennung nicht in  $\text{KOH}$  und würde daher in der  $\text{Cu}$ -Gruppe bleiben.

**Ausführung der Fällung:**

**Wenn nötig** erfolgt die **Oxidation**, indem man die Probenlösung tropfenweise mit Bromwasser versetzt, bis die Lösung einen gelblichen Farbton annimmt.

Man kocht kurz auf, um einen eventuellen Bromüberschuss zu vertreiben. (Die Ausführung erfolgt am besten gleich in dem kleinen Becherglas, das man dann anschließend zum Einengen benötigt.)

Da der **Säuregehalt der Probe** (Zentrifugat der 2. Gruppe) meist nicht genau bekannt ist, wählt man die folgende Arbeitsweise:

Die Probenlösung wird im Becherglas durch vorsichtiges Kochen auf ca. 0,5 mL eingengt. (Dabei verdampft auch der noch vorhandene Ethanol.)

**Anmerkung:** Hat man vorher Sn(II) zu Sn(IV) oxidiert, so setzt man nun 2 Tropfen 1-molare Oxalsäurelösung zu und erwärmt ca. 1 Minute leicht.

Die Oxalsäure verhindert bei der folgenden Neutralisation die Ausfällung von Sn(IV)-hydroxid, welches sich schon nach kurzer Alterung nicht mehr ganz in Säure löst.

(Vor der Fällung der 4. Gruppe muss das Oxalation allerdings wieder entfernt werden!)

Dann wird vorsichtig mit verd. Ammoniak annähernd neutralisiert (Mikrotropfen auf pH-Papier tüpfeln!), wobei viele Kationen als Hydroxide ausfallen. Der Rückstand wird mit 0,5 mL 4M HCl + 0,5 mL Wasser gelöst und die Lösung in ein kalibriertes Reagenzglas geleert. Mit 1 mL Wasser spült man das Becherglas nach und verdünnt damit die stark saure Probenlösung ( $\Rightarrow$  Die Lösung ist dann ca. 1-molar an HCl).

Diese versetzt man dann mit der ungefähr berechneten Menge Reagenzlösung (das sind etwa 6–8 Tropfen einer 0,5-molaren Thioacetamidlösung, wenn man ursprünglich von 20 mg Probe ausgegangen ist). Man erhitzt ca. 5 Minuten im kochenden Wasserbad, verdünnt auf ca. 5 mL und erwärmt dann nochmals etwa 5 Minuten im Wasserbad.

**Achtung:** Die angegebene Verdünnung (bei Einsatz von 0,5 mL 4M HCl auf 5 mL Endvolumen) ist genau einzuhalten, weil sonst CdS oder SnS<sub>2</sub> nicht vollständig ausgefällt werden! Da viele Halbmikro-Reagenzgläser dieses Volumen nicht fassen, arbeitet man am besten in etwas größeren Zentrifugenröhren.

Notfalls kann man auch die Sulfidfällung in Standardprouvetten ausführen und erst zum Zentrifugieren in zwei HM-Reagenzgläser umleeren.

Anschließend wird der Niederschlag abzentrifugiert und aufgearbeitet.

Er enthält HgS, CuS, (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS) sowie SnS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (und As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

**Die Auftrennung erfolgt dann nach dem üblichen Schema.**

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Fällung gibt man zum Zentrifugat noch einen Tropfen Reagenz und erwärmt wieder 2 Minuten. Bildet sich kein Niederschlag mehr, so wird es für die spätere Abtrennung der 4. Gruppe aufgehoben.

### Auftrennung der 3. Gruppe:

Die Fällung erfolgt mit dem Zentrifugat der 2. Gruppe nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift			
<b>Ndg.:</b> HgS, CuS, (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CdS), SnS <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) Ndg. zweimal mit Wasser waschen, Zentrifugat jeweils verwerfen Zusatz von 2 mL 0,5M KOH, auf <40° erwärmen, ca. 2 Min. schütteln, zentrifugieren		<b>Lsg.:</b> Kationen der 4. – 6. Gr.	
<b>Ndg.:</b> HgS, CuS Ndg. zweimal mit Wasser waschen Waschwasser verwerfen Ndg. mit 1 mL 4M HNO <sub>3</sub> versetzen, kurz kochen, abkühlen, zentrifugieren		<b>Lsg.:</b> KSbS <sub>2</sub> , KSbOS, K <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>6</sub> ] Mit 4M HCl schwach sauer stellen (ca. 6 Tr.), ausgefallenen Ndg. abzentrifugieren, Lsg. verwerfen. <b>Ndg.:</b> Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub> , (HgS) in 0,5 mL konz.HCl + 0,5 mL Wasser kochen	
<b>Ndg.:</b> HgS mit Wasser waschen, in 2 Tr. konz.HCl + 3 Tr. Bromwasser lösen, auskochen, etwas verdünnen Nachw. für <b>Hg<sup>2+</sup></b> : Amalgamfleck auf Cu-Blech SnCl <sub>2</sub> -Lsg. fällt weißes Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ↓		<b>Lsg.:</b> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nachw. für <b>Cu<sup>2+</sup></b> : Lsg. + konz. NH <sub>3</sub> → tiefblaue Lsg. Lsg. + Spatelspitze Ammonacetat + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] → brauner Ndg.	
		<b>Lsg.:</b> H[SbCl <sub>4</sub> ], H <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ] mit Eisendraht kochen, <b>Ndg.:</b> schwarze Sb-Flocken Nachw. für <b>Sb<sup>3+</sup></b> : mit 2 Tr. konz. HCl + Bromwasser lösen, Brom verkochen, + 1Tr. Ammonsulfid → oranger Ndg.	
		<b>Lsg.:</b> H[SnCl <sub>3</sub> ] Nachw. für <b>Sn<sup>2+</sup></b> : Lsg. + Zn → Leuchtprobe Lsg. + HgCl <sub>2</sub> → weißer seidiger Ndg.	
		<b>Ndg.:</b> HgS-Reste verwerfen oder lösen und Hg-Nw.	

## Gruppenfällung 4. Gruppe (Eisengruppe)

Zur vierten Gruppe des Kationentrennganges zählen jene Kationen, die bei Anwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak fällbare Hydroxide bilden, die auch im Ammoniaküberschuss unlöslich sind (keine Amminkomplexe bilden):  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

### Gruppenfällung und Auftrennung:

<p>Das Zentrifugat aus der Fällung der 3. Gruppe wird <u>fast</u> bis zur Trockene eingedampft. Dadurch wird die Hauptmenge der vorher zugesetzten Salzsäure sowie noch vorhandenes <math>\text{H}_2\text{S}</math> bzw. Thioacetamid entfernt. (Sind störende Anionen wie Oxalat aus der 3. Gruppe, organische Anionen oder Phosphat vorhanden, so müssten diese jetzt entfernt werden!)</p> <p>Die fast eingedampfte Probe wird nun mit 10–15 Tropfen Wasser verdünnt, mit 2 Tr. konz. <math>\text{HNO}_3</math> versetzt und kurz aufgeköcht, um evtl. vorhandenes Fe(II) zu Fe(III) zu oxidieren. Dann gibt man 6 Tr. 20%ige <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>-Lsg. zu und versetzt mit 4M <math>\text{NH}_3</math>-Lösung so lange, bis ein pH-Wert von 7–8 eingestellt ist (Indikatorpapier!). Es wird <u>sofort</u> abzentrifugiert und gewaschen. (1. Waschwasser zu Zentrifugat der Folgegruppen.)</p>		
<p><b>Ndg.:</b> <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math>, <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> und <math>\text{Cr}(\text{OH})_3</math> (Farbe beachten!) (Ist Mangan in der Probe, so kann er auch eine gewisse Menge <math>\text{MnO}(\text{OH})_2</math> enthalten!)</p> <p>Der Niederschlag wird mit möglichst wenigen Tropfen verd. <math>\text{HCl}</math> gelöst und dann mit der dreifachen Menge verd. <math>\text{NaOH}</math> versetzt. Nach Zugabe von 2–3 Tropfen 6%igem <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> wird mind. 1 Minute (bzw. bis aller <math>\text{O}_2</math> entwichen ist) gekocht. Dann wird abzentrifugiert und der Ndg. gut gewaschen.</p>	<p><b>Lsg.:</b> Kationen der 5. u. 6. Gr.</p>	
<p><b>Lsg.:</b> <math>\text{Na}_3\text{AlO}_3</math>, <math>\text{Na}_2\text{CrO}_4</math></p> <p>Die Lsg. mit <math>\text{HCl}</math> ansäuern (prüfen!) und dann mit verd. <math>\text{NH}_3</math> schwach alkalisch stellen. Ein sich abscheidender Ndg. wird abzentrifugiert.</p>	<p><b>Ndg.:</b> <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math> (evtl. <math>\text{MnO}(\text{OH})_2</math>) Nachw. für <b><math>\text{Fe}^{3+}</math></b>: In verd. <math>\text{HCl}</math> lösen, etwas verdünnen, dann Berlinerblaureaktion als rotes Rhodanid</p>	
<p><b>Lsg.:</b> <math>\text{Na}_2\text{CrO}_4</math> Nachw. für <b><math>\text{CrO}_4^{2-}</math></b>: gelbe Farbe der Lsg. <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> mit <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> ansäuern, mit Ether überschichten, Probenlsg. zusetzen, ausschütteln: blaue Etherschicht → Chromperoxid Lsg. mit <math>\text{HAc}</math> schwach sauer einstellen und dann Fällung von Pb- oder Ba-Chromat</p>	<p><b>Ndg.:</b> <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> Nachw. für <b><math>\text{Al}^{3+}</math></b>: mit dem gut ausgewaschenen Ndg.: Thenards Blau auf <math>\text{MgO}</math>-Rinne Kryolith-Reaktion nach dem Lösen des Ndg. in möglichst wenig <math>\text{NaOH}</math> bzw. <math>\text{KOH}</math>: Alizarin S-Farblack Fluoreszenz mit Morin</p>	

**Anmerkung:** Bei Anwesenheit von Manganionen in der Probenlösung ergibt sich immer wieder der Ärger, dass ein Teil davon bereits in der 4. Gruppe als Mn(IV)-Oxihydrat mitgefällt wird und schließlich beim Eisen landet. (Grund: zu wenig Ammoniumionen, zu lange Einwirkung von Luftsauerstoff.) Kleine Mengen werden dort leicht übersehen. Auch wenn sie die Eisennachweise kaum stören fehlen sie evtl. in der 5. Gruppe und werden so gar nicht gefunden.

Eine mögliche Variation des Trennungsganges besteht darin, durch Zugabe von 2 Tropfen Bromwasser bei der Ausfällung der 4. Gruppe das Mangan bewusst als Mn(IV) auszufällen. Im Zuge der Gruppenauftrennung landet es dann als feiner schwarzbrauner Niederschlag beim Eisen.

Dieser Niederschlag lässt sich mit Bleidioxid + konz.  $\text{HNO}_3$  oder Peroxodisulfat + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (+  $\text{Ag}^+$ -Ionen) gut zu Permanganat oxidieren und so das Mangan sicher nachweisen.

## Gruppenfällung 5. Gruppe (Zinkgruppe)

Zur fünften Gruppe des Kationentrennganges zählen jene Kationen, die bei Anwesenheit von Ammonsalzen mit  $\text{NH}_3$  nicht als Hydroxide gefällt werden bzw. deren Hydroxide als Ammin-komplexe gelöst werden, welche aber alkalisch als Sulfide fällbar sind:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

### Gruppenfällung und Auftrennung:

<p>Das Zentrifugat aus der Fällung der 4. Gruppe wird erwärmt und anschließend mit 0,5 mL konz. Ammoniaklösung und 6–8 Tropfen Ammonsulfidlösung versetzt. Wenn nötig wird der pH-Wert mit Ammoniak auf mindestens 10 eingestellt. Die ausgefallenen Sulfide werden abzentrifugiert und das Zentrifugat mit einem Tropfen Ammonsulfidlösung auf vollständige Fällung geprüft.</p>		
<p><b>Ndg.:</b> ZnS, MnS, CoS und NiS bestehen (Farbe beachten!).</p>		<p><b>Lsg.:</b> Kationen der 6. Gr.</p>
<p>Er wird mit Wasser + 1 Tropfen Ammonsulfidlösung gewaschen und abzentrifugiert.</p>		
<p>Der Ndg. wird <u>kalt</u> mit 1M HCl 10–15 Min. lang digeriert. Dann wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen.</p>		
<p><b>Lsg.:</b> <math>\text{MnCl}_2</math>, <math>\text{ZnCl}_2</math></p>	<p><b>Ndg.:</b> CoS, NiS, (<math>\text{Co}_2\text{S}_3</math>, <math>\text{Ni}_2\text{S}_3</math>)</p>	
<p>Durch tropfenweise Zugabe von konz. Ammoniak wird stark alkalisch gemacht (ausfallende Niederschläge lösen sich dabei evtl. wieder auf). Dann setzt man etwas Bromwasser zu und lässt einige Minuten stehen (die oben stehende Lösung muss dabei gelblich bleiben, evtl. noch mehr Bromwasser zugeben). Ein sich abscheidender brauner Ndg. wird abzentrifugiert.</p>	<p>Der Ndg. wird mit Wasser gewaschen und nach dem Abzentrifugieren in einer Mischung aus HAc/6%igem <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> 1 : 1 heiß gelöst. Das <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> dann verkochen.</p>	
<p><b>Lsg.:</b> <math>[\text{Zn}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2</math></p>	<p><b>Ndg.:</b> <math>\text{MnO}(\text{OH})_2</math></p>	<p>Co und Ni lassen sich nebeneinander nachweisen. (Man achte auf die Farbe der Lsg.!) Nachw. für <b>Co<sup>2+</sup></b>: Boraxperle als blaues Rhodanid als <math>\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]</math></p>
<p>Das Brom auskochen, mit Essigsäure stark ansäuern und einige Tropfen Ammonsulfidlösung zusetzen. Ein weißer Ndg. von ZnS wird abzentrifugiert, ausgewaschen und für weitere Zn-Nachweise verwendet:</p>	<p>Der Ndg. wird mit Wasser gut ausgewaschen und für weitere Mn-Nachweise verwendet: Nachw. für <b>Mn<sup>2+</sup></b>: Oxidation zu Permanganat Boraxperle</p>	<p>Nachw. für <b>Ni<sup>2+</sup></b>: mit Diacetyldioxim evtl. Boraxperle</p>
<p>Nachw. für <b>Zn<sup>2+</sup></b>: mit dem Ndg.: Rinmanns Grün auf der MgO-Rinne</p>	<p>Ndg. in etwas <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> + 1 Tropfen 6%igem <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> lösen, <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> verkochen, mit <math>\text{NH}_3</math> alkalisch stellen, Fällung als MnS</p>	
<p>Ndg. in etwas <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> lösen, <math>\text{H}_2\text{S}</math> verkochen, fällen als Zn-Hexacyanoferrat(II)</p>		

## Nachweise 6. Gruppe (Lösliche Gruppe)

Zur sechsten Gruppe des Kationentrennganges zählen jene Kationen, die bei Anwesenheit von größeren Mengen an Ammonsalzen keine Fällung mit einem der obigen Fällungsreagenzien geben:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

In dieser Gruppe wird am Ende des Trennungsganges sinnvoller Weise nur mehr auf Magnesium geprüft. Die anderen drei Kationen werden direkt in der Urprobe bzw. in einem Alkalimetal- auszug der Urprobe nachgewiesen.

Zum **Magnesiumnachweis** wird das Zentrifugat der fünften Gruppe unter dem Abzug mit HCl stark angesäuert, der Schwefelwasserstoff ausgekocht und die Lösung auf ca. 0,5 mL eingengt. (Sind in der Lösung sehr große Mengen an Ammonsalzen, so müssen diese eventuell in einem kleinen Porzellantiegel abgeraucht werden. Der Rückstand wird dann in einigen Tropfen verd. HCl und 0,5 mL Wasser gelöst.)

Zu einem Teil der Lösung gibt man dann entweder zwei Tropfen Titangelb (0,2%ige Lösung in Wasser) oder zwei Tropfen Chinalizarin (0,01%ige Lösung in Ethanol) und fällt dann durch Zusatz von einigen Tropfen konz. NaOH jeweils das Mg-Hydroxid aus. Mit Titangelb erhält man so feuerrote Flocken, mit Chinalizarin kornblumenblaue Flocken.

Durch die Ausfällung mit konz. NaOH werden die Hydroxidniederschläge von Zink oder Aluminium (falls man diese Metalle vorher nicht ordentlich abgetrennt hat) als Na-Salze in Lösung gehalten. Störungen ergeben sich vor allem durch schlecht abgetrenntes Calcium. Das ausgefällte Ca-Hydroxid wird ebenfalls kräftig angefärbt, ist aber pulverförmig.

Der **Nachweis von Ammoniumion** erfolgt, indem man etwas Urprobe mit 4M NaOH erwärmt und mit einem feuchten pH-Papier auf  $\text{NH}_3$  prüft.

Zum **Nachweis der Alkalimetalle** versetzt man etwas wässrigen Extrakt der Urprobe mit je 1 mL Bariumchloridlösung und Bariumhydroxidlösung und kocht kurz auf. Dadurch werden Sulfate und Phosphate in Chloride umgewandelt und die meisten Kationen ausgefällt. Nach dem Zentrifugieren versetzt man die Lösung tropfenweise (möglichst geringer Überschuss wegen der Kaliumnachweise!) mit Ammoncarbonat, um die restlichen Metalle als Carbonate zu entfernen. Das Zentrifugat nach diesem Vorgang enthält nur mehr  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  als Kationen.

### Nachweis von $\text{Na}^+$ :

Flammenfärbung: intensiv gelb (gelbe Doppellinie bei 589,3 nm)

Auch Spuren von Natrium färben eine Flamme bereits gelb. Der Nachweis ist nur dann als positiv anzusehen, wenn die gelbe Flammenfärbung einige Zeit intensiv bestehen bleibt!

### Nachweis von $\text{K}^+$ :

Flammenfärbung: violett (mit konz. HCl ansäuern!)

Perchlorsäure fällt weißes kristallines  $\text{KClO}_4$