

Der qualitative Trennungsgang

Vorschriften für das Praktikum im Labor für Anorganische Chemie im Fachbereich Chemieingenieurwesen der FH Münster, Abt. Steinfurt

Vorbemerkungen

Zunächst sind mit den erhaltenen Proben Lösungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln durchzuführen. Dabei gilt folgende Reihenfolge:

1. Deionisiertes Wasser
2. Verd. Salzsäure
3. Konz. Salzsäure
4. Verd. Salpetersäure
5. Konz. Salpetersäure
6. Königswasser

I. Die Salzsäure-Gruppe

Enthaltene Ionen:



Die gelöste Probe wird mit verd. Salzsäure (HCl) versetzt und erhitzt. Man lässt die Lösung abkühlen und filtriert. Im Filterkuchen können sich folgende Verbindungen befinden:



Das Filtrat enthält die Kationen der Gruppen II – VI!

Man wechselt das Auffangglas und übergießt den Rückstand mehrfach mit siedend heißem Wasser, dabei geht Pb^{2+} in Lösung.

Nachweis für Pb^{2+}

Bei Abkühlen des Filtrats kristallisiert $PbCl_2$ wieder in charakteristischen langen, glänzend weißen Nadeln aus.

Ein zweiter, eindeutiger Nachweis ist, die Lösung oder rekrystallisierten Nadeln mit einem Essigsäure-Natriumacetat-Puffer und anschließend mit Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) zu versetzen. Es entsteht ein gelber Niederschlag von Bleichromat ($PbCrO_4$).

Nachweis von Hg_2^{2+}

Der Filtrerrückstand wird mit Ammoniak-Lösung (NH_3) behandelt. Dabei bildet sich unter Disproportionierung einerseits der weiße Komplex Quecksilber(II)-amidochlorid $[Hg(NH_2)]Cl$, andererseits wird elementares Quecksilber Hg^0 gebildet. Das elementare Quecksilber ist im Filter feinst verteilt und erscheint daher schwarz.

Nachweis von Ag⁺

Silber geht bei Ammoniakzugabe unter Komplexbildung in Lösung. Das zu prüfende Filtrat des Quecksilber-Nachweises wird mit Salpetersäure (HNO₃) versetzt. Durch dieses Ansäuern wird der Komplex zerstört und weißes Silberchlorid (AgCl) fällt wieder aus.

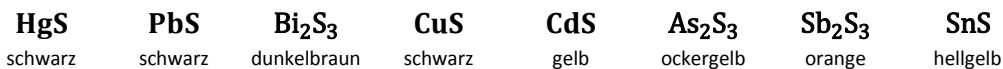
II. Die Schwefelwasserstoff-Gruppe

Achtung: Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas. Alle Arbeiten mit Schwefelwasserstoff und dessen Salzen, den Sulfiden, sind unter dem Abzug durchzuführen.

Enthaltene Ionen:



In das Filtrat der Salzsäure-Gruppe wird für einige Minuten Schwefelwasserstoff (H₂S) eingeleitet. Dann wird mit heißem Wasser in etwa auf das doppelte Volumen verdünnt (pH 5-6). Es wird weiter H₂S eingeleitet, bis sich der Niederschlag flockig abgeschieden hat und anschließend filtriert:



In starker Verdünnung bei pH 5 – 6 ist auf Vollständigkeit der Fällung zu prüfen und gegebenenfalls nochmals abzufiltrieren. **Das Filtrat ist aufzubewahren. Es enthält die Kationen der Gruppen III – V!**

Nach Wechseln des Auffangglases wird der Gesamtniederschlag mehrfach mit LiOH / KNO₃-Lösung gewaschen. Im Filter bleiben dann die Sulfide der Kupfer-Gruppe (HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS). Die Kationen der Arsen-Gruppe (As³⁺, Sb³⁺ und Sn^{2+/4+}) gehen beim Waschen als Hydroxo-, Thio- und Oxothiokomplexe in Lösung und sind demzufolge im Filtrat zu finden.

Die Kupfer-Gruppe

Auflösen der Kupfer-Gruppe

Der Filtrerrückstand wird mit halbkonz. Salpetersäure erhitzt, filtriert und erneut mit halbkonz. Salpetersäure (HNO₃) gewaschen. Bis auf Quecksilber gehen alle Ionen der Kupfergruppe bei diesem Vorgang wieder in Lösung.

Nachweis von Hg²⁺

Falls beim Lösen der Kupfergruppe ein Rückstand ungelöst vorliegen sollte, ist dieser in Königswasser zu lösen. Die Lösung wird nun weit eingedampft, mit verd. Salzsäure und Wasser aufgenommen. Durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid-Lösung SnCl₂ wird das Quecksilbersalz zu weißem Quecksilber(I)-chlorid (Hg₂Cl₂) reduziert.

Nachweis von Pb²⁺

Das Filtrat der Quecksilber-Abtrennung wird mit 3 ml halbkonz. Schwefelsäure (H₂SO₄) und bis zum Auftreten weißer Nebel eingedampft. Nach dem Abkühlen wird wenig verd. Schwefelsäure und etwas Wasser hinzugegeben. Ist nun ein Niederschlag vorhanden, so wird dieser abfiltriert. Mit dem Filtrat werden die restlichen Nachweise der Kupfergruppe durchgeführt.

Um eindeutig nachzuweisen, ob es sich dabei um Pb^{2+} handelt, behandelt man den Rückstand mit heißer, essigsaurer Natriumtartrat-Lösung. Nun wird die klare Lösung mit Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag von Bleichromat (PbCrO_4).

Nachweis von Bi^{3+}

Das Filtrat bzw. die klare Lösung der Blei-Abtrennung wird mit Ammoniak-Lösung (NH_3) im Überschuss versetzt. Dabei fällt Bismut(III)-hydroxid ($\text{Bi}(\text{OH})_3$) aus. Der Niederschlag wird abfiltriert. Den Filtrerrückstand übergießt man mit Natriumstannatlösung ($\text{NaOH} + \text{SnCl}_2$). Bei diesem Vorgang scheidet sich elementares Bismut ab, das schwarz erscheint.

Nachweis von Cu^{2+}

Ist die Lösung des Bismutnachweises tiefblau gefärbt, so ist dies ein eindeutiger Nachweis für Kupfer. Die blaue Färbung entsteht durch den Kupfertetrammin-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Nachweis von Cd^{2+}

Wenn der Nachweis für Kupfer positiv ausgefallen ist, so muss dieses quantitativ abgetrennt werden. Man erwärmt die blaue Lösung im Wasserbad mit Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), dadurch wird das Kupfer zum Metall reduziert und kann abfiltriert werden.

Zum Nachweis von Cadmium wird Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet. Ein gelber Niederschlag zeigt Cd^{2+} an.

Die Arsen-Gruppe

Präzipitieren der Arsengruppe

Das Filtrat der Abtrennung der Arsengruppe wird mit verd. Salzsäure (HCl) angesäuert. Dabei fallen die zuvor als Hydroxo-, Thio- und Oxothiokomplexe in Lösung gegangene Ionen wieder als Sulfide aus. Das Präzipitat wird abfiltriert, nitratfrei gewaschen und wieder in konz. Salzsäure aufgenommen. Die Lösung wird gekocht.

Nachweis von $\text{As}^{3+/5+}$

Ist in der gekochten Lösung ein gelber Niederschlag vorhanden, so ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Arsen anwesend. Um Arsen eindeutig nachzuweisen behandelt man den abgetrennten Rückstand mit heißer Ammoniumcarbonat-Lösung ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2).

Man kann Arsen entweder mit einer Magnesiamixtur ($1 \text{MgCl}_2 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) als weißes, kristallines Magnesiumammoniumarsenat ($\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) nachweisen, oder in salpetersaurer Lösung mit Ammoniummolybdat als gelbes, kristallines Ammoniummolybdoarsenat ($(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot aq]$).

Zusätzlich können Arsen und Antimon aus der Ursubstanz mit Hilfe der sogenannten Marshschen Probe nachgewiesen werden.

Nachweis von $\text{Sb}^{3+/5+}$

In die salzsaure, gekochte Lösung wird ein blanker Eisennagel gegeben. Befindet sich Antimon in der Lösung, so wird es zum Metall reduziert und scheidet sich in schwarzen Flocken am Nagel ab.

Zusätzlich können Arsen und Antimon aus der Ursubstanz mit Hilfe der sogenannten Marshschen Probe nachgewiesen werden.

Nachweis von Sn^{2+/4+}

Zinn (Sn^{2+/4+}) kann mittels der sogenannten Leuchtprobe nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck kann man die gekochte Lösung oder gelöste Ursubstanz verwenden.

Die Lösung wird mit konz. Salzsäure (HCl) und einigen Zinkgranalien (Zn) versetzt. Ein zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefülltes Reagenzglas wird in die Lösung getaucht und anschließend in die Brennerflamme gehalten. Um das Reagenzglas kann man bei Anwesenheit von Zinn ein blaues Leuchten beobachtet werden. Dies stammt von angeregtem Zinn(II)-chlorid (SnCl₂).

III. Die Urotropin-Ammoniumsulfid-Gruppe

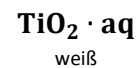
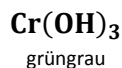
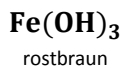
a.) Die Urotropin-Gruppe

Enthaltene Ionen:

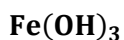


Der Schwefelwasserstoff wird verkocht und das Filtrat der II.-Gruppe wird mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure (HNO₃) versetzt um evtl. vorhandene Eisen-Ionen in die Oxidationsstufe (III) zu bringen. Es werden eine Spatelspitze Ammoniumchlorid und einige Milliliter 10 %iger Urotropinlösung zugegeben. Das Gemisch wird nun in der Brennerflamme erwärmt und durch Zersetzung des Urotropins werden langsam OH⁻-Ionen freigesetzt. Durch das Ammoniumchlorid ist das System gepuffert, der pH-Wert sollte bei 6 liegen. (Unbedingt prüfen!)

Dabei treten folgende Niederschläge auf:



Es ist abzufiltrieren. **Das Filtrat ist aufzubewahren. Es enthält die Kationen der Gruppen IIIb – VI!** Die Niederschläge mit heißem Wasser waschen, mit wenig heißer verd. Salzsäure (HCl) lösen und tropfenweise mit Natronlauge (NaOH) neutralisieren. Die Lösung wird nun im Volumenverhältnis 1:1 zu einer Mischung aus 30%iger Natronlauge und etwas 3%iger Wasserstoffperoxidlösung gegeben. (Alkalischer Sturz) Unter Rühren wird kurz zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert.



Nachweis von Fe³⁺

Falls beim alkalischen Sturz ein rostbrauner Niederschlag erhalten bleibt, so ist unter hoher Wahrscheinlichkeit Eisen enthalten. Um dies eindeutig nachzuweisen, wäscht man den Filtrerrückstand mit heißem Wasser und löst in heißer, verd. Salzsäure (HCl). Der Nachweis erfolgt mit Ammoniumthiocyanat (NH₄SCN). Bei positivem Nachweis ist die Lösung durch Eisenthiocyanat (Fe(SCN)₃) blutrot gefärbt.

Nachweis von Cr³⁺

Als Indiz für die Anwesenheit von Cr⁶⁺ ist das Filtrat gelb gefärbt. Der eindeutige Nachweis wird mit einigen Millilitern des Filtrats der Eisenabtrennung durchgeführt. Zu diesem Zweck wird das Wasserstoffperoxid verkocht und mit verd. Schwefelsäure (H₂SO₄) angesäuert. Nach Erkalten der Lösung gibt man Amylalkohol und Wasserstoffperoxid hinzu. Ist Chrom in der Probe enthalten,

erscheint eine vorübergehende Blaufärbung von Chromperoxid ($\text{CrO}(\text{O}_2)_2$). Lässt man die Lösung stehen, so schlägt die Farbe nach einiger Zeit unter Bildung von Cr^{3+} in Grün oder Violett um.

Nachweis von Al^{3+}

Das Filtrat der Eisenabtrennung wird mit Ammoniumchlorid (NH_4Cl) versetzt. Durch diese Zugabe fällt weißes Aluminiumhydroxid aus.

Zum Nachweis löst man das Aluminiumhydroxid mit konz. Essigsäure und setzt einige Tropfen Morin-Lösung hinzu. Auf der UV-Lampe kann man nun eine grüne Fluoreszenz erkennen. Eine Referenzprobe ist anzuraten, um die Fluoreszenz in der Farbe und insbesondere der Intensität zu vergleichen.

Nachweis von Ti^{4+}

Titan muss aus der Ursubstanz nachgewiesen werden. Eine Spatelspitze der Substanz wird im Reagenzglas fünf Minuten mit 3 ml konz. Schwefelsäure gekocht. (Vorsicht!!! Siedeverzug mit heißer konzentrierter Säure möglich!!!) Nach dem Erkalten gibt man 2–3 Tropfen 3%ige Wasserstoffperoxidlösung hinzu. Eine gelborange Färbung, hervorgerufen durch das Peroxotitan-Kation zeigt die Anwesenheit von Titan an.

III. Die Urotropin-Ammoniumsulfid-Gruppe

b.) Die Ammoniumsulfid-Gruppe

Enthaltene Ionen:



Das Filtrat der Gruppe IIIa wird schwach ammoniakalisch gestellt (pH 8–9), die Lösung erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nickelsulfid bildet leicht eine kolloidale Lösung und läuft durch den Filter. Diese Störung lässt sich vermeiden, wenn man zur Fällung ver. Essigsäure gibt. Allerdings geht dadurch evtl. gefälltes Mangansulfid wieder in Lösung. In dieser Gruppe sind die folgenden Niederschläge zu erwarten:



schwarz



schwarz



weiß



fleischfarben

Es ist abzufiltrieren. **Das Filtrat ist aufzubewahren. Es enthält die Kationen der Gruppen IV und V!** Nachdem man das Glas gewechselt hat, ist mit verd. Essigsäure aufzuschlämmen und zu erwärmen. Durch diesen Vorgang werden evtl. vorhandene Mangan-Ionen wieder in Lösung gebracht. Es wird abfiltriert. Das Filtrat wird für den folgenden Mangannachweis herangezogen.

Nachweis von Mn^{2+}

Ein Teil des Filtrats wird mit 1 ml Schwefelsäure, 3 Tropfen Silbernitrat und einer Spatelspitze Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Diese Mischung wird fünf Minuten im Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von Mangan-Ionen entsteht durch Permanganat eine rotviolette Färbung.

Alternativ kann man auch Blei(IV)-oxid zur Oxidation benutzen. In diesem Fall ist mit 1–2 ml konz. Salpetersäure anzusäuern. Dieser Nachweis kann auch aus der Ursubstanz erfolgen.

Nachweis von Zn^{2+}

Der Filtrerrückstand der Manganabtrennung wird mit verd. Salzsäure aufgeschlämmt, erwärmt und filtriert. Durch diesen Vorgang gehen Zink-Ionen in Lösung. Das Filtrat versetzt man mit Kaliumhexacyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$). Bei Anwesenheit von Zink-Ionen fällt ein braungelber Niederschlag aus, der in verd. Säuren unlöslich ist.

Nachweis von Ni^{2+}

Der Filtrerrückstand der Zinkabtrennung wird mit verd. Essigsäure und 2 Tropfen 3 %-iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt, das Wasserstoffperoxid wird anschließend verkocht. Dabei gehen sowohl Nickel-Ionen, als auch Cobalt-Ionen in Lösung. Zum Nachweis von Nickelionen stellt man einen Teil der erhaltenen Lösung ammoniakalisch und versetzt mit Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim). Ein rosaroter Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Nickel an.

Nachweis von Co^{2+}

Um Cobalt-Ionen nachzuweisen, kann man eine Boraxperle mit dem Gruppen-Niederschlag machen. Eine intensiv-blau gefärbte Boraxperle zeigt Cobalt an.

Alternativ kann man die zuvor beim Lösen von Nickelsulfid und Cobaltsulfid erhaltene Lösung nochmals mit konz. Essigsäure versetzen, dann Ammoniumthiocyanat und Amylalkohol hinzugeben. Ist die organische Alkoholschicht blau gefärbt, so sind Cobalt-Ionen anwesend.

IV. Die Ammoniumcarbonat-Gruppe

Enthaltene Ionen:



Das Filtrat der IIIb-Gruppe wird mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und stark eingeeengt. Nach Zugabe von 2 ml Salpetersäure wird in einer Porzellanschale abgeraucht. (ABZUG!). Der Rückstand sollte dabei nicht geglüht werden. Nach dem Abkühlen wird mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniakwasser ammoniakalisch gestellt. Dann setzt man 2 ml Ammoniumcarbonat hinzu und hält die Mischung 2 Minuten in der Siedehitze.



Es ist abzufiltrieren und mit heißem Wasser zu waschen. **Das Filtrat ist aufzubewahren. Es enthält die Kationen der Gruppe V!** Der Niederschlag ist in wenig verd. Salzsäure zu lösen und die Flammfärbung zu prüfen.



blaßgrün



karminrot



ziegelrot

Nachweis von Ba^{2+}

Die Lösung wird mit Natriumacetat gepuffert, bis der pH-Wert zwischen 4 und 5 liegt. Nun wird tropfenweise Kaliumdichromat hinzugegeben und, sofern ein Niederschlag erkennbar ist, abfiltriert. Der Niederschlag besteht aus gelbem Bariumchromat. Ist es vorhanden, so muss es vor dem Strontium-Nachweis vollständig abgetrennt werden. Da es oft hartnäckig zur Kristallisationsverzögerung neigt, muss es durch Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht werden. Das Filtrat sollte nur schwach gelb gefärbt sein.

Nachweis von Sr^{2+}

Im Filtrat müssen die Strontium- und Calcium-Ionen vom Chromat getrennt werden. Mit verd. Ammoniak ist ammoniakalisch zu stellen und 2 ml Ammoniumcarbonat-Lösung zuzugeben. Es ist abzufiltrieren, Strontium- und Calciumcarbonat verbleiben im Filter, das Filtrat kann verworfen werden.

Der Niederschlag ist in wenig Salzsäure zu lösen und mit Ammoniumsulfat-Lösung zu versetzen. Entsteht nun ein weißer Niederschlag, so ist dies ein sicherer Nachweis für die Anwesenheit von Strontium-Ionen. Ist er positiv, so ist das entstandene Strontiumsulfat quantitativ abzutrennen.

Nachweis von Ca^{2+}

Das Filtrat der Strontiumsulfat-Fällung wird ammoniakalisch gestellt, erwärmt und mit Ammoniumoxalat versetzt. Ein weißer Niederschlag zeigt Calciumoxalat an.

V. Lösliche Gruppe

Nach Abtrennen der IV. Gruppe wird die verbliebene Lösung stark eingeeengt. Etwa 1 ml der Lösung wird mit einigen Tropfen verd. Salzsäure angesäuert und die Flammenfärbung geprüft:

Mg^{2+}	K^+	Na^+	Li^+	NH_4^+
keine Färbung	fahl violett (Kobaltglas bei Gegenwart von Na)	intensiv gelb erscheint sofort und hält länger als 1 Minute an	karminrot	fahlgelbe untypische Färbung

Aus der restlichen Lösung werden Magnesium- und Kalium-Ionen nebeneinander nachgewiesen. Ammonium wird aus der Ursubstanz nachgewiesen.

Nachweis von Mg^{2+}

Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der sauren Lösung mit einem kleinen Tropfen Titangelb-Reagenzlösung versetzt. Tropfenweise wird 0,2 mol/l NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion zugegeben. Eine Rotfärbung bzw. ein roter Niederschlag zeigt Magnesium-Ionen an. Es ist eine Blindprobe zu erstellen!

Nachweis von K^+

Neben der fahl violetten Flammenfärbung gibt es folgenden Nachweis: Die salzsaure Lösung wird mit Perchlorsäure versetzt. Bei Anwesenheit von Kalium-Ionen fällt weißes Kaliumperchlorat aus. Unter dem Mikroskop kann man rhombische Kristalle erkennen.

Nachweis von Na^+

Die langanhaltende Flammenfärbung mit der charakteristischen Doppellinie bei 589,0 und 589,6 nm (intensiv gelb) ist der eindeutige Nachweis für Natriumionen.

Nachweis von Li^+

Auch hier ist die Flammenfärbung der Nachweis der Wahl. Natrium verdeckt die Farbe, kann aber wie beim Kalium mit einem Kobaltglas gefiltert werden. Die Spektrallinien liegen bei 671 und 610 nm.

Nachweis von NH_4^+

Starke Basen verdrängen schwächere Basen aus ihren Salzen. Die Ursubstanz wird mit Natriumhydroxid-plättchen verrieben und auf ein Uhrglas gegeben. Ein angefeuchtetes

Lackmuspapier wird in einem zweiten Uhrglas „angeklebt“. Die beiden Uhrgläser werden aufeinander gesetzt, nachdem das untere Uhrglas mit einigen Tropfen Wasser versetzt wurde. Aufsteigende Ammoniakdämpfe färben das Lackmuspapier blau.