

1 Der Trennungsgang – Identifizierung von Elementen

1.1 Einleitung

Während das vergangene Semester ganz im Zeichen der *chemischen Reaktion* stand, sollen Sie sich in diesem Semester verstärkt mit *Stoffen und ihren Eigenschaften* auseinandersetzen. Eine Möglichkeit, dies zu tun, ist die qualitative Analyse von Stoffgemischen. Dafür werden Sie Reaktionen kennen lernen, mit denen Sie Substanzen identifizieren können.

Liegen allerdings mehrere Elemente als Ionen nebeneinander vor, können diese sich gegenseitig behindern. Entsprechende Nachweisreaktionen sind dann nicht mehr als charakteristisch für ein bestimmtes Element anzusehen. Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts wurde daher von *Carl Remigius Fresenius* der so genannte *Trennungsgang* entwickelt. Mit ihm können Kationen durch fraktionierte Fällung voneinander separiert werden, um sie anschließend mit entsprechenden Nachweisreaktionen zu identifizieren.

Durch das Arbeiten mit dem Trennungsgang werden Sie

- *eine Menge über Stoffe und ihre charakteristischen Reaktionen erfahren,*
- *ihr experimentelles Arbeiten erweitern,*
- *vernetztes und strukturiertes Denken trainieren*
- *und die Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen wiederholen, die Sie im vergangenen Semester erlernt haben.*

Noch ein paar Hinweise:

Punkteverteilung:

Während des Arbeitens mit dem Trennungsgang werden Sie vier Lehranalysen durchführen, bei denen Sie eine bestimmte Punktzahl erreichen müssen. Die nachfolgende Tabelle zeigt auf, wie viel Ionen in den einzelnen Analysen nachzuweisen sind und wie viel Punkte Sie dafür bekommen können. Die maximale Punktzahl beträgt 22. Insgesamt sollten Sie mindestens 11 Punkte erreichen.

	Anz. der enthalt. Ionen	maximale Punktzahl
1. Lehranalyse	5	5
2. Lehranalyse	3	4
3. Lehranalyse	3-4	4
4. Lehranalyse	7-10	10
	Summe der Punkte:	23
	mindestens zu erreichende Punktzahl:	14

Die Punktevergabe erfolgt nach folgendem Schema:

Werden bei einer Lehranalyse bereits beim ersten Versuch alle Ionen korrekt angegeben, wird die maximale Punktzahl vergeben. Ist dagegen ein zweiter Versuch nötig (der am selben Praktikumstag durchgeführt werden muss), wird ein Punkt abgezogen. Alle Ionen, die beim zweiten Versuch falsch bzw. nicht genannt werden, ergeben jeweils einen weiteren Punktabzug.

Literatur:

Als zusätzliche Literatur werden folgende Bücher empfohlen, die in ausreichendem Umfang in der Bibliothek vorhanden sind:

Gerdas, E., Qualitative Anorganische Analyse, Vieweg, Wiesbaden 1998
Jander, G., Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, Jander, Blasius, 13. Aufl. (bearbeitet von Strähle, J., Schweda, E.), Hirzel, Stuttgart 1990

In diesen Büchern finden Sie auch zu den einzelnen Elementen die wichtigsten Informationen über Vorkommen, Herstellung, Verwendung und Eigenschaften. Sie sollten daher mit mindestens einem der Bücher parallel zum Skript arbeiten.

Protokolle:

In diesem Semester sollten Sie beim Protokollieren folgendes beachten:

Für die Abschnitte „Charakteristische Nachweisreaktionen für Anionen/Vorproben für Kationen“ genügt es, bei den einzelnen Reaktionen kurz zu beschreiben, was Sie getan haben, und entsprechende Reaktionsgleichungen anzugeben.

Ähnliches gilt für das Durchführen der Gruppentrennungen. Wichtig ist auch hier, sämtliche Reaktionsgleichungen anzugeben, damit Ihnen bewusst wird, welche Vorgänge im Einzelnen abgelaufen sind.

Entsorgung:

Filterrückstände, Magnesiastäbe und -rinnen werden in den Behälter für Feststoffabfälle oder in den Hausmüll gegeben. Die anfallenden Lösungen werden je nach Analyse in zwei Behältern („Sodauszug“ und „Vollanalyse“) gesammelt und anschließend von Ihnen umweltgerecht aufgearbeitet.

1.2 Nachweis von Anionen

1. Halbtage

1.2.1 Charakteristische Nachweisreaktionen

Im Folgenden sollen Sie zunächst charakteristische Nachweisreaktionen wichtiger Anionen kennen lernen. Setzen Sie sich dafür Analysenlösungen (AL) der nachzuweisenden Anionen an, indem Sie eine Mikrospatelspitze eines entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzes in 1 ml Wasser lösen. Die anfallenden Abfälle werden, sofern nicht anders angegeben, in den Behälter „Sodauszug“ gegeben.

Achtung:

1. Arbeiten Sie stets mit entmin. Wasser und spülen Sie sämtliche Geräte vor Gebrauch mit entmin. Wasser ab, um den Eintrag von Fremdionen zu vermeiden.
2. Verschließen Sie Reagenzienflaschen sofort nach dem Gebrauch und geben Sie keine entnommenen Reagenzien in die Vorratsflaschen zurück.
3. Gehen Sie mit den Chemikalien stets sparsam um!
4. Überprüfen Sie stets die pH-Werte mit Indikatorpapier (durch Auftüpfeln der Lösung mit einem Glasstab).



1. Nachweis von Chlorid-Ionen (Cl^-)

Durchführung:

- Die AL wird mit verd. Salpetersäure leicht angesäuert und tropfenweise mit AgNO_3 -Lösung versetzt. Es bildet sich ein *weißer, käsiger* Niederschlag von AgCl , der nach längerem Stehen dunkel wird.
- Nach dem Fällen wird der Niederschlag auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu dem einen Reagenzglas wird verdünnte Ammoniak-Lösung, zu dem anderen Natriumthiosulfat-Lösung gegeben. Der Niederschlag löst sich unter Komplexbildung.
- Abschließend können Cl^- -Ionen in Leitungswasser nachgewiesen werden.

Achtung: Ammoniakalische Silber-Lösungen müssen vor der Entsorgung mit verd. Salpetersäure angesäuert werden, da sich sonst beim Stehenlassen explosives „Knallsilber“ (AgN_3) bilden kann.

2. Nachweis von Bromid- und Iodid-Ionen (Br^- , I^-)

Durchführung:

Wie bei der Chlorid-Lösung wird mit einer Bromid- und einer Iodid-Lösung verfahren. Es bilden sich *schwach gelbliches* AgBr und *gelbes* AgI . Beide sind in Ammoniak-Lösung schwer, in Natriumthiosulfat-Lösung dagegen leicht löslich.

Fragen und Aufgaben:

- AgCl löst sich in Ammoniak-Lösung gemäß $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Was könnte eine erneute Zugabe von Salpetersäure bewirken?
- Gegeben sei eine Lösung von Cl^- , Br^- und I^- . Wie können die Chlorid-Ionen von den Bromid- und Iodid-Ionen abgetrennt werden?
- Warum werden die Silberhalogenide nach längerem Stehen dunkel?
- Schlagen Sie in der Fachliteratur nach, worauf die unterschiedliche Farbe der Silberhalogenide beruht.

3. Nachweis von Nitrat-Ionen (NO_3^-) - Ringprobe

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit einigen Tropfen einer Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt. Anschließend wird das Reagenzglas stark geneigt und die Lösung langsam mit konz. Schwefelsäure unterschichtet.

Ein *brauner* Ring zeigt an der Schichtgrenze Nitrat-Ionen an. Dieser Nachweis ist unter dem Namen *Ringprobe* bekannt.

Erklärung: Das Nitrat-Ion wird durch Eisen(II)-sulfat zu Stickstoffoxid reduziert, welches mit überschüssigem Eisen(II)-sulfat zu Eisennitrososulfat reagiert.



Hinweis: Nitrit-Ionen würden diesen Nachweis stören, da die Lösung bereits vor der Unterschichtung mit Schwefelsäure braun wäre. Anwesende Nitrit-Ionen werden daher zuvor durch Kochen mit Harnstoff beseitigt.

Fragen und Aufgaben:

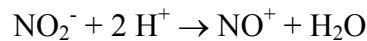
1. Zeichnen Sie die Lewisformeln von NO_3^- und NO .
2. Was bewirkt die konz. Schwefelsäure?

4. Nachweis von Nitrit- und Nitrat-Ionen (NO_2^- , NO_3^-) mit dem Lungen-Reagenz

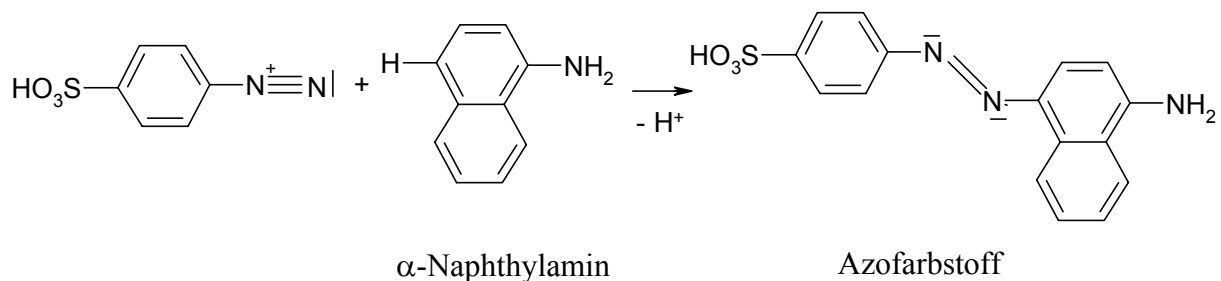
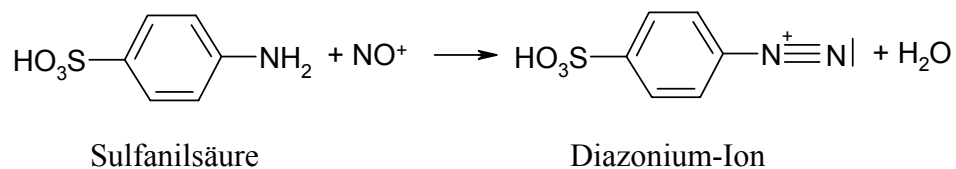
Durchführung:

- a) Eine Mikrospatelspitze α -Naphthylamin wird in etwas Sulfanilsäure gelöst (Lungen-Reagenz). Die nitrithaltige AL wird mit konz. Essigsäure angesäuert und tropfenweise mit dem Lungen-Reagenz versetzt. Die *Rotfärbung* des gebildeten Azofarbstoffs zeigt Nitrit-Ionen an.

Erklärung: Nitrit reagiert in saurer Lösung zum Nitrosyl-Kation (Nitrosonium-Ion).



Durch das Nitrosylkation werden Sulfanilsäure und α -Naphthylamin zu einem rotvioioletten Azofarbstoff gekuppelt.



- b) Bei Nachweis von Nitrat-Ionen werden diese zunächst durch etwas Zink-Pulver reduziert.

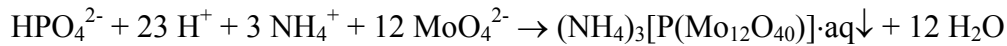
Entsorgung:

Die Reste werden in den Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel gegeben.

5. Nachweis von Phosphat-Ionen (PO_4^{3-})

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniummolybdat-Lösung ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) versetzt. Oft entsteht bereits in der Kälte, mitunter auch erst nach Erwärmen und einigem Stehenlassen, ein *gelber* Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat.



Probieren Sie diesen Nachweis ebenfalls mit Cola aus.

6. Nachweis von Sulfat-Ionen (SO_4^{2-})

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Salzsäure angesäuert und tropfenweise mit Bariumchlorid-Lösung versetzt. Es entsteht ein *weißer, feinkörniger* Niederschlag von Bariumsulfat.

Hinweis: Das Ansäuern der Lösung ist nötig, weil Barium auch mit anderen Anionen Niederschläge bildet, die jedoch in Säuren löslich sind.

Fragen und Aufgaben:

1. Warum darf die AL nicht mit Schwefelsäure angesäuert werden?
2. Zeichnen Sie die Lewisformel von SO_4^{2-} .
3. Wofür wird BaSO_4 verwendet und warum?

7. Nachweis von Sulfid-Ionen (S^{2-})

Durchführung:

Die AL bzw. direkt das Salz werden mit verd. Salzsäure angesäuert. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der nach faulen Eiern riecht.

An die Reagenzglasöffnung wird ein mit Bleiacetat-Lösung (*Vorsicht: T!*) angefeuchtetes Filterpapier gehalten. Dies färbt sich durch entstehendes Bleisulfid *schwarz*.

Entsorgung:

Das Filterpapier kommt in den Abfallbehälter für Feststoffe. Die übrigen Reste werden im Behälter „Sodauszug“ gesammelt.

Fragen und Aufgaben:

1. Informieren Sie sich über die Toxizität von H_2S .
2. Warum riechen faule Eier nach H_2S ?

8. Nachweis von Carbonat-Ionen (CO_3^{2-})**Durchführung:**

Ein Mikrolöffel eines festen Carbonatsalzes wird in ein Schnappdeckelglaschen mit ein paar Tropfen verd. Salzsäure versetzt. Das Schnappdeckelglaschen wird schnell mit einem Gärröhrchen verschlossen, das mit klarem, gesättigtem Kalkwasser gefüllt ist. Eventuell wird etwas erwärmt.

Es entsteht ein Gas, das mit den Calcium-Ionen einen *weißen* Niederschlag bildet.

Fragen und Aufgaben:

1. Welches Reagenz könnte man anstelle des Kalkwassers verwenden?
2. Wie könnte eine Apparatur aussehen, die ohne ein Gärröhrchen auskommt?
3. Überlegen Sie sich, wie man das Kohlendioxid der ausgeatmeten Luft nachweisen könnte?

9. Nachweis von Acetat-Ionen (CH_3COO^-)**Durchführung:**

Ein Mikrolöffel eines Acetatsalzes wird mit Kaliumhydrogensulfat im Mörser verrieben. Dabei wird Essigsäure verdrängt, die an ihrem *stechenden Geruch* zu erkennen ist.

Fragen und Aufgaben:

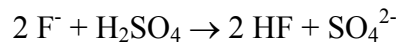
1. Welches Prinzip steckt hinter der Tatsache, dass Essigsäure aus einem Acetat entweicht, wenn HSO_4^- als saures Ion hinzugegeben wird? (Das gleiche passiert bei Zugabe von Salzsäure zu Carbonaten – s. Carbonatnachweis.)

10. Nachweis von Silikat-Ionen (SiO_3^{2-}) - *Wassertropfenprobe***Durchführung:**

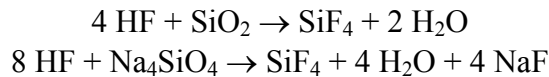
Der Versuch sollte im Abzug durchgeführt werden!

In einem Bleitiegel werden je ein Mikrolöffel Calciumfluorid und SiO_2 (alternativ kann ein Silikat verwendet werden) und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure zu einem Brei vermischt. Der Tiegel wird mit einem durchlochtem Bleideckel bedeckt und in ein vorher erwärmtes Wasserbad gehängt. Auf das Loch des Bleideckels wird ein angefeuchtetes Stück schwarzes Filterpapier gelegt. Nach einigen Minuten kann das Filterpapier wieder entfernt werden. Es sollte ein grau-weißer Fleck zu sehen sein.

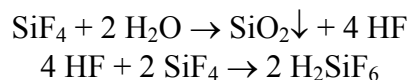
Erklärung: Fluoride reagieren beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Fluorwasserstoff (*Vorsicht: T!*).



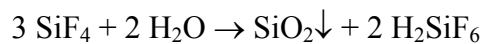
In Gegenwart von Siliciumdioxid oder Silikaten entsteht gasförmiges Siliciumtetrafluorid.



Wasser wird in Anwesenheit von Siliciumtetrafluorid durch die Bildung eines farblosen Niederschlags von SiO_2 getrübt. Gleichzeitig entsteht lösliche Hexafluorokieselsäure.



Bruttoreaktion:



Hinweis: Analog können Fluorid-Ionen nachgewiesen werden. Fluorwasserstoff bzw. Flusssäure sind sehr aggressive Reagenzien und können auf der Haut schwere Verletzungen verursachen. Mit Fluorwasserstoff wird auch heute noch Glas geätzt.

11. Nachweis von Borat-Ionen (BO_3^{3-})

Durchführung:

Auch dieser Versuch sollte im Abzug durchgeführt werden!

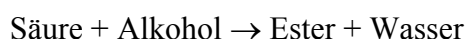
In einer Abdampfschale wird ein Mikrospatel Borax mit etwas Methanol und konz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird erhitzt und die entweichenden Dämpfe entzündet. Es entsteht eine *grüne* Flamme.

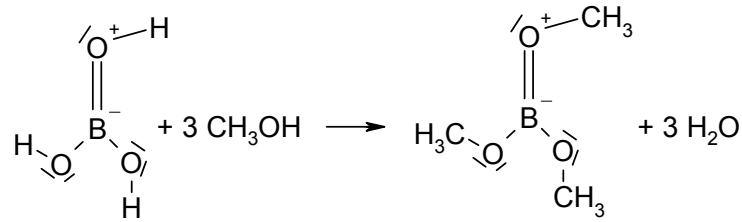
Erklärung: Borate reagieren mit Säuren unter Bildung von Borsäure.



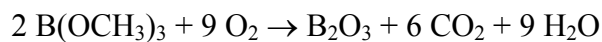
Borsäure kann mit Methanol zu Borsäuretrimethylester umgesetzt werden. Diese Reaktion wird durch konz. Schwefelsäure katalysiert.

Ester sind ganz allgemein Verbindungen, die aus Säuren und Alkoholen unter Wassereliminierung entstehen.





Borsäuretrimethylester brennt mit grüner Flamme.



Merke: Ein Ester ist eine organische Verbindung und verbrennt als solche stets zu CO_2 und H_2O .

Entsorgung:

Die Reste können verworfen werden.

Informatives über Methanol [1]:

Methanol ist stark toxisch. Es verursacht Schäden des Zentralnervensystems, insbesondere der Sehnerven mit nachfolgender Erblindung. Die Flüssigkeit kann auch über die Haut aufgenommen werden. Nieren, Leber, Herz und andere Organe werden geschädigt, die Folgen treten mit Verzögerung auf. Die Gefährdung durch Einatmen der Dämpfe ist geringer als bei Aufnahme durch den Mund. Vergiftungssymptome: Rausch, Bauchkrämpfe, Schwindel, Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen, Schwächeanfälle, nur leichte Narkose, später Sehstörungen, Bewusstlosigkeit, Atemstillstand. Die tödliche Dosis wird auf 30-100 ml geschätzt, es wurden jedoch auch schon Todesfälle mit nur 5 ml bekannt.

Bei Weinbranddestillationen kann anstelle des gewünschten Ethanol auch das toxische Methanol entstehen. Sie können daher denselben Versuch beispielsweise auch als Methanol-Nachweis in Wodka durchführen.

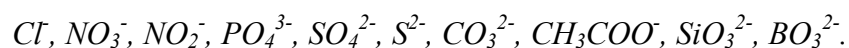
Fragen und Aufgaben:

1. Zeichnen Sie die Lewisformel von Borax.

1.2.2 Analyse einer unbekannt Substanz mit dem Sodauszug

2. Halbtage

Ihre Aufgabe ist es nun herauszufinden, welche Anionen in einer für Sie unbekannt Substanz vorhanden sind (1. Lehranalyse). Die Substanz, die Sie bekommen werden, wird in Wasser löslich sein und fünf der folgenden Anionen enthalten:



Für die Analyse von Anionen existiert kein Trennungsgang wie bei den Kationen. Sie werden parallel nachgewiesen. Allerdings muss dabei folgendes beachtet werden:

Die Ionen NO_3^- , NO_2^- (beide mit dem Lunges-Reagenz), CO_3^{2-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-} und BO_3^{2-} können direkt durch *Vorproben* aus der so genannten *Ursubstanz* (US) nachgewiesen werden. Dazu nehmen Sie einfach eine Mikrospatelspitze der Analysensubstanz und führen die entsprechende Nachweisreaktion durch.

Für die übrigen Anionen ist es notwendig, zunächst einen *Sodaauszug* herzustellen. Dazu versetzen Sie 1 Teil ihrer Analysensubstanz mit 2-3 Teilen Soda (Na_2CO_3) und etwa 50 ml Wasser. (Verbrauchen Sie nicht Ihre gesamte Substanz. Sie könnten Sie noch für Kontrollexperimente benötigen.) Das Gemisch kochen Sie etwa 10 Minuten lang und filtrieren bzw. zentrifugieren vom Ungelösten ab.

Der Grund für dieses Vorgehen ist, dass in der Substanz Kationen vorliegen können, die die Nachweisreaktionen stören, weil sie Reaktionen mit den Nachweisreagenzien eingehen. Sie müssen daher zunächst aus der AL durch Fällern entfernt werden. Durch Zugabe des basischen Natriumcarbonats fallen beispielsweise Eisen und Magnesium als Hydroxide, während Barium und Calcium Carbonate bilden. In der zurückbleibenden klaren Lösung, dem so genannten Sodaauszug, können nun die Anionen identifiziert werden. Dazu entnehmen Sie jeweils 1 ml des Sodaauszugs und säuern zunächst nach Vorschrift mit einer entsprechenden Säure an. Dabei ist vorsichtig zu verfahren, da die Soda-Säure-Mischung durch das freiwerdende CO_2 stark aufschäumen kann. Sicherheitshalber sollte der pH-Wert getestet werden.

Wird nicht angesäuert, so wird z.B. der Sulfat-Nachweis gestört, weil bei der BaCl_2 -Zugabe unwillkürlich das noch vorhandene CO_3^{2-} eine Fällung des Bariums als BaCO_3 bewirkt. BaSO_4 wird dadurch vorgetäuscht. Der Chlorid-Nachweis wird gestört, weil im noch basischen Medium weißes AgOH ausfällt.

1.2.3 Wiederholungsfragen

Die folgenden Fragen sollen dazu dienen, das Gelernte zu vertiefen.

1. Welche Anionen können aus dem Sodaauszug nachgewiesen werden?
2. Warum können nicht alle Anionen aus der Festsubstanz nachgewiesen werden?
3. Welche Farbe hat der Silberbromid-Niederschlag?
4. Warum muss beim Chlorid-Nachweis in salpetersaurer Lösung gearbeitet werden?
5. Nennen Sie ein Reagenz, in dem sich Silberchlorid löst. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
6. In welcher Weise werden Silbersalze durch Licht beeinflusst? Wo findet dies Anwendung?
7. Welches Reagenz nehmen Sie zum Fällern von Sulfat-Ionen? Warum können Sie dabei nicht mit Schwefelsäure ansäuern?
8. Nennen Sie das Salz, das bei der Ringprobe des Nitrat-Nachweises zugegeben wird.
9. Welches Gas entsteht beim Ansäuern einer sulfidhaltigen Verbindung?
10. Mit welcher Verbindung verdrängt man Essigsäure aus Acetaten?
11. Schreiben Sie die Lewisformel des Acetat-Ions.
12. Was passiert, wenn Sie ein Fluorid in einem Reagenzglas mit Schwefelsäure versetzen?
13. Welche Verbindung trübt den Wassertropfen beim Silikat-Ionen-Nachweis?
14. Nennen Sie das Reagenz, mit dem Sie den Phosphat-Ionen-Nachweis durchführen.
15. Beschreiben Sie den Borat-Ionen-Nachweis.

1.3 Vorproben für Kationen

3. Halbttag

1.3.1 Das Arbeiten mit der Ursubstanz

1.3.1.1 Untersuchen der Farbe

Analog zu den Anionen können Sie auch bei den Kationen *Vorproben* aus der US durchführen, um diese zu identifizieren. Bevor Sie dies tun, sollten Sie jedoch die Analysesubstanz einer optischen Prüfung unterziehen. Insbesondere die Farbe kann hier wichtige Hinweise geben.

Farbe	Beispiele für gefärbte Salze
Schwarz	PbO ₂ , PbS, FeS, CuO, CoS, Co ₃ O ₄
Braun	PbO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃ , MnO ₂ , Ag ₂ O
Violett	KMnO ₄
(Tief-)blau	Cu ^{II} -Salze (wasserfrei farblos!)
Grün	NiSO ₄ ·7 H ₂ O (wasserfrei gelb!), CuCl ₂ ·2 H ₂ O, CuCO ₃
Hellgrün	FeSO ₄ (wasserfrei gelb!)
Gelb	PbO, Bi ₂ O ₃ , K ₄ [Fe(CN) ₆]
Rosa	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ -Salze (wasserfrei blau!), [Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ -Salze
Rot	K ₃ [Fe(CN) ₆], Pb ₃ O ₄

Tab. 1.1 Farben von Salzen und Beispiele für deren Zuordnung.

1.3.1.2 Flammenspektroskopie

Fast alle Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe (Alkali- und Erdalkalimetalle) lassen sich mit Hilfe der *Flammenspektroskopie* identifizieren. (Der Name „Spektroskopie“ leitet sich von der griechischen Bezeichnung für „Erscheinung“ ab.)

Bringt man leicht zu verdampfende Alkali- bzw. Erdalkalisalze (z.B. Chloride) in die nichtleuchtende Brennerflamme, werden die Elemente atomisiert und insbesondere ihre Valenzelektronen so angeregt, dass sie in eine höhere Schale übergehen. Fallen sie wieder in den Grundzustand zurück, wird die vorher aufgenommene Energie in Form von Licht emittiert, was als Flammenfärbung sichtbar wird. So senden *Natriumatome* beim Erhitzen in einer Flamme *gelbes* Licht aus – dieser Effekt wird beispielsweise in einigen gelb leuchtenden Straßenlaternen ausgenutzt. Das unter gleichen Umständen von *Kaliumatomen* emittierte Licht ist *violett*. *Rubidium* führt zu einer *rot-violetten* Flammenfärbung (der Name „Rubidium“ leitet sich von der lateinischen Bezeichnung für „rot“ ab), und *Cäsium* (von der lateinischen Bezeichnung für „himmelblau“ abgeleitet) färbt Flammen *hellblau*.

Am spektakulärsten treten die Flammenfärbungen der genannten Elemente bei Feuerwerken auf.

Im Allgemeinen handelt es sich bei emittiertem Licht um eine Mischung verschiedener einzelner Farben. Diese Mischung lässt sich in ihre Komponenten zerlegen, wenn man einen Lichtstrahl durch ein Prisma leitet. Dadurch ergibt sich ein Bild, das einem Regenbogen ähnelt. (Auch ein Regenbogen entsteht dadurch, dass Sonnenlicht durch einzelne Regentropfen in die verschiedenen Farben zerlegt wird, aus denen es besteht.) Die Auftragung der unterschiedlichen Farben des Lichts nebeneinander bezeichnet man als *Spektrum*. Zur Erzeugung eines Spektrums leitet man das von einer Lichtquelle emittierte Licht zunächst durch einen schmalen Spalt (s. Abb. 1.1). Der dadurch erzeugte Strahl passiert ein Prisma und wird dort in seine einzelnen Farben zerlegt. Jede der dabei entstehenden farbigen Linien ist ein Abbild des ursprünglichen Spaltes. Man bezeichnet sie als *Spektrallinien*.

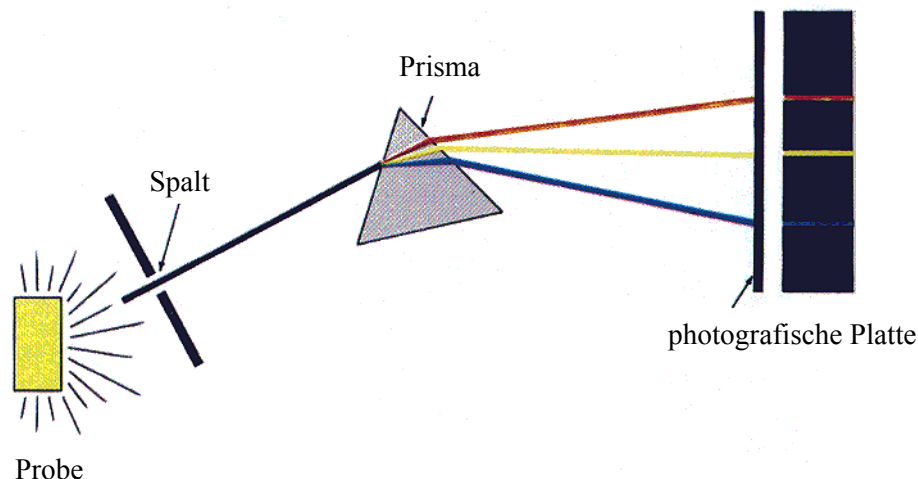


Abb. 1.1 Schematische Darstellung einer Apparatur zur Erzeugung eines Spektrums.

1.3.1.3 Durchführen von Vorproben

Sie sollen nun an entsprechenden Salzen flammenspektroskopische Untersuchungen und andere Vorproben üben. Die Vorproben, wie sie hier beschrieben sind, können bei einer Analyse sowohl direkt an der Ursubstanz als auch später im Trennungsgang an den entsprechenden Niederschlägen durchgeführt werden.



1. Nachweis von Alkali- und Erdalkalimetallen mit Hilfe der *Flammenspektroskopie*

- a) Geben Sie auf mehrere Uhrgläser verd. Salzsäure sowie kleine Proben von Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ca-, Sr- und Ba-Salzen (am besten Chloride). Glühen Sie dann ein Magnesiastäbchen in der heißesten Flammenzone so lange aus, bis sich die Flamme nicht mehr verfärbt. (Meistens ist die Flamme zu Beginn durch Na-Verunreinigungen gelb gefärbt, was die Untersuchung der Salze stört.) Anschließend wird das Magnesiastäbchen zunächst in die Salzsäure, dann in ein Salz und schließlich in die Brennerflamme gehalten. Die Flammenfärbung wird mit dem Auge und über ein Handspektroskop beobachtet und die Spektrallinien mit den Literaturwerten verglichen (s. z.B. [2,3]).

- b) Mischt man das Na-Salz mit einem anderen, überdeckt die gelbe Na-Flamme die anderen Farben. Die Flamme ist in diesem Fall durch ein Cobaltglas zu beobachten.

Entsorgung:

Vom benutzten Ende des Magnesiastäbchens werden ca. 3 cm abgebrochen und in den Hausmüll gegeben. Das andere Stück des Stäbchens kann wiederverwendet werden. Die Salzreste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben. Der Brenner wird bei Bedarf mit Leitungswasser gespült.

Hinweis: Magnesiastäbchen wurden früher tatsächlich aus Magnesia, MgO, hergestellt. Mittlerweile bestehen sie jedoch aus Alumosilikaten.

Zusammenfassung der Farben:

Li	karminrot
Na	gelb
K	violett (durch ein Co-Glas karminrot)
Rb	rot-violett
Cs	hellblau
Ca	ziegelrot (durch ein Co-Glas hellgrün)
Sr	karminrot (durch ein Co-Glas violett)
Ba	fahlgrün (durch ein Co-Glas blaugrün)

Beryllium und *Magnesium* können nicht flammenspektroskopisch nachgewiesen werden, weil sie zu fest in ihren Verbindungen gebunden sind und daher durch die Brennerflamme nicht atomisiert werden können.

Fragen und Aufgaben:

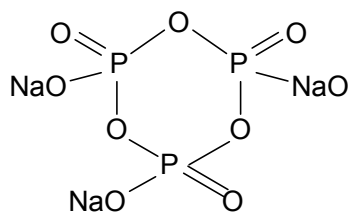
1. Warum muss das Magnesiastäbchen zunächst in verd. Salzsäure getaucht werden?

2. Nachweis von Co, Fe, Ni, Cu und Mn mit der *Phosphorsalz- und Boraxperle*

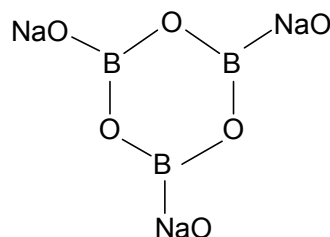
Durch Schmelzen von Natriumammoniumhydrogenphosphat an einem Magnesiastäbchen bilden sich durch Kondensation (Abspaltung von Wasser und Ammoniak) Meta- bzw. Polyphosphate der allgemeinen Form $(\text{NaPO}_3)_x$ ($x = 3, 4$ und ∞).



Diese Meta- bzw. Polyphosphate sind in der Lage, Schwermetalloxide oder -sulfate zu lösen und in charakteristisch gefärbte Metaphosphate umzusetzen.



Natriumtrimetaphosphat $(\text{NaPO}_3)_3$



Natriumtrimetaborat $(\text{NaBO}_2)_3$

Vergleichbare Reaktionen sind bei der Verwendung von Borax¹ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Hier bildet sich beim Erhitzen zunächst wasserfreies Tetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dessen glasartige Schmelze (Natriummetaborat und Boroxid) ebenfalls viele Metalloxide unter Bildung charakteristisch gefärbter Mischverbindungen zu lösen vermag [4].

Durchführung:

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird bis zur Rotglut erhitzt und in Phosphorsalz oder Borax gedrückt. Bei erneutem Glühen in der heißesten Zone der Brennerflamme schmilzt das verwendete Salz nach kurzem Aufschäumen zu einer klaren farblosen Perle, die man – sofern notwendig – durch erneutes Eindrücken in Phosphorsalz oder Borax vergrößern kann.

Die Perle wird nun solange in eine Probe eines pulverisierten Co-, Fe-, Ni-, Cu- bzw. Mn-Salzes getaucht, bis eine erkennbare Menge (aber nicht zu viel) daran haften bleibt. Daraufhin wird zunächst in der kälteren Reduktionsflamme (Innenkegel) geschmolzen und die Färbung nach dem Erkalten sorgfältig studiert.

Anschließend wird dieser Vorgang in der heißeren Oxidationsflamme (Flammenspitze) mit neuer Probensubstanz wiederholt. Abhängig von der jeweiligen Flammenzone variieren die Oxidationsstufen der Metalle, was zu unterschiedlichen Perlenfärbungen führt.

Entsorgung:

Die verwendeten Enden der Magnesiastäbchen werden zu den Feststoffabfällen, die Salzreste in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

Phosphorsalzperle:

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Co	blau	blau	blau	blau
Fe	gelbrot	gelbrot	orange	grün
Ni	gelb	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	grünlich	lackrot
Mn	violett	violett	farblos	farblos

Boraxperle:

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Co	blau	blau	blau	blau
Fe	gelbrot	gelb	grünlich	grünlich
Ni	-	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	farblos	lackrot
Mn	violett	violett	farblos	farblos

¹ Borax ist eigentlich $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$.

3. Nachweis von Mn mit der *Oxidationsschmelze*

Durchführung:

Auf einer sorgfältig ausgeglühten Magnesiumrinne wird etwas Mn-Salz mit einer Mischung aus 3 Teilen KNO_3 und 2 Teilen Na_2CO_3 vermengt und in der Oxidationsflamme geschmolzen. NO_3^- und CO_3^{2-} wirken als O^{2-} -Donatoren. Zudem wird durch entweichendes CO_2 ein Zusammenbacken der Schmelze verhindert.

Nach dem Erkalten deutet ein *grüner* Schmelzkuchen auf die Anwesenheit von Mangan (MnO_4^{2-}).

Löst man die Schmelze in Wasser und säuert mit verd. Schwefelsäure an, so geht die Färbung bei Anwesenheit von Mn in *rotviolett* über und es entsteht ein *brauner* Niederschlag (Disproportionierung von MnO_4^{2-} in MnO_4^- und MnO_2).

Entsorgung:

Das verwendete Ende der Magnesiumrinne wird zu den Feststoffabfällen gegeben.

4. Nachweis von Al und Zn durch Glühen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

Erhitzt man ein Al-Salz in der Brennerflamme mit verd. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, bildet es einen charakteristisch blau gefärbten CoAl_2O_4 -Spinell, das so genannte *Thenards Blau*.

Im Fall eines Zn-Salzes bildet sich *Rinmanns Grün*, ZnCo_2O_4 .

Spinelle sind Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{Me}(\text{II})\text{Me}(\text{III})_2\text{X}_4$ (X = meistens O oder S). Wichtige Beispiele sind MgAl_2O_4 (Magnesiumspinell) oder ZnAl_2O_4 (Zinkspinell).

Durchführung:

Das Al- bzw. Zn-Salz wird auf eine ausgeglühte Magnesiumrinne und darüber einige Tropfen einer sehr verdünnten $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben. Danach wird in der Brennerflamme geglüht, bis der blaue bzw. grüne Spinell entstanden ist. *Achtung:* Zunächst entsteht ein helles Blau, was auf wasserfreies Cobaltnitrat zurückzuführen ist. Erst danach entsteht der jeweilige Spinell. Ist die Lösung zu konzentriert, erhält man schwarzes Co_3O_4 . Dieses Oxid besitzt ebenfalls Spinellstruktur (warum?).

Entsorgung:

Das verwendete Ende der Magnesiumrinne wird zu den Feststoffabfällen gegeben.

5. Nachweis von Ammonium-Ionen (NH_4^+)

Durchführung:

Ein etwa 1 cm langes Indikatorpapier wird mit Wasser befeuchtet und in ein Uhrgläschen geklebt. Dieses wird mit der Wölbung nach oben auf ein zweites Uhrgläschen gelegt, das eine Mikrospatelspitze mit ein paar Tropfen verd. NaOH versetztes NH_4Cl enthält. Das Indikatorpapier färbt sich blau. Meist ist beim Abheben des Deckglases auch der charakteristische Geruch von NH_3 wahrnehmbar.

Entsorgung:

Das Indikatorpapier kommt in den Hausmüll und der Rest in den Ausguss.

1.4 Der Trennungsgang

4. Halbtag

An diesem Praktikumstag werden Sie sich mit der ersten Gruppe des Trennungsgangs beschäftigen. Zuvor finden Sie jedoch noch einige allgemeine Informationen sowie Tipps zum Lösen bzw. Aufschließen von Analyseproben. Lesen Sie sich diese als Vorbereitung zu Hause durch.

Wie bereits erwähnt, ist es unzweckmäßig, die Zusammensetzung eines Analysengemisches durch Einzelnachweise ergründen zu wollen. Man bedient sich daher des Trennungsgangs, bei dem die Analysenprobe mit bestimmten Fällungsmitteln behandelt wird. Dadurch werden nacheinander kleine *Kationengruppen* abgetrennt, die anschließend spezifischen Nachweisreaktionen unterzogen werden können.

Die Einteilung der Kationengruppen wird nach den Fällungsmitteln vorgenommen, und die Gruppen werden entsprechend benannt. Der Trennungsgang unterteilt sich demnach in die

HCl-Gruppe,
H₂S-Gruppe,
NH₄S-Gruppe,
(NH₄)₂CO₃-Gruppe und die
Lösliche Gruppe.

Insgesamt setzt sich die vollständige Analyse aus

den Vorproben,
den Anionen-Nachweisen aus dem Soda-Auszug,
der Kationen-Trennung und
den Kationen-Nachweisen

zusammen.

1.4.1 Allgemeine Hinweise

Mengen: Man sollte stets versuchen, mit möglichst geringen Mengen an Ursubstanz, Reagenzien und Fällungsmitteln auszukommen!

Zerkleinern und Mischen: Analysesubstanzen sind in der Regel heterogene Gemische, die zuerst einer umfassenden optischen Prüfung zu unterziehen sind. Erst danach wird die gesamte Substanz durch Mörsern gründlich zerkleinert und durchmischt, damit bei der Probenentnahme alle Bestandteile vollständig erfasst werden.

Quantitative Fällung: Bei Trennungen, die auf der Bildung schwerlöslicher Niederschläge beruhen, muss unbedingt auf deren quantitative (vollständige) Fällung geachtet werden. Dazu

wird die Probe gerade mit soviel Fällungsmittel versetzt, dass bei weiterem Zusatz keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten ist. Nach dem Zentrifugieren der Lösung wird dem klaren Zentrifugat noch etwas Reagenz hinzugesetzt. Dabei kann an der Eintropfstelle beobachtet werden, ob sich noch Niederschläge bilden oder ob bereits eine vollständige Fällung erreicht ist.

Blind- und Gegenproben: Zur Sicherheit sollte man bei einer positiven Reaktion alle verwendeten Reagenzien ohne AL bzw. US auf die gesuchte Ionenart hin untersuchen (Blindprobe). Damit kann ausgeschlossen werden, dass der positive Nachweis von verunreinigten Reagenzien vorgetäuscht wurde. Fällt eine Reaktion hingegen negativ aus, so setzt man zur Kontrolle eine Spur der gesuchten Substanz hinzu, um zu prüfen, ob alle Reaktionsparameter (pH-Wert, Temperatur, Konzentrationen) richtig eingestellt wurden (Gegenprobe). Verläuft die Reaktion daraufhin positiv, so hat man die Gewissheit, dass sie zuvor nicht aufgrund fehlerhafter Ausführung negativ verlaufen ist.

Auswaschen: Alle Niederschläge, die im Trennungsgang anfallen, müssen nach ihrer Fällung gründlich ausgewaschen werden. Dies sollte mehrfach mit kleine Portionen Waschflüssigkeit erfolgen. Man erhält so einen besseren Reinigungseffekt. Um zu verhindern, dass sich die Niederschläge in der Waschflüssigkeit lösen, kann ihr gegebenenfalls (zur Herabsetzung der Löslichkeit) ein „gleichioniger Zusatz“ beigegeben werden. So wäscht man zum Beispiel Sulfide bevorzugt mit H₂S-haltigem Wasser oder schwerlösliche Chloride mit verd. Salzsäure.

1.4.2 Lösen der Analysensubstanz

Vor der Kationentrennung muss die Analysensubstanz gelöst werden.

Generell wird zur Analyse möglichst wenig Substanz und wenig Lösemittel eingesetzt. Dadurch werden Wartezeiten beim Filtrieren, Ausfällen, Abrauchen und Eindampfen verkürzt. Außerdem vermeidet man nach Möglichkeit den Einsatz konzentrierter Säuren beim Lösen, weil man sonst im weiteren Analysenverlauf auf große Volumina verdünnen müsste, um zu weniger sauren Lösungen zu gelangen.

Welches ist nun das richtige Lösemittel? Das kann nur durch Löseversuche ausfindig gemacht werden.

In *Wasser* wird sich die Analysenprobe in den seltensten Fällen völlig lösen. Außerdem können durch Hydrolyse-Reaktionen milchige Trübungen von ausgefallten Hydroxiden entstehen.

Laugen kommen nicht in Betracht, da sie schwerlösliche Hydroxide bilden können. Außerdem würden Laugen selbst Kationen mit in den Trennungsgang bringen (z.B. Natrium-Ionen im Fall von Natronlauge).

Schwefelsäure ist ebenfalls nicht geeignet, da sie mit Blei-Ionen und Erdalkalimetallen zu schwerlöslichen Sulfaten reagiert.

Salzsäure ist für viele Substanzen ein gutes Lösemittel und sollte immer dann angewendet werden, wenn die Analysenprobe keine Silbersalze enthält (warum?). Wird bei dem Löseversuch mit Salzsäure in der Siedehitze keine klare Lösung erzielt, werden einige Tropfen Hydrogenperoxid-Lösung dazugegeben und erneut gekocht.

Wird **Salpetersäure** zum Lösen eingesetzt oder enthält die Probe Nitrat, so sind die Nitrat-Ionen spätestens vor der H₂S-Gruppe (wieder) zu beseitigen. Sie können nämlich die Sulfid-Ionen des H₂S zu Schwefel oxidieren, der auch durch Zentrifugieren nicht vollständig abgetrennt werden kann.

Generell sollten die Löseversuche stets beim Wasser beginnen und über verd. Säuren in der Kälte bis zu konz. Säuren in der Siedehitze gehen.

Wenn alle Löseversuche mit konz. Säuren und letztlich mit Königswasser (Gemisch aus konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) gescheitert sind, wird das Schwerlösliche isoliert und mit geeigneten *Aufschlussverfahren* (s. nächster Abschnitt) aufgeschlossen.

Die nächste Versuchsanleitung sowie alle folgenden dienen Ihnen zur Information und müssen von Ihnen erst zu gegebener Zeit durchgeführt werden.



Durchführen von Löseversuchen

Alle Löseversuche werden im Abzug durchgeführt!

Der Lösevorgang beginnt stufenweise mit Wasser und einer dem Analyseverfahren entsprechenden Substanzmenge. Es wird aufgeköcht. Dabei lösen sich hauptsächlich Nitrat-Verbindungen und einige leichtlösliche Carbonate oder Chloride. Man dekantiert vom ungelösten Rückstand.

Dieser Rückstand wird mit verd. Salzsäure versetzt und aufgeköcht. Sollte dabei eine klare Lösung entstehen, so wird sie mit der vorherigen wässrigen Lösung vereint. Bei einer Trübung dekantiert man die klare Lösung.

Der Rückstand wird nun mit konz. Salzsäure gekocht. Sollte wieder Ungelöstes zurückbleiben, dekantiert man und kocht den Rückstand anschließend mit konz. Salzsäure und etwas 3 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung. Dabei gehen die meisten Substanzen in Lösung. Nur „hartnäckige“ Oxide wie z.B. Eisen(III)-oxid oder Mangan(IV)-oxid müssen weiter mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt werden.

Sollte immer noch ein Rückstand verbleiben, so wird er durch die im nächsten Abschnitt beschriebenen Aufschlussverfahren aufgeschlossen.

Die einzelnen dekantierten Teil-Lösungen werden vereinigt, wobei die Chloride der HCl-Gruppe (Silber- und Bleichlorid) ausfallen. [4]

1.4.3 Aufschluss schwerlöslicher Rückstände

Analysesubstanzen enthalten manchmal schwerlösliche Verbindungen, die mit Lösemitteln nicht in Lösung gebracht werden. Da es sich bei den Rückständen häufig nur um geringe Substanzmengen handelt, wird mit größter Aufmerksamkeit und Sorgfalt verfahren. Ehe die Aufschlussart festgelegt wird, wird das Schwerlösliche zunächst klassifiziert.

Oft können aufgrund der Farbe des Rückstandes schon Schlüsse bezüglich der chemischen Eigenschaften gezogen werden.

So liegen Erdalkalisulfate, Bleisulfat, Silberchlorid und Aluminiumoxid als *weiße* Rückstände vor. Der Rückstand von Eisen(III)-oxid ist *rotbraun* bis *braunschwarz*.

Weiterhin dienen folgende Vorproben zur Identifizierung des unlöslichen Rückstandes:

- Erdalkalisulfate und Bleisulfat gehen beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Lösung. Zudem können die Erdalkalimetalle flammenspektroskopisch nachgewiesen werden.
- Silberchlorid wird von Ammoniak-Lösung gelöst und nimmt wegen seiner Lichtempfindlichkeit eine rosa bis blauschwarze Farbe an.
- Aluminiumoxid kann mit Kobaltnitrat-Lösung zu Thenards Blau reagieren.
- Eisen(III)-oxid wird mit der Phosphorsalzperle nachgewiesen.

Ist der schwerlösliche Rückstand durch sein Aussehen und die Vorproben schon einzuordnen, so ist er trotzdem erst dann bestimmt, wenn seine Ionen nachgewiesen sind. Deshalb muss er durch einen Aufschluss in eine lösliche Form überführt werden.

Die Aufschlussverfahren „Oxidationsschmelze“ und „Phosphorsalz-/Boraxperle“ wurden bereits besprochen. Im Folgenden sollen der saure Aufschluss mit KHSO_4 und der Soda/Pottasche-Aufschluss (alkalische Aufschluss) näher beschrieben werden.

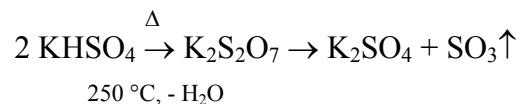
Alle Aufschlüsse werden im Abzug durchgeführt!

1.4.3.1 Saurer Aufschluss mit KHSO_4

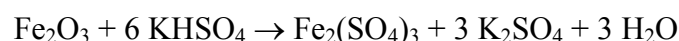
Mit einem sauren Aufschluss lassen sich in einer KHSO_4 -Schmelze *basische oder amphotere Oxide* (Fe_2O_3 , Al_2O_3) aufschließen. (Al_2O_3 wird nur unvollständig aufgeschlossen! Hochgeglühte Oxide erfordern eine sehr lange Reaktionszeit.)

Beim Erhitzen von KHSO_4 auf 250 °C entweicht H_2O unter Bildung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Kaliumdisulfat bzw. „Pyrosulfat“). Letzteres wirkt als Oxidionen-Akzeptor und ist damit das eigentliche Aufschlussmittel.

Bei hohen Temperaturen zersetzt sich Pyrosulfat unter Bildung von Schwefeltrioxid. Aus der Schmelze dürfen daher möglichst keine SO_3 -Nebel entweichen, sonst ist die Reaktionstemperatur zu hoch!



Beispiel für den Aufschluss mit KHSO_4 :





Durchführen eines sauren Aufschlusses

Der zu untersuchende Rückstand wird mit etwa der sechsfachen Menge an KHSO_4 fein verrieben und anschließend bei möglichst niedriger Temperatur im Tiegel geschmolzen. Man erhitzt das Gemisch, bis ein klarer Schmelzfluss entsteht, der gerade SO_3 abzugeben beginnt, lässt wieder erkalten und löst den Schmelzkuchen danach in verd. Schwefelsäure. Soll Al_2O_3 aufgeschlossen werden, so kann das in der Schmelze entstehende $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Behandeln mit verd. Natronlauge in Tetrahydroxoaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ überführt und durch Zugabe von Säure als $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt werden.

Hilfreich ist das (äußerliche) „Abschrecken“ des heißen Tiegels unter fließendem Wasser, da sich der Schmelzkuchen dann leichter von den Tiegelwänden löst. Man sollte aber streng darauf achten, dass kein Leitungswasser in den Tiegel läuft.

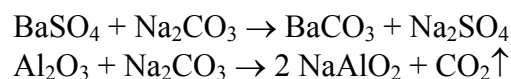
Tiegel: Ni- oder Pt-Tiegel (Kein Porzellantiegel, da Porzellan von der Schmelze angegriffen und Al dabei herausgelöst wird!) [3]

1.4.3.2 Soda/Pottasche-Aufschluss (alkalischer Aufschluss)

Mit dem Soda/Pottasche-Aufschluss können in einer $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze schwerlösliche Sulfate, hochgeglühte (amphotere) Oxide, Silikate und Ag-Halogenide aufgeschlossen werden. (Al_2O_3 wird nur teilweise aufgeschlossen.)

Für diesen Schmelzaufschluss verwendet man Soda und Pottasche im Gemisch, weil man damit eine Schmelzpunktserniedrigung gegenüber den reinen Salzen erhält („eutektisches Gemisch“)². Zudem drängt der enorme Carbonatüberschuss das Gleichgewicht der Reaktionen auf die Seite der Produkte.

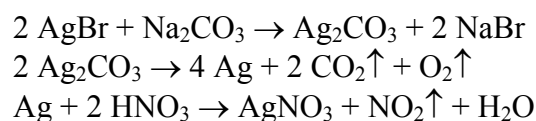
Sulfate und hochgeglühte Oxide:



Silikate:



Silberhalogenide:



² Unter einem „Eutektischen Gemisch“ versteht man das Mischungsverhältnis mehrerer Komponenten mit dem niedrigsten Schmelzpunkt. Im vorliegenden Fall besteht das eutektische Gemisch aus 51,5 % Na_2CO_3 und 48,5 % K_2CO_3 . Es schmilzt im Gegensatz zu reinem Na_2CO_3 (851 °C) oder reinem K_2CO_3 (891 °C) bei 710 °C.



Durchführen eines alkalischen Aufschlusses

Der zu untersuchende Rückstand wird mit der vier- bis sechsfachen Menge einer Soda/Pottasche Mischung (1:1) vermengt, ca. 10 Min. lang vorsichtig und anschließend stärker erhitzt, bis ein klarer Schmelzfluss entsteht. Nach Abklingen der CO_2 -Entwicklung (Schäumen) wird die Schmelze abgeschreckt, sorgfältig zermörsert und schließlich mit Na_2CO_3 -Lösung sulfatfrei gewaschen. Anschließend wird in verd. Salzsäure oder verd. Essigsäure aufgenommen.

Beim Aufschluss von Silberhalogeniden bilden sich infolge von Reduktion feine Metallfitter, die nach dem Auslaugen mit Wasser als Rückstand verbleiben. Sie werden in konz. Salpetersäure gelöst und identifiziert. Beim Aufschluss von schwerlöslichen Silikaten erhält man lösliches Natriumsilikat. In diesem Fall muss der Schmelzkuchen gleich mit Salzsäure behandelt werden, um die Silikate als amorphe Kieselsäure abzuscheiden.

Tiegel:

- Ni- oder Fe-Tiegel (ungeeignet für nickel- oder eisenhaltige Substanzen)
- Pt-Tiegel (Beim Glühen niemals mit *C*, *P*, oder *S* in Verbindung bringen. Außerdem ist die reduzierende Brennerflamme zu meiden, da andernfalls Pt-C-Legierungen entstehen können.)
- Porzellan-Tiegel (ungeeignet für aluminium- oder siliciumhaltige Substanzen) [3]

Exkurs

Aufschlussverfahren der Industrie

Auch in der Industrie werden häufig Aufschlussverfahren durchgeführt, um schwer zu lösende Mineralien aufzuschließen und darin enthaltene Metalle zu gewinnen.

Ein Beispiel für einen sauren Aufschluss ist der so genannte *Sulfat-Prozess*, bei dem das Mineral Ilmenit FeTiO_3 mit konz. Schwefelsäure versetzt wird. So entstehen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ und TiOSO_4 . Letzteres wird vom Eisensulfat getrennt und kann dann zu TiO_2 weiterverarbeitet werden, welches das am meisten verwendete Weißpigment ist.

Einen alkalischen Aufschluss findet man im ersten Schritt der Aluminiumgewinnung aus Bauxit, welches ein Gemenge aus hauptsächlich $\text{AlO}(\text{OH})$, daneben $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 und SiO_2 ist. Das Bauxit wird zunächst mit Natronlauge bei etwa $170\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, was bewirkt, dass Aluminium als Hydroxoaluminat in Lösung geht, während Eisen als Hydroxid und Silicium als Natriumalumosilikat ausfallen. Durch Verdünnen fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus, welches durch Entwässern in Al_2O_3 (Kryolith) übergeht. Letzteres kann elektrolysiert und so reines Aluminium gewonnen werden.

1.4.4 Wiederholungsfragen

1. Warum scheiden Basen als Lösemittel für die Analysesubstanz aus?
2. Welche Kationen würden beim Lösen mit Schwefelsäure schwerlösliche Sulfate bilden?
3. In welchem Fall wird mit Salzsäure keine klare Lösung erhalten?
4. Warum werden nicht sofort konzentrierte Säuren zum Lösen eingesetzt?
5. Warum wird, wenn nicht bereits Nitrat-Ionen vorhanden sind, Salpetersäure als Lösemittel vermieden?
6. Um welche Verbindungen handelt es sich, wenn weiße Rückstände vorhanden sind?
7. Wie wird ein saurer Aufschluss durchgeführt, wie ein alkalischer?
8. Welche Verbindungen lassen sich durch einen sauren bzw. alkalischen Aufschluss aufschließen?

1.4.5 Die HCl-Gruppe

Sie werden heute und an den folgenden Tagen lernen, wie in den einzelnen Gruppen des Trennungsgangs die Kationen voneinander isoliert und anschließend identifiziert werden. Dazu sollen Sie zunächst für jedes Kation mit einem entsprechenden Salz Reaktionen durchführen, mit denen zum einen das Fällen des Ions im Trennungsgang und zum anderen charakteristische Nachweisreaktionen simuliert werden.

Zu der ersten Gruppe des Trennungsgangs, der *HCl-Gruppe*, gehören diejenigen Kationen, die aus stark saurem Medium als schwerlösliche Chloride gefällt werden können, also Ag^+ und Pb^{2+} . (Eigentlich gehört auch Quecksilber als Hg_2^{2+} dazu. Es wird jedoch aufgrund seiner Toxizität nicht im Praktikum behandelt.) Als Gruppenfällungsreagenz wird Salzsäure verwendet.

Bei einer Gruppenanalyse (nur HCl-Gruppe) kann zum Lösen der US verd. Salpetersäure verwendet werden. Bei Vollanalysen löst man hingegen besser in konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxid, da sich Wasserstoffperoxid problemlos verkochen lässt und man die Sulfide der H_2S -Gruppe besser aus salzsaurer als aus salpetersaurer Lösung fällt (Man vermeidet die Oxidation von S^{2-} zu S!).

Nehmen Sie sich nun ein Silber- und ein Bleisalz bzw. entsprechende Lösungen und führen Sie die folgenden Reaktionen durch. Anschließend erhalten Sie von den Assistenten ein Gemisch, das beide Kationen enthält. Mit diesem Gemisch können Sie das Trennschema der HCl-Gruppe erproben. Alle Abfälle werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.



1.4.5.1 Fälln und Nachweis von Silber-Ionen (Ag^+)

1. Fälln mit Salzsäure

Im Trennungsgang werden Ag-Ionen aus salpetersaurer Lösung mit Salzsäure als Chlorid gefällt. Diese Reaktion sowie das Lösen von AgCl mit Ammoniak-Lösung sind hinlänglich bekannt und müssen daher nicht noch einmal durchgeführt werden.

2. Nachweis als Silberchromat

Durchführung:

Ein paar Tropfen der AL werden mit etwas Kaliumchromat-Lösung versetzt. Ein *rotbrauner* Niederschlag von Silberchromat (Ag_2CrO_4) zeigt Silber-Ionen an.

1.4.5.2 Fälln und Nachweis von Blei-Ionen (Pb^{2+})

1. Fälln mit Salzsäure

Mit Salzsäure werden Blei-Ionen aus nicht zu verdünnten Bleisalz-Lösungen als weißes Bleichlorid (PbCl_2) ausgefällt.

Mit konz. Salzsäure geht Bleichlorid unter Komplexbildung in Lösung. In heißem Wasser ist Bleichlorid merklich löslich und kristallisiert durch Abkühlen auf Zimmertemperatur in Form von charakteristischen Nadeln wieder aus.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Pb-Salzes wird mit wenig Wasser im Reagenzglas aufgekocht und mit einigen Tropfen verd. Salzsäure versetzt. Bei genügend großer Bleikonzentration fällt Bleichlorid schon in der Hitze, spätestens aber bei Zimmertemperatur in Form von *weißen Nadeln* aus.

2. Fälln mit Thioacetamid

Da Pb^{2+} -Ionen in der HCl-Gruppe nicht vollständig fallen, muss der Rest in der folgenden H_2S -Gruppe als Sulfid gefällt werden. Als Reagenz verwendet man Thioacetamid. Wie diese Substanz aussieht und wie sie genau reagiert, soll später geklärt werden.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Pb-Salzes wird mit heißer verd. Salzsäure gelöst, mit Thioacetamid-Lösung versetzt und zum Kochen gebracht. Es fällt *schwarzes* PbS.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie lautet der Trivialname des Minerals PbS?

3. Nachweis als Bleiiodid

Durchführung:

Aus neutraler oder essigsaurer AL werden Pb-Ionen mit KI-Lösung als PbI_2 ausgefällt. Der Niederschlag ist *gelb* und *kristallin*.

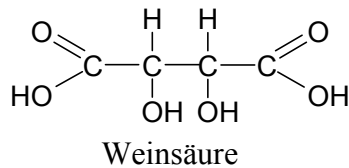
4. Nachweis als Bleisulfat

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Pb-Salzes wird im Reagenzglas mit Wasser zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Es bildet sich ein *feiner, weißer* Niederschlag von PbSO_4 .

PbSO_4 kann in ammoniakalischer Tartrat-Lösung wieder gelöst werden.

Tartrate sind die Salze der Weinsäure, die als mehrzähliger Ligand Chelatkomplexe bilden kann.



5. Nachweis als Bleichromat

Durchführung:

Die essigsaurer AL wird mit einigen Tropfen Kaliumchromat-Lösung versetzt. Es fällt *kristallines, gelbes* Bleichromat (PbCrO_4) aus.

1.4.5.3 Arbeitsgang der HCl-Gruppe

Etwa 50-100 mg US (ca. 2 Mikrospatel) werden in einem BG mit 10 ml verd. Salpetersäure erwärmt. Als schwerlöslicher Bestandteil kann PbSO_4 vorliegen, das vor der Gruppentrennung abzentrifugiert wird.

Erklärung der Abkürzungen:

RG = Reagenzglas

BG = Becherglas

WB = warmes Wasserbad

NS = Niederschlag

Z = Zentrifugieren

W = Waschen

ZG = Zentrifugenglas

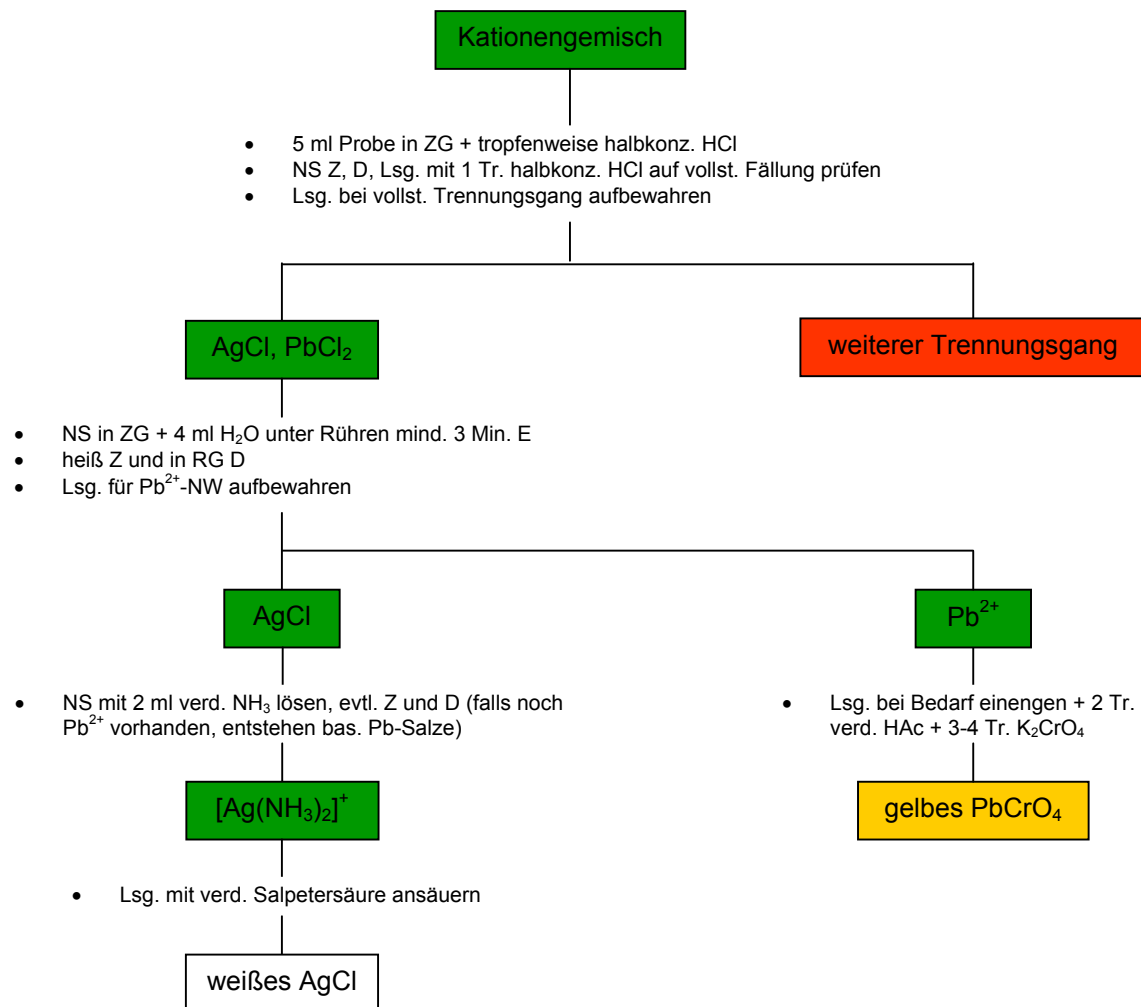
HW = Heißwasser

SWB = siedendes Wasserbad

NW = Nachweis

D = Dekantieren

E = Erwärmen



Achtung:

Bei Anwesenheit von S^{2-} und Cl^- und generell bei Vollanalysen wird die Probe nicht in Salpetersäure gelöst, sondern am besten in konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxid. Dadurch werden Silber und Blei in lösliche Chlorokomplexe ($[\text{AgCl}_2]^-$ und $[\text{PbCl}_4]^{2-}$) überführt. Verdünnt man die Lösung mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen, fällt zunächst AgCl

und beim Abkühlen PbCl_2 . Bei Anwesenheit von S^{2-} wird dieses durch H_2O_2 oxidiert und als PbSO_4 gefällt. Danach wird wie folgt verfahren:

- Der Niederschlag wird abgetrennt und mit kaltem Wasser gewaschen (AgCl , PbCl_2 bzw. PbSO_4).
- Die Lösung wird mit dem ersten Waschwasser vereinigt und für den weiteren Trennungsgang aufbewahrt.
- War kein S^{2-} in der US vorhanden, liegt Blei als PbCl_2 vor und kann somit in heißem Wasser gelöst werden. Alles weitere wird dann wie oben beschrieben durchgeführt.
- Ansonsten wird zunächst der Niederschlag mit konz. Ammoniak-Lösung behandelt. Es löst sich Silber, das wie beschrieben nachgewiesen werden kann.
- Der nicht gelöste Rückstand wird mit einer ammoniakalischen Tartrat-Lösung gelöst und Blei mit Kaliumchromat nachgewiesen.

Fragen und Aufgaben:

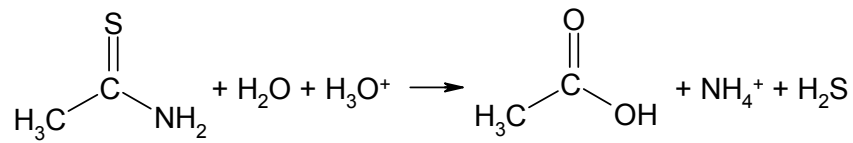
1. Suchen Sie in der Fachliteratur die Löslichkeitsprodukte von AgCl und PbCl_2 heraus und versuchen Sie damit vorherzusagen, welcher Niederschlag bei Zugabe von Salzsäure als erster fällt.
2. Warum sollte die Substanz bei Anwesenheit von S^{2-} oder Cl^- bzw. in einer Vollanalyse nicht mit Salpetersäure gelöst werden?
3. Zeichnen Sie die Strukturformel von Weinsäure und markieren Sie die koordinativen Stellen.

1.4.6 Die H_2S -Gruppe

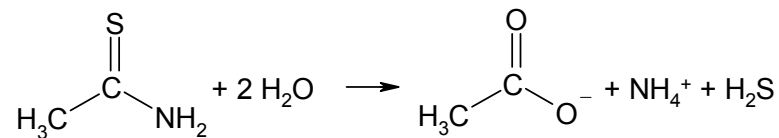
5. Halbtage

Zur H_2S -Gruppe gehören diejenigen Kationen, die aus stark saurem Medium als schwerlösliche Sulfide gefällt werden können. Diese sind Pb^{2+} , Cu^{2+} und Bi^{3+} . (Eigentlich gehören auch Hg^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$ und $\text{Sn}^{2+/4+}$ dazu. Diese werden jedoch wegen ihrer Toxizität – bzw. um den Trennungsgang zu vereinfachen – nicht weiter behandelt.) Pb^{2+} gehört zur H_2S -Gruppe, da es bei einer Vollanalyse in der HCl -Gruppe nie vollständig gefällt und daher in die H_2S -Gruppe mitgeschleppt wird.

Als Fällungsmittel wurde früher H_2S -Gas verwendet. Da dies jedoch stark toxisch ist – es wirkt lähmend auf das Atemzentrum – wird es mittlerweile durch Thioacetamid ersetzt. Dieses wird zwar ebenfalls als toxisch eingestuft, ist jedoch einfacher zu handhaben, da es sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung erst unter Erwärmen H_2S bzw. S^{2-} abgibt:



bzw.



Führen Sie nun mit entsprechenden Salzen die folgenden Fällungs- bzw. Nachweisreaktionen durch und üben Sie dann mit einer Probe, die alle drei Kationen enthält, das Trennschema der H₂S-Gruppe.



Die Fällungs- und Nachweisreaktionen von Blei kennen Sie bereits.

1.4.6.1 Fälln und Nachweis von Kupfer-Ionen (Cu²⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Kupfer wird in saurer Lösung als schwarzes Kupfersulfid (CuS bzw. Cu₂S) gefällt.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze Cu-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Thioacetamid-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Es fällt ein *schwarzer* Niederschlag von CuS und Cu₂S.

2. Nachweis mit Ammoniak-Lösung

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze Cu-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst und langsam mit verd. Ammoniak-Lösung versetzt. Es fällt zunächst ein *schwach blauer* Niederschlag von Cu(OH)₂ aus, der sich bei weiterer Zugabe von Ammoniak wieder unter Bildung des *tiefblauen* Kupfertetraammin-Ions [Cu(NH₃)₄]²⁺ auflöst.

1.4.6.2 Fälln und Nachweis von Bismut-Ionen (Bi³⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Durchführung:

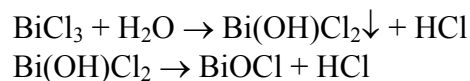
Ein Mikrospatel Bi-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Thioacetamid-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Ein anfänglich *dunkelbrauner* Niederschlag von Bismutsulfid, der bei weiterem Kochen *schwarz* wird, zeigt Bi-Ionen an.

Fragen und Aufgaben:

1. Wo im PSE (Periodensystem der Elemente) steht Bismut?
2. Suchen Sie in der Fachliteratur, wo Bismut Verwendung findet.

2. Nachweis durch Hydrolysereaktion

Bismuthalogenide hydrolysieren sehr stark. Dabei entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag von basischen Salzen.

**Durchführung:**

Ein Mikrospatel Bi-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst. Dann wird mit Wasser verdünnt. Es bildet sich ein *weißer, amorpher* Niederschlag.

3. Nachweis als Bismuthydroxid

Durchführung:

Ein Mikrospatel Bi-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst. Dann wird tropfenweise verd. Natronlauge zugegeben. Ein *weißer* Niederschlag von Bi(OH)₃ zeigt Bismut-Ionen an.

Bismuthydroxid ist nicht amphoter und somit in Natronlauge unlöslich.

4. Nachweis als elementares Bismut

Bismut-Ionen werden durch elementares Eisen reduziert.

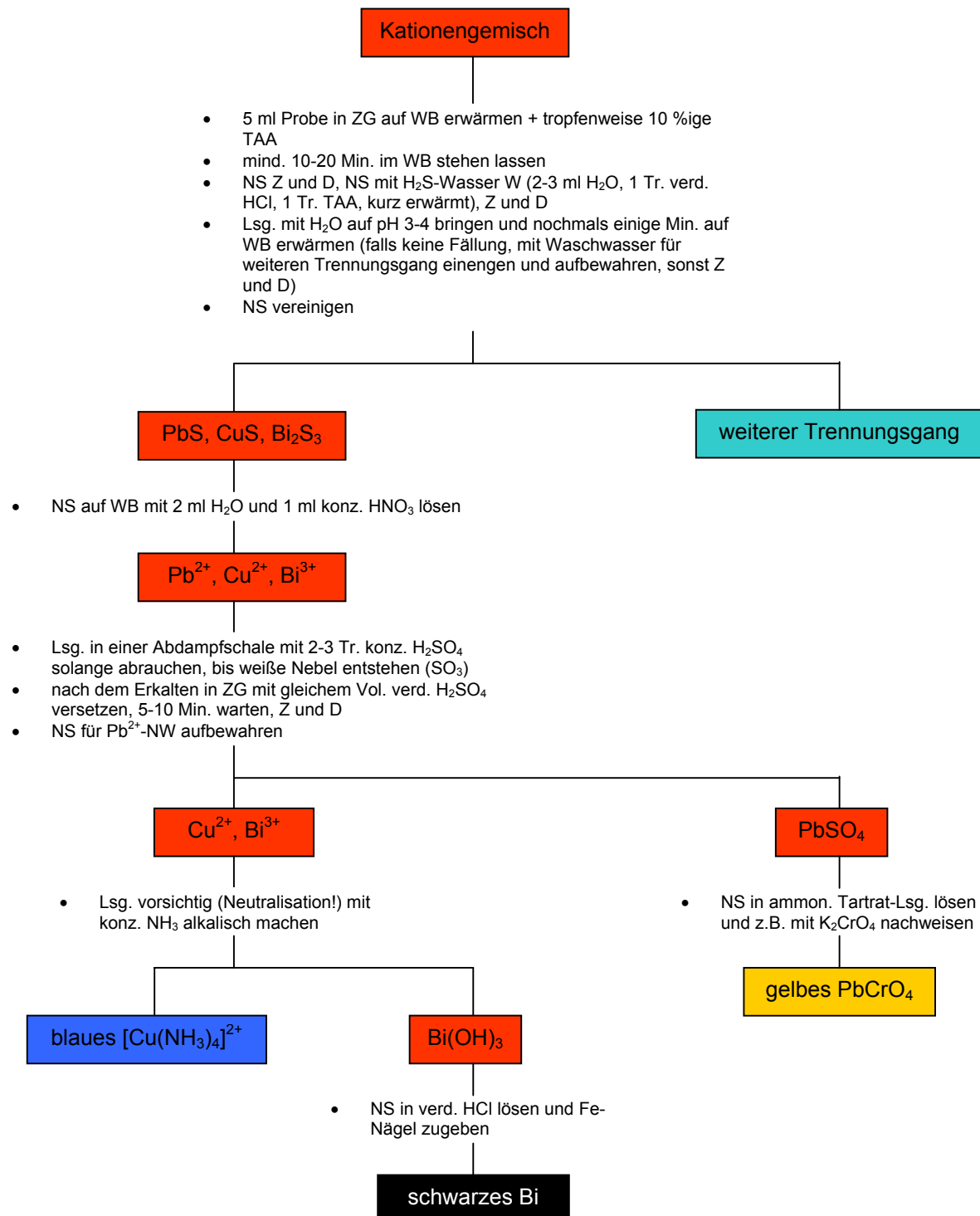
Durchführung:

Das Bismuthydroxid aus Versuch 3 wird in verd. Salzsäure gelöst und ein Eisennagel in die Lösung gegeben. Auf dem Nagel scheidet sich elementares schwarzes Bismut ab.

1.4.6.3 Arbeitsgang der H₂S-Gruppe

Etwa 50-100 mg US (ca. 2 Mikrospatel) werden in einem BG mit 10 ml verd. Salzsäure gelöst. Falls sich die Substanz nicht löst, wird ein Gemisch aus konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxid verwendet.

Bei Vollanalysen wird das Zentrifugat der HCl-Gruppe in einer Abdampfschale mit 2-3 ml konz. Salzsäure *fast* bis zur Trockne eingedampft, um oxidierende Substanzen (noch vorhandenes H₂O₂ oder NO₃⁻) zu vertreiben. Zu der eingedampften Lösung werden 5 Tr. halbkonz. Salzsäure gegeben. Darauf wird mit Wasser auf etwa 10-15 ml aufgefüllt (wobei der Rest aus der Abdampfschale nachgespült wird).



Fragen und Aufgaben:

1. Suchen Sie sämtliche Löslichkeitsprodukte der gefällten Sulfide heraus.
 2. Erläutern Sie mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die pH-Abhängigkeit der S^{2-} -Konzentration.
-

Exkurs**Toxische Schwermetalle****Allgemeines**

Schwermetalle (Metalle mit einer Dichte über $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) sind ein ubiquitärer (überall vorhandener) Bestandteil der Erdkruste und werden mit Nahrung, Wasser und Luft ständig in kleinen Mengen aufgenommen. Einige von ihnen wie Kupfer und Zink sind als Cofaktoren von Enzymen lebensnotwendig. In höherer Dosis sind Schwermetalle jedoch toxisch und rufen charakteristische Vergiftungsbilder hervor; betroffen von ihrer schädigenden Wirkung sind in erster Linie die Ausscheidungsorgane Niere und Leber sowie das zentrale und periphere Nervensystem. Ursache ihrer Toxizität ist wahrscheinlich eine Anlagerung an SH-Gruppen von Proteinen mit der Folge einer Denaturierung und Enzyminaktivierung.

Metalle können metabolisch nicht zerstört, jedoch in untoxische Verbindungen überführt werden. Hierzu stehen eine Reihe von Antidoten zur Verfügung, die mit den Schwermetallen Komplexverbindungen (Chelate) bilden und sie hierdurch inaktivieren.

Quecksilber

Quecksilber, das einzige bei Zimmertemperatur flüssige Metall, ist eigentlich gar nicht so toxisch; metallisches Quecksilber wurde früher in größeren Dosen gegen Darmverstopfung eingenommen, ohne dass Vergiftungserscheinungen auftraten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Quecksilber nicht durch die Schleimhaut des Magen-Darm-Kanals resorbiert wird. Hochgiftig sind aber die schon bei Zimmertemperatur freiwerdenden Quecksilberdämpfe, da diese durch die Lunge gut resorbiert werden und in den Körper gelangen. Daher ist es besonders wichtig, auch kleinste Mengen an Quecksilber so schnell wie möglich unschädlich zu machen. Hat sich das verschüttete Quecksilber sehr fein zerteilt (es bildet dann aufgrund der großen Oberflächenspannung kleine Kügelchen), so kann man sich behelfen durch Aufstreuen Hg-bindender Stoffe wie Mercurisorb®, Schwefel-Blumen (drückt den Hg-Dampfdruck). Zink-Staub zusammen mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, durch Aufsaugen mit speziellen Vakuumpipetten oder auch durch Aufbringen von Trockeneis und Zusammenfegen der erstarrten Kügelchen. Sehr giftig sind auch zahlreiche in Industrie und Gewerbe verwendete Quecksilberverbindungen wie das früher in der Medizin verwendete Quecksilberchlorid oder das als Saatbeizmittel benutzte Quecksilberoxid.

Akute Vergiftungen, die durch Einatmen von Hg-Dampf, Hg-haltigem Staub, durch orale Aufnahme größerer Mengen Hg-Verbindungen oder durch Aufnahme über die Haut (z.B. aus Salben) zustande kommen, äußern sich in schweren Magen- und Darmkoliken, lokalen Schleimhautverätzungen, einem dunklen Saum von HgS im Zahnfleisch und gegebenenfalls in Nierenversagen. Chronische Quecksilber-Vergiftungen äußern sich anfänglich durch Entzündungen der Mundschleimhaut, leichte Erregbarkeit und feines Zittern der Hände (sog. Quecksilber-Zittern) und führen zu Gedächtnisschwäche oder sogar zu Verblödung und Tod

durch Gewebserkrankungen. Als Antidot bei Quecksilber-Vergiftungen kommt – neben Penicillamin – vor allem Dimercaprol in Frage.

Auf dem Wege über die natürlichen Nahrungsketten kann Quecksilber auch in die menschlichen Nahrungsmittel und damit in den Organismus gelangen. In Deutschland ist in Fischen und anderen Meerestieren als Höchstmenge 1 mg Hg pro kg Fisch festgesetzt. Zu besonders spektakulären Fällen von chronischen Vergiftungen kam es bisher in Japan (Minamata 1953 bis 1960, Niigata 1965). Dies hängt u.a mit der einseitigen, auf Fisch konzentrierten Ernährungsweise dieser östlichen Kultur zusammen.

Quecksilber wird gewerblich in großem Umfang eingesetzt, so bei dem Amalgam-Verfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse, als Katalysator chemischer Reaktionen, für Hg-haltige Batterien sowie bei der Herstellung von Farbstoffen und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Blei

Ein Zielorgan der toxischen Wirkung von Blei ist die Muskulatur des Magen-Darm-Kanals. Sie reagiert mit einem erhöhten Kontraktionszustand und schmerzhaften Krämpfen. Eine andere toxische Wirkung des Bleis beruht auf einer Hemmung von Enzymen, die für die Synthese des roten Blutfarbstoffs Hämoglobin erforderlich sind; hieraus kann eine schwere Blutarmut (Anämie) mit morphologischen Veränderungen der Erythrozyten resultieren. Schließlich schädigt Blei, wie alle anderen Schwermetalle, auch das Nervensystem unter besonderer Bevorzugung der motorischen Nervenzellen, was zu Lähmungen führen kann. Erstes Symptom der beginnenden Schädigung ist gewöhnlich eine Streckschwäche der Hand. In schwereren Fällen kann Blei auch zu einer Schädigung des Gehirns führen, als deren Ausdruck anfangs Schlaflosigkeit trotz großer Müdigkeit und starke Kopfschmerzen in Erscheinung treten. Später kommen Schwindel und schlechte Merkfähigkeit, psychische Veränderungen oder Depressionen hinzu. Im Endstadium können epileptiforme Krampfanfälle auftreten. Das kindliche Gehirn ist gegenüber dieser Blei-Encephalopathie besonders empfindlich.

Giftiger noch als das metallische Blei sind seine Verbindungen und Salze, die in großem Umfang gewerblich, zum Beispiel als Rostschutzmittel (Mennige, Pb_3O_4), Farben (Bleiweiß, Bleichromat) oder als Bestandteil von Firnis- und Bleikitt (Bleiglätte) zur Anwendung gelangen. Deshalb ist Blei auch heute noch eine der wichtigsten Ursachen von gewerblichen Vergiftungen.

Bleivergiftungen können aber auch durch das Trinkwasser verursacht werden. So kam es 1930 in Leipzig zu einer Massenvergiftung durch Verwendung von neuen Trinkwasserrohren aus Blei, an deren Innenwand sich noch keine Schutzschicht aus schwerlöslichem Bleisulfat und Bleicarbonat gebildet hatte. Aber auch in älteren Bleirohren mit schon vorhandener Schutzschicht kann es durch lange Verweilzeit, Wärme und saure Wasserbestandteile zur Herauslösung erheblicher Bleimengen kommen. So ist es empfehlenswert, in älteren Häusern das Leitungswasser vor der Benutzung zu Trink- und Kochzwecken erst länger ablaufen zu lassen, damit das durch die Stagnation gelöste Blei herausgespült wird.

Eine andere potentielle Gefahrenquelle sind Keramiken mit bleihaltigen Glasuren, aus denen sauer reagierende Flüssigkeiten wie Wein und Essig erhebliche Bleimengen herauslösen können. Während in Deutschland die Verwendung von Blei in Glasuren eingeschränkt ist und die Freisetzung von Blei aus Steinguterzeugnissen, die für die Aufnahme von Lebensmitteln vorgesehen sind, durch die Lebensmitteluntersuchungsämter kontrolliert wird, ist dies im Ausland keineswegs immer der Fall. Dies sollte man beim Kauf solcher Produkte beachtet werden.

Durch die Industrialisierung und den zunehmenden Autoverkehr kam es seit dem Beginn dieses Jahrhunderts zu einer ständigen Erhöhung der Bleikonzentrationen der Umwelt. Der

größte Teil hiervon (etwa 60 Prozent) stammte aus den Abgasen der Verbrennungsmotoren, da den meisten Kraftstoffen Bleitetraethyl als Antiklopfmittel zugesetzt wurde. Diese Belastung hat jedoch seither als Folge gesetzlicher Maßnahmen erheblich abgenommen.

Cadmium

Cadmium ist ein weißes Metall, das in der Natur in Verbindung mit Zink vorkommt. Da es gut verformbar und korrosionsbeständig ist, wird es zunehmend bei der galvanischen Oberflächenveredelung von anderen Metallen eingesetzt. Außerdem findet es bei der Produktion von Trockenbatterien sowie als Bestandteil verschiedener Metalllegierungen Verwendung. Der Hauptteil wird jedoch in der Kunststoffindustrie als Stabilisator und für die Herstellung hochtemperaturbeständiger Farbpigmente verwendet.

Cadmium ist ein seit langem bekanntes Gewerbegift. Gefährdung besteht vor allem bei der Verhüttung cadmiumhaltiger Erze, bei der Akkumulatorenproduktion sowie beim Schweißen und Brennschneiden cadmierter Metalle, da hierbei dampfförmiges Cadmiumoxid entsteht. Eine akute Cadmiumvergiftung kann durch Einatmen von Cadmiumdämpfen entstehen. Die Symptome beruhen vor allem auf einer Reizung der Atemwege, bei der sich eine Bronchitis, eine Lungenentzündung oder gelegentlich auch das gefürchtete und häufig tödliche Lungenödem entwickeln kann.

Bei Aufnahme über den Magen-Darm-Kanal, wie sie etwa durch Speisen oder Getränke aus cadmiumhaltigen Behältern möglich ist, kann es vornehmlich zu Übelkeit, Erbrechen und Durchfall kommen.

Bei chronischer Exposition über die Luft sind entzündliche Reizzustände der Atemwege in Form des Cadmiumschnupfens bis hin zu Geschwüren der Nasenschleimhaut möglich. Ein weiteres charakteristisches Symptom ist eine Gelbfärbung der Zahnhäule durch ausfallendes Cadmiumsulfid.

Das wichtigste Zielorgan der chronischen Cadmiumvergiftung aber ist die Niere: In ihr akkumuliert Cadmium mit der Folge einer zunehmenden Schädigung, die mit einer Eiweißausscheidung im Urin einhergeht und in schwereren Fällen in einem völligen Nierenversagen mit einer Harnvergiftung enden kann.

Eine Sonderform chronischer Cadmiumvergiftung ist die nach dem Zweiten Weltkrieg in Japan beobachtete Itai-Itai-Krankheit. Sie trat in der Nähe von Cadmium-Zink-Mienen auf und war darauf zurückzuführen, dass cadmiumhaltige Abwässer in die Flüsse geleitet und mit ihnen Reisfelder bewässert wurden. Es handelte sich um eine Knochenerweichung mit sehr schmerzhaften Deformationen und Spontanfrakturen der Knochen.

Eine relativ hohe Cadmiumbelastung stellt das Rauchen dar, so dass die Cadmiumkonzentration im Blut von Rauchern bis achtfach höher ist als die bei Nichtrauchern.

Ein krebserzeugendes Potential des Cadmiums wird vermutet, konnte jedoch bislang nicht eindeutig bewiesen werden. [1,5]

1.4.7 Die $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

6.+7. Halbttag

Zu dieser Gruppe gehören die Ionen Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} (Cr^{3+} wird aufgrund seiner Toxizität nicht behandelt).

Die Trennung dieser Ionen beruht auf der Tatsache, dass die dreiwertigen Ionen im schwach ammoniakalischen Bereich ($\text{pH} = 8$) schwerlösliche Hydroxide bilden, während die zweiwertigen Ionen aus ammoniakalischer Lösung mit H_2S als Sulfide gefällt werden.

Führen Sie nun mit entsprechenden Salzen die folgenden Fällungs- bzw. Nachweisreaktionen durch. Anschließend erhalten Sie eine Probe, die drei Kationen der $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe enthält (2. Lehranalyse). Wenn Sie herausgefunden haben, welche Kationen in Ihrer Substanz vorhanden sind, können Sie dies den Assistenten mitteilen.



1.4.7.1 Fällern und Nachweis von Eisen-Ionen (Fe^{2+} , Fe^{3+})

1. Fällern mit Ammoniak-Lösung

Eisen kann wie Aluminium mit Ammoniak-Lösung als Hydroxid gefällt werden.

Durchführung:

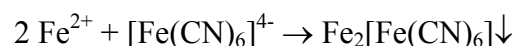
Eine Mikrospatelspitze eines Fe-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst. Dann wird mit verd. Ammoniaklösung alkalisch gemacht. Es fällt ein *voluminöser* Niederschlag von Eisenhydroxid aus, der je nach Farbe auf Eisen(II)- (*grün*) oder Eisen(III)-Ionen (*braun*) hinweist.

Die Eisenhydroxide sind in Laugen nicht löslich, lösen sich jedoch in Säuren.

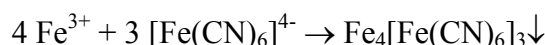
2. Nachweis als Berliner Blau

Eisen(II)-Ionen reagieren in saurer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbem Blutlaugensalz) zu einem weißen Niederschlag.

In aller Regel sind jedoch neben Eisen(II)-Ionen auch Eisen(III)-Ionen vorhanden, so dass es zu einem hellblauen Niederschlag kommt, der durch Oxidation an der Luft langsam tiefblau wird.



Eisen(III)-Ionen reagieren mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in saurer Lösung zu einem tiefblauen Niederschlag von *Berliner Blau*.



Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Fe-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst und mit einigen Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung versetzt. Je nach Oxidationsstufe entsteht ein *weißer bis hellblauer* oder ein *tiefblauer* Niederschlag.

3. Nachweis als Rhodanit

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Fe(III)-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich durch Eisenthiocyanat ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$ - Rhodanit) *blutrot*.

1.4.7.2 Fällern und Nachweis von Aluminium-Ionen (Al^{3+})

1. Fällern mit Ammoniak-Lösung

Durchführung:

Zu einer Al^{3+} -haltigen Lösung wird tropfenweise verd. Ammoniak-Lösung gegeben. Es entsteht ein *farbloser, voluminöser* Niederschlag von Aluminiumhydroxid, der sich im Überschuss von Ammoniak-Lösung nicht löst.

2. Nachweis mit Natronlauge

Durchführung:

Zu einer Al^{3+} -haltigen Lösung wird tropfenweise verd. Natronlauge gegeben. Es bildet sich ein *farbloser, gallertartiger* Niederschlag von Aluminiumhydroxid, der sich bereits bei geringem Überschuss an Fällungsmittel wieder löst.

Fragen und Aufgaben:

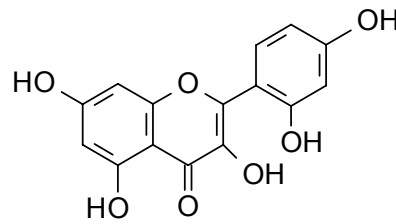
1. Warum löst sich Aluminiumhydroxid bei einem hohen pH-Wert? Warum ist dies bei Ammoniak-Lösung nicht der Fall?

3. Nachweis als Thenards Blau

Siehe Vorproben!

4. Nachweis mit Morin

Aluminium bildet in essigsaurer Lösung mit Morin einen grün fluoreszierenden Komplex, der besonders unter UV-Licht gut zu erkennen ist.



Morin

Durchführung:

Die saure Probenlösung wird mit verd. Kalilauge alkalisch gemacht und bei Bedarf zentrifugiert oder filtriert. Einige Tropfen des klaren Filtrats werden mit einigen Tropfen methanolischer Morin-Lösung versetzt und mit verd. Essigsäure angesäuert.

Eine *grüne Fluoreszenz*, die in stark salzsaurem Medium verschwindet, zeigt Aluminium an. Zink-Ionen stören den Nachweis. Natronlauge sollte nicht verwendet werden, da sie ebenfalls mit Morin zu einer starken Fluoreszenz führt.

Fragen und Aufgaben:

1. Woran könnte es liegen, dass die Fluoreszenz in stark salzsaurem Medium verschwindet?

1.4.7.3 Fälln und Nachweis von Cobalt-Ionen (Co²⁺)**1. Fälln mit Thioacetamid**

Auch Co-Ionen können mit H₂S als schwarzes CoS (bzw. bei Oxidation von Cobalt: Co₂S₃) gefällt werden. Da das Löslichkeitsprodukt von CoS jedoch relativ groß ist (das heißt CoS in verd. Lösung nicht vollständig ausfällt), muss die Sulfid-Ionenkonzentration groß genug sein. Dies erreicht man durch einen entsprechend hohen pH-Wert (warum?).

Da Thioacetamid beim Erwärmen auch in alkalischer Lösung H₂S abgibt, kann es als Fällungsreagenz verwendet werden.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Co-Salzes wird in Wasser gelöst und mit verd. bzw. konz. Ammoniak-Lösung bis zur Auflösung des entstehenden Hydroxids alkalisch gemacht. Dann wird etwas Thioacetamid-Lösung hinzugegeben und im Wasserbad erwärmt. Es bildet sich *schwarzes* CoS bzw. Co₂S₃.

2. Nachweis mit der Phosphorsalz- und Boraxperle

Siehe Vorproben!

3. Nachweis mit Ammoniumthiocyanat

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Co-Salzes wird in verd. Essigsäure gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung versetzt. Es bildet sich eine intensiv *rot* gefärbte Lösung, die sich durch Zugabe von Ether *tiefblau* färbt.

Eisen(III)-Ionen stören den Nachweis. Sie müssen daher mit NaF maskiert werden. Dabei werden sie mit Fluorid-Ionen komplexiert und stehen somit nicht mehr für eine Reaktion mit Thiocyanat-Ionen zur Verfügung. Probieren Sie dies doch mal aus!

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktion tritt ein, wenn Fe(III)-Ionen mit Fluoriden maskiert werden?

1.4.7.4 Fälln und Nachweis von Nickel-Ionen (Ni²⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Durchführung:

Siehe Cobalt. Es fällt *schwarzes* Nickelsulfid (NiS/Ni₂S₃).

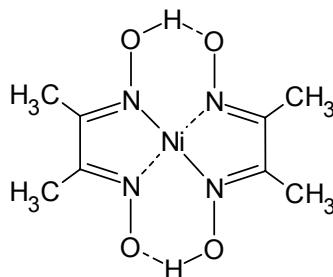
2. Nachweis mit der Phosphorsalzperle

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Nickeldiacetyldioxim

Diacetyldioxim bildet in neutraler und ammoniakalischer Lösung mit Ni(II)-Ionen einen roten Niederschlag von Nickeldiacetyldioxim.

Dieses innere Komplexsalz ist in Mineralsäuren löslich.



Nickeldiacetyldioxim-Komplex

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Ni-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Diacetyldioxim-Lösung (in Ethanol) versetzt und mit konz. Ammoniak-Lösung alkalisch gestellt. Es fällt ein *himberroter* Niederschlag von Nickeldiacetyldioxim aus.

Fragen und Aufgaben:

1. Zu welcher Komplexgruppe gehört das Nickeldiacetyldioxim?

Exkurs**Der Nickeltest**

Nickel zählt zu den Spurenelementen in der menschlichen Nahrung: ein Erwachsener sollte täglich etwa 0,1 mg Nickel aufnehmen. Dennoch reagieren eine Reihe von Menschen allergisch auf Nickel.

In metallischen Haushaltsgeräten, Münzen und vor allem in Modeschmuck kann Nickel enthalten sein. Bei empfindlichen Menschen löst der Kontakt mit solchen nickelhaltigen Gegenständen Hautausschläge und andere allergische Reaktionen aus. Deshalb ist es für diesen Personenkreis wichtig zu wissen, wo überall Nickel enthalten ist. Zu diesem Zweck gibt es einen Schnelltest auf Nickel von der Firma Hermal, 21465 Reinbek, der 25 Teststäbchen enthält und etwa 12 DM kostet. Das kleine Testset ist in Apotheken und über den Chemikalienhandel erhältlich.

Durchführung:

Die mit Diacetyldioxim fertig präparierten Wattestäbchen des Testsets werden mit einer mitgelieferten verdünnten Ammoniak-Lösung befeuchtet und etwa 30 Sekunden kräftig auf der zu testenden Metalloberfläche gerieben. Ist Nickel enthalten, zeigt sich eine deutliche Rotfärbung des Wattestäbchens.

Erklärung:

Die müsste Ihnen nun klar sein!

Selbstangefertigter Nickeltest:

Natürlich kann man diesen qualitativen Nickeltest leicht selbst anfertigen. Dazu wird mit 80 %igem Ethanol eine gut gesättigte Lösung von Diacetyldioxim hergestellt. Etwa 2 ml dieser wochenlang beständigen Lösung genügen für einen Versuch.

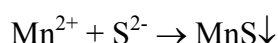
Damit wird ein weißer Wattebausch, weißes Krepppapier, Wattestäbchen o.ä. befeuchtet und mit 1-2 Tropfen verd. Ammoniak-Lösung alkalisch gemacht. Diesen Reagenzträger reibt man dann etwa eine Minute am zu testenden Objekt. Eine Rotfärbung zeigt Nickel an.

Als praktische Testobjekte eignen sich sehr gut 1- und 2-DM-Stücke, die aus nickelhaltigen Legierungen bestehen. [6]

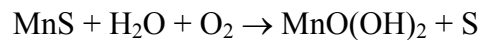
Probieren Sie das doch auch mal aus!

1.4.7.5 Fällung und Nachweis von Mangan-Ionen (Mn^{2+})**1. Fällung mit Thioacetamid****Durchführung:**

Siehe Cobalt und Nickel. Es fällt *fleischfarbenes* Mangansulfid aus.



Das gefällte Mangansulfid geht durch Oxidation an der Luft langsam in das basische Mangan(IV)-oxid über und färbt sich *braun*.



Da bei dieser Reaktion auch Schwefel ausgeschieden wird, erscheint der Niederschlag, der sich aus MnS, MnO(OH)₂ und S zusammensetzt, oft *schmutziggrün*.

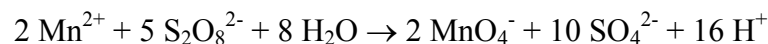
2. Nachweis mit Diammoniumhydrogenphosphat

Durchführung:

Der Nachweis verläuft wie beim Magnesium. Der *weiße, kristalline* Niederschlag ist in Säuren löslich. Zur Unterscheidung vom Magnesium werden einige Tropfen Wasserstoffperoxid (w = 3 %) zugegeben. Der Niederschlag färbt sich durch Oxidation *braun*, wobei sich das bereits bekannte MnO(OH)₂ bildet.

3. Nachweis als Permanganat

Mn(II)-Ionen werden in schwefelsaurer Lösung von Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von Ag-Ionen (Katalysator) zu MnO₄⁻-Ionen oxidiert, die der Lösung ihre charakteristische Violett-färbung verleihen.



Cl⁻-Ionen stören den Nachweis. Durch Zugabe von Silbernitrat-Lösung werden diese jedoch ausgefällt.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Mn(II)-Salzes wird in verd. Schwefelsäure gelöst und mit einigen Tropfen Silbernitrat-Lösung und einer Mikrospatelspitze Ammoniumperoxodisulfat versetzt.

Nach kurzem Aufkochen und Sedimentieren zeigt die Lösung eine *violette* Färbung.

1.4.7.6 Fällern und Nachweis von Zink-Ionen (Zn²⁺)

1. Fällern mit Thioacetamid

Durchführung:

Zink wird wie Cobalt, Mangan und Nickel mit Thioacetamid aus ammoniakalischer Lösung als *weißes* ZnS gefällt.

Im Gegensatz zu den oben genannten Metallen kann sich jedoch ZnS auch in essigsaurer Lösung bilden. Dies wird im Trennungsgang ausgenutzt.

2. Nachweis als Rinmanns Grün

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Zinkhexacyanoferrat(III)

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Zn-Salzes wird in verd. Essigsäure gelöst und mit einigen Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung ($K_3[Fe(CN)_6]$, rotes Blutlaugensalz) versetzt. Es entsteht ein *gelblich brauner* Niederschlag von Zinkhexacyanoferrat(III) ($Zn_3[Fe(CN)_6]_2$).

Fragen und Aufgaben:

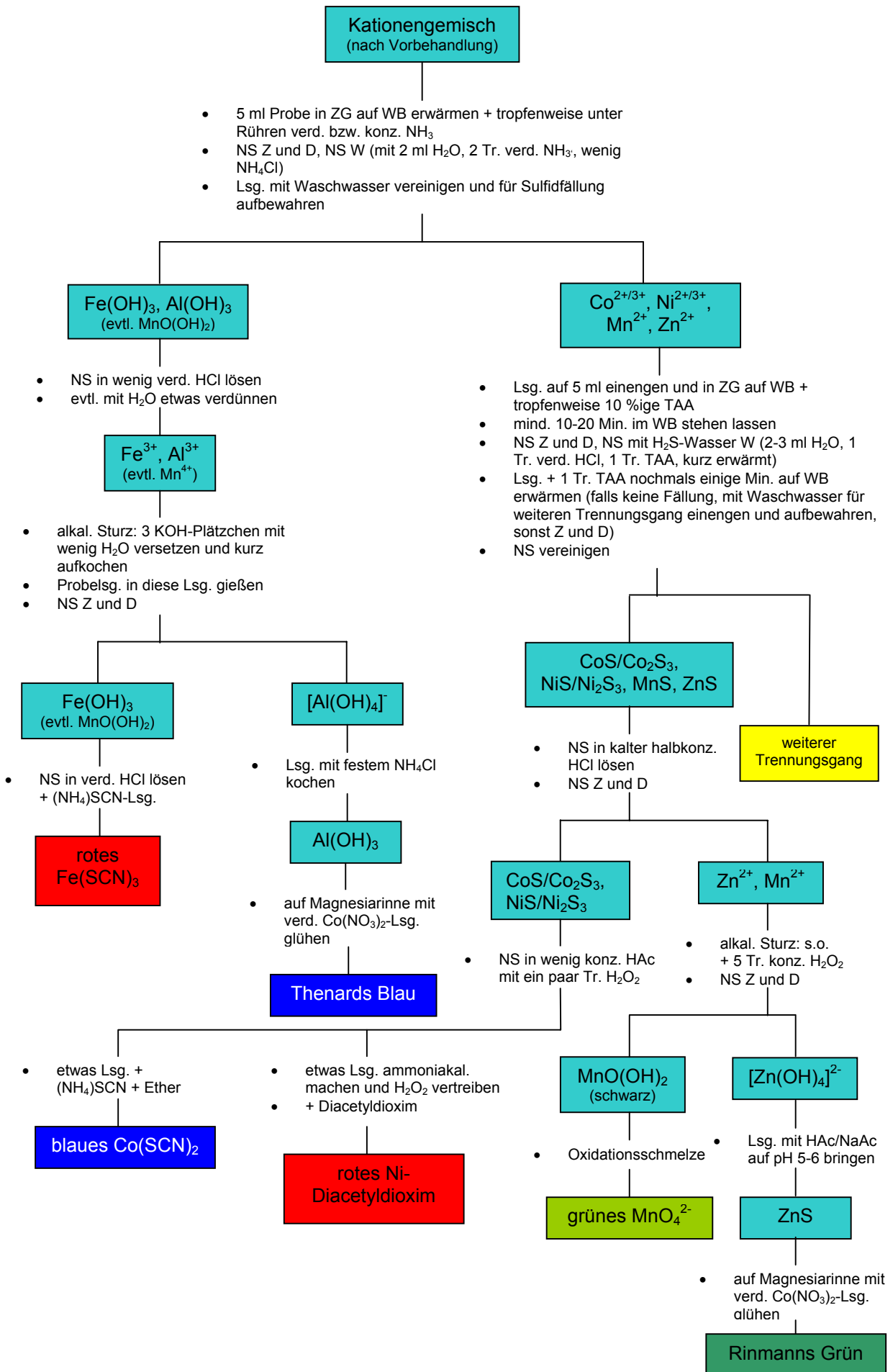
1. Erinnern Sie sich noch, in welchem Zusammenhang Sie diesen Nachweis schon einmal durchgeführt haben?

1.4.7.7 Arbeitsgang der $NH_3/(NH_4)_2S$ -Gruppe

Vorbereitung:

1. Das Zentrifugat der H_2S -Gruppe wird zunächst hydrogensulfidfrei gekocht. Dazu wird es in einer Porzellanschale mit 5 Tr. konz. Salzsäure versetzt und fast bis zur Trockne eingedampft. Danach wird der Rest mit verd. Salzsäure aufgenommen.
2. Die Lösung wird dann (auch bei einer Gruppentrennung) mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt, um Fe(II)- zu Fe(III)-Ionen zu oxidieren. Da hierbei auch Mn(II)-Ionen oxidiert werden, kann es passieren, dass bei der folgenden Hydroxidfällung mit Ammoniak neben $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ auch $MnO(OH)_2$ mitgefällt wird. Dies sollte berücksichtigt werden.
3. Sind in der Lösung PO_4^{3-} -Ionen enthalten, müssen diese zunächst aus der Lösung entfernt werden, da sich sonst (bei einer Vollanalyse) in ammoniakalischer Lösung schwerlösliche Erdalkaliphosphate bilden. Als Fällungsmittel kann hier eine $FeCl_3$ -Lösung verwendet werden (Bildung eines $FePO_4$ -Niederschlags). Natürlich ist hierbei *vorher* die Lösung auf Fe(III)-Ionen zu prüfen (z.B. mit $KSCN$ -Lösung), da nach Zugabe von $FeCl_3$ -Lösung ein eindeutiger Nachweis naturgemäß nicht mehr möglich ist.
4. Auch F^- -Ionen würden an dieser Stelle stören, da sie stabile Komplexe mit Fe^{3+} , Al^{3+} bzw. (bei einer Vollanalyse) schwerlösliche Erdalkalifluoride bilden würden. Die Verwendung von F^- -Ionen soll jedoch in diesem Praktikum vermieden werden.

Achtung: Häufig enthält Ammoniak-Lösung Carbonat-Ionen, die (bei einer Vollanalyse) Erdalkalicarbonate fällen können. Dies kann dazu führen, dass diese in der $(NH_4)_2CO_3$ -Gruppe nicht mehr nachweisbar sind.



Fragen und Aufgaben:

1. Warum muss vor der Ammoniak-Zugabe das H_2S entfernt werden?
 2. Warum kann Ammoniak-Lösung carbonathaltig sein?
 3. Warum fallen die Sulfide nicht schon in der H_2S -Gruppe?
 4. Welche Farben haben die Niederschläge (Hydroxide und Sulfide)?
 5. Welche Möglichkeiten gibt es noch, Zink und Mangan nachzuweisen?
-

1.4.8 Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe8. Halbtage

In der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe wird das ähnliche Verhalten der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba, in ammoniakalischer Lösung als Carbonate auszufallen, ausgenutzt. Mg zeigt dieses Verhalten nicht, da es mehr Ähnlichkeit mit Li aufweist als mit seinen eigenen Gruppenmitgliedern (s. Fachliteratur: *Schrägbeziehung*). Es wird daher erst in der folgenden *Löslichen Gruppe* nachgewiesen.

Die Trennung der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe wird mit den Elementen Ca und Ba beschrieben. Sr wird der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

Führen Sie zunächst mit einem Ca- und einem Ba-Salz die Fällung sowie die Nachweisreaktionen durch. Wiederholen Sie dann dies mit der Löslichen Gruppe (Abschnitt 1.4.9). Anschließend erhalten Sie ein Gemisch (3. Lehranalyse), in dem sich 3-4 Kationen der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und der Löslichen Gruppe befinden können. Versuchen Sie diese nachzuweisen und teilen Sie Ihr Ergebnis dem Assistenten mit.

**1.4.8.1 Fällung und Nachweis von Barium-Ionen (Ba^{2+})****1. Fällung mit Ammoniumcarbonat****Durchführung:**

Die AL wird zum Kochen gebracht (um eventuell vorhandenes CO_2 zu vertreiben) und tropfenweise mit Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt. Es fällt ein *weißer, kristalliner* Niederschlag von Bariumcarbonat. Dieser ist in Säuren löslich.

Fragen und Aufgaben:

1. Warum sollte zunächst CO_2 vertrieben werden?

Auch die anderen Erdalkalimetalle (außer Mg) bilden schwerlösliche Carbonate.

2. Nachweis durch Flammenfärbung

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Bariumsulfat

Durchführung:

Wie beim Sulfat-Nachweis können Barium-Ionen in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Auch Ca, Sr und Pb bilden schwerlösliche Sulfate.

4. Nachweis als Bariumchromat

Durchführung:

Die AL wird mit einigen Tropfen Kaliumchromat-Lösung (*Vorsicht: T!*) versetzt. Es bildet sich ein *gelber* Niederschlag von Bariumchromat (BaCrO_4).

1.4.8.2 Fällern und Nachweis von Calcium-Ionen (Ca^{2+})

1. Fällern mit Ammoniumcarbonat

Durchführung:

Ein Mikrospatel eines Ca-Salzes, z.B. CaCl_2 , wird in heißem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt und kurz aufgekocht. Ein *weißer, kristalliner* Niederschlag zeigt Ca-Ionen an (s. Barium).

Fragen und Aufgaben:

1. Wie lautet der Trivialname des entstehenden Stoffes und wo ist er im Alltag zu finden?

2. Nachweis durch Flammenfärbung

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Calciumoxalat

Durchführung:

Die essigsäure AL wird im Reagenzglas erwärmt und mit einigen Tropfen Ammoniumoxalat-Lösung versetzt. Es bildet sich ein *weißer, kristalliner* Niederschlag von Calciumoxalat (CaC_2O_4).

Calciumoxalat ist nicht in Essigsäure, jedoch in allen starken Säuren löslich. Stark saure Lösungen müssen daher vor der Fällung mit Ammoniumacetat gepuffert werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktion tritt ein, wenn Ammoniumacetat zu einer sauren Lösung gegeben wird?
2. Wo ist Calciumoxalat im menschlichen Körper zu finden?
3. Welches Obst enthält besonders viel Oxalsäure und sollte daher nicht in Unmengen zu sich genommen werden? Was bewirkt die Oxalsäure im Körper?

1.4.8.3 Arbeitsgang der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe**Vorbehandlung:**

Das Zentrifugat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe muss zunächst hydrogensulfid- und ammoniumfrei gekocht werden. Dazu wird es in einer Porzellanschale nach Zugabe von 5 Tr. konz. Salzsäure und 10 Tr. konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft (dabei wird noch vorhandenes NH_4^+ größtenteils zu $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ oxidiert, oder es verflüchtigt sich als NH_3) und daraufhin das Sublimat, das sich an den Wänden der Porzellanschale gebildet hat, durch direktes Erhitzen restlos entfernt. Der erkaltete Rückstand wird in wenig halbkonz. Salzsäure gelöst und anschließend mit einigen Tropfen konz. Ammoniak-Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt.

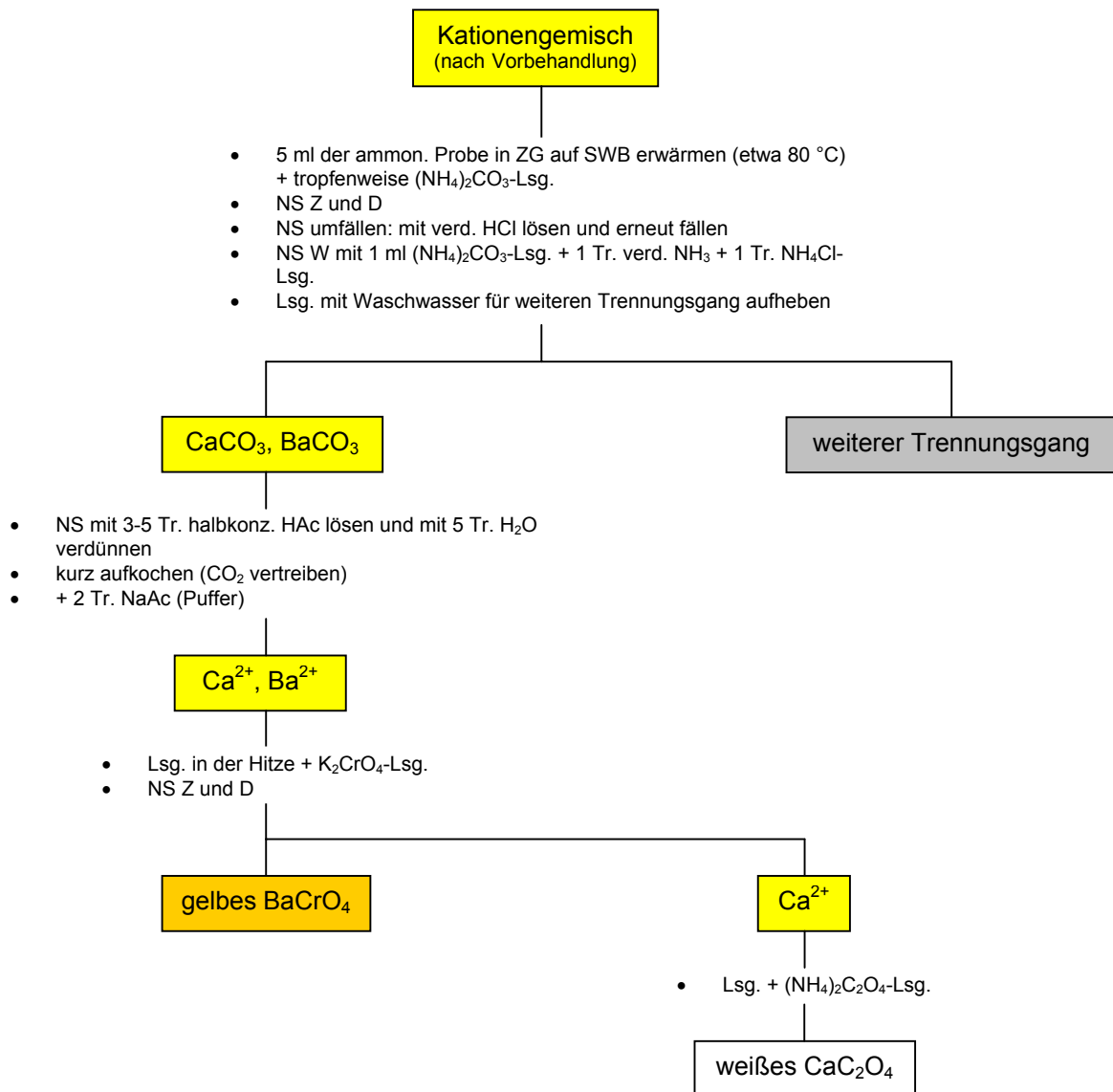
Arbeitsschema siehe nächste Seite.

Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Erklären Sie die Schrägbeziehung zwischen Mg und Li.
2. Warum müssen größere Mengen von Ammoniumsalzen vorher beseitigt werden?
3. Warum werden die Erdalkalcarbonate oberhalb von 80 °C gefällt?



Exkurs

A calcium story

Calcium is essential for the healthy development of bones. Bones containing insufficient calcium are referred to as demineralised bones. One of the consequences of people living longer is that a condition called osteoporosis is becoming far more common. People with osteoporosis have demineralised bones and tend to suffer from frequent bone fractures and curvature of the spine. The condition is usually observed in women who have passed through the menopause.

An increased intake of calcium can help the condition, and scientists have been trying to develop a technique which would allow them to find out how much of the calcium which is eaten is taken up by the bloodstream and becomes part of the bones. One way is to use a tracer technique. Patients are given a meal containing a radioactive calcium isotope, and the

amount of radioactive calcium which is then absorbed into the bloodstream from the gut is measured.

However, radioactive isotopes can be dangerous and scientists have been working with strontium, an element very similar to calcium, to develop an alternative technique. The approach developed from observations made in the 1960s that some children had strontium in their bones. The quantities were small, but were still much larger than normal.

The strontium was present as the radioactive isotope strontium-90, a product of nuclear fission. Its uptake into children's bones was thought to result from the increased atmospheric concentration of strontium-90 which accompanied the testing of nuclear weapons in the 1950s.

It revealed a very important fact for scientists, which is that strontium is taken up into bones during their formation as well as calcium. Normal, non-radioactive strontium can be analysed far more easily than calcium because strontium compounds give out a characteristic red light when they are placed in a flame. The intensity of this red light is a measure of how much strontium is present.

Scientists can therefore use non-radioactive strontium to detect the rate at which strontium is absorbed into the blood from the gut. They found that the rate of uptake of strontium was the same as the rate at which calcium was absorbed in tracer experiments. Using strontium is far safer than using a radioactive calcium isotope.

The ability to monitor patterns of absorption of calcium through the use of non-radioactive strontium should now lead to a greater understanding of calcium deficiencies and improve the treatment of bone disorders such as osteoporosis. [7]

1.4.9 Die Lösliche Gruppe

Die Lösliche Gruppe umfasst die Kationen, die mit den bisher verwendeten Reagenzien keine Niederschläge bilden (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+). Da NH_4^+ im Laufe des Trennungsgangs häufiger hinzugegeben wurde, macht ein Nachweis aus dem Zentrifugat der vorangegangenen Gruppe wenig Sinn. Es wird daher aus der US nachgewiesen (Austreiben mit NaOH).

Für Magnesium sollten wenigstens zwei Nachweise durchgeführt werden, um Eindeutigkeit zu gewährleisten. Die Alkalimetalle können durch Flammenfärbung der restlichen Lösung und eventuell Kalium als Perchlorat identifiziert werden.

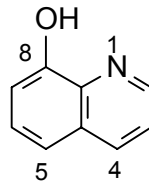
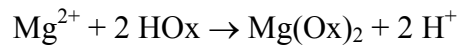
Führen Sie nun die folgenden Nachweisreaktionen an entsprechenden Salzen durch und bearbeiten Sie dann die 3. Lehranalyse.



1.4.9.1 Nachweis von Magnesium-Ionen (Mg^{2+})

1. Nachweis als Magnesiumoxinat

Magnesium bildet mit Oxin (8-Hydroxychinolin) einen sehr schwer löslichen grün-gelblichen Komplex. Der Niederschlag ballt sich beim Erwärmen zusammen.



8-Hydroxyquinolin

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Ammoniak-Lösung versetzt und mit etwas NH_4Cl abgepuffert. Bei Zugabe von einigen Tr. Oxin-Lösung fällt ein *gelbgrüner, pulveriger* Niederschlag.

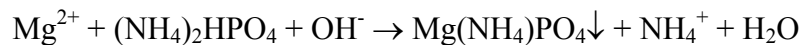
Fast alle Schwermetalle bilden mit Oxin ebenfalls schwerlösliche Niederschläge. Es muss daher auf eine saubere Trennung geachtet werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Zeichnen Sie den Magnesiumoxinat-Komplex.

2. Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat

Magnesium kann auch mit Diammoniumhydrogenphosphat nachgewiesen werden.



Da Schwermetall-Ionen und die anderen Erdalkalimetall-Ionen auch Fällungen ergeben, müssen Sie vorher vollständig abgetrennt werden.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Mg-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst. Es werden eine Mikrospatelspitze Ammoniumchlorid und einige Tropfen Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung zugegeben und langsam verd. Ammoniak-Lösung zugetropft, bis eine Fällung entsteht.

Die Kristallisation des ausfallenden Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrates, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, kann durch leichtes Erwärmen und Rühren beschleunigt werden, ist aber nach spätestens 5 Minuten abgeschlossen.

Unter dem Mikroskop sehen die Kristalle des *weißen* Niederschlags wie *Sargdeckel* aus.

1.4.9.2 Nachweis von Kalium-Ionen (K^+)

Kalium bildet wie alle Alkalimetalle kaum schwerlösliche Verbindungen. Es wird daher im Trennungsgang nicht gefällt, sondern hauptsächlich über die Flammenspektroskopie identifiziert. Eine andere Möglichkeit besteht über die Bildung des schwerlöslichen Kaliumperchlorats.

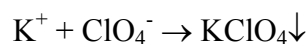
1. Nachweis durch Flammenfärbung

Siehe Vorproben!

2. Nachweis als Perchlorat

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines K-Salzes wird in wenig Wasser gelöst und mit ein Paar Tropfen konz. Perchlorsäure versetzt. Ein *weißer, kristalliner* Niederschlag von Kaliumperchlorat, der sich nach dem Aufschütteln in der dünnen Flüssigkeitsschicht an der Reagenzglaswand hochzieht, zeigt Kalium an.



Sind Ammonium- und Blei-Ionen vorhanden, so bilden diese ebenfalls Perchlorate, die jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung gehen.

Dieser Versuch ist auch gut unter dem Mikroskop durchzuführen. Dazu wird ein Tropfen des wässrigen Auszuges auf einen Objektträger gebracht, getrocknet und mit einem Tropfen Perchlorsäure versetzt. Nun wird schwach erwärmt und die gebildete Lösung auf dem Objektträger wieder abgekühlt. Die gebildeten rhombischen Kristalle sind deutlich zu erkennen.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Oxidationsstufe besitzt Chlor im Perchlorat?

1.4.9.3 Nachweis von Natrium-Ionen (Na^+)

Für Na-Ionen gilt als Alkalimetall ähnliches wie für K-Ionen. Der Nachweis erfolgt über die Flammenspektroskopie (s. Vorproben).

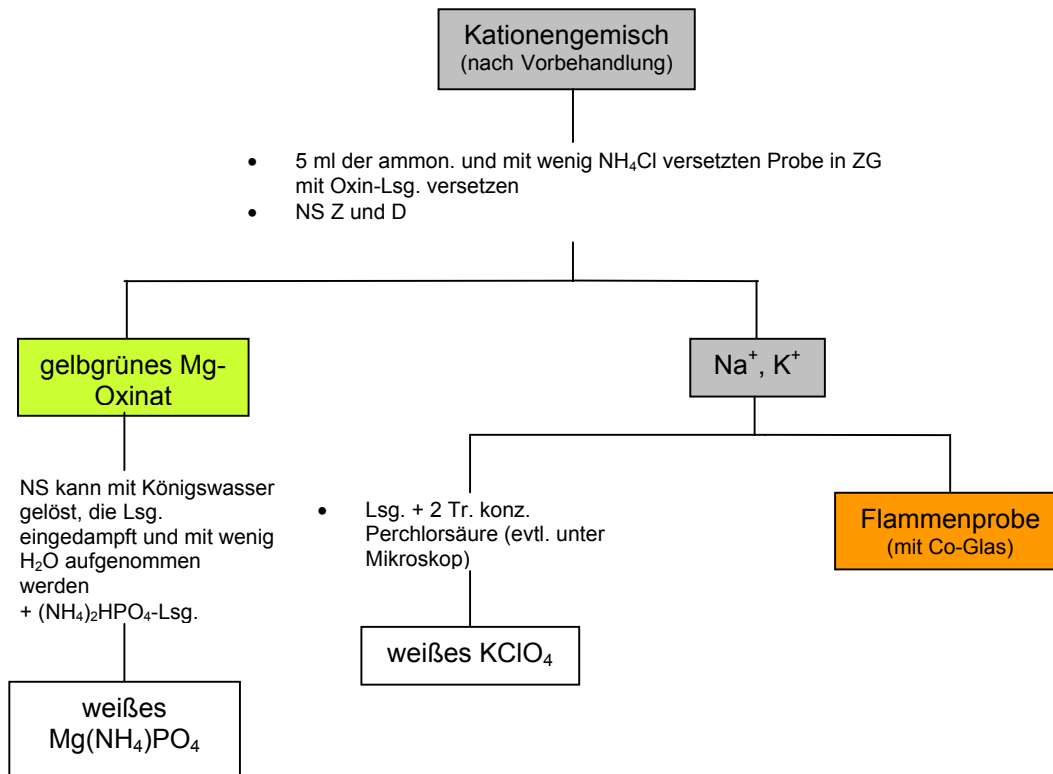
1.4.9.4 Nachweis von Ammonium-Ionen (NH_4^+)

Siehe Vorproben (mit NaOH).

1.4.9.5 Arbeitsgang der Löslichen Gruppe

Vorbehandlung:

Das Zentrifugat der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe muss zunächst ammoniumfrei gekocht werden (s.oben).



Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

1.5 Analysen

1.5.1 Vollanalyse

9.-11. Halbttag

Nachdem Sie sämtliche Kationengruppen des Trennungsgangs kennen gelernt haben, soll es nun ihre Aufgabe sein, ein für Sie unbekanntes Analysengemisch auf Anionen und Kationen hin zu prüfen (4. Lehranalyse). Die Probe, die sie erhalten werden, wird 7-10 Ionen enthalten. Arbeiten Sie den Trennungsgang soweit wie nötig durch und weisen Sie möglichst alle Ionen sauber nach. Zeigen Sie dann die Nachweisergebnisse dem Assistenten. Geben Sie im Protokoll das Trennschema für Ihre Probe an.

1.5.2 Wiederholungsfragen

Zur Vertiefung dienen die folgenden Fragen, die Sie allein oder mit Ihren Kommilitonen beantworten können.

1. Mit welchem Reagenz wird das Aluminium-Ion zu Aluminiumhydroxid gefällt?
2. Aluminium-Ionen werden mit Morin-Lösung nachgewiesen. Welche Farbe besitzt die entstandene Fluoreszenz?
3. Welche Reaktion führt zu Thenards Blau?
4. Formulieren Sie die Verdrängungsreaktion, die zum Nachweis von Ammonium-Ionen dient.
5. Welche Flammenfärbung zeigen Barium-Ionen?
6. In welchem Lösungsmittel ist Bleichlorid löslich?
7. Wodurch unterscheidet sich Bleichromat von Silber- und Bariumchromat?
8. Welche Kationen stören den Nachweis von Calcium als Calciumcarbonat?
9. Welche Farben kann frisch gefälltes Eisen(II)-hydroxid annehmen?
10. Wie reagieren Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)?
11. Welche Farbe verleihen Kalium-Ionen der Brennerflamme?
12. Was wird durch die Acetonzugabe beim Cobalt-Nachweis mit Ammoniumthiocyanat bewirkt?
13. Welches Reagenz reagiert mit Magnesium-Ionen zu sargdeckelähnlichen Kristallen?
14. Wie ist das Alkalimanganat nach der Oxidationsschmelze auf Mangan-Ionen gefärbt?
15. Wie können Magnesium-Ionen von Mangan-Ionen nach der Fällung mit Ammoniumhydrogenphosphat unterschieden werden?
16. Welches Oxidationsmittel oxidiert Mangan(II)-Ionen zu Mangan(VII)-Ionen?
17. Welche Flammenfärbung zeigen Natrium-Ionen?
18. Wie heißt das organische Fällungsmittel, das mit Nickel-Ionen einen himbeerroten Niederschlag ergibt?
19. Womit kann Silberchlorid komplex gelöst werden?
20. Wie heißt die stark verdünnte Lösung, die zum Zink-Nachweis als Rinmanns Grün verwendet wird?
21. Welche Farbe hat ZnS?
22. Welches der Kaliumhexacyanoferrate wird zum Zink-Nachweis eingesetzt?

1.5.3 Analyse einer Münzlegierung oder eines Erfrischungsgetränks

12. Halbttag

Mit der qualitativen Analyse können nicht nur für Sie abstrakte Pulverproben untersucht werden, sondern auch viele für Sie bekannte Materialien wie z.B. eine Münze, Mineralwasser, Cola etc..

Suchen Sie sich einfach aus, was sie untersuchen möchten und führen Sie daran eine qualitative Analyse durch. [8]

1.5.3.1 Analyse einer Münzlegierung

Weisen Sie in einer ausländischen Münze, die Sie sich selbst besorgt haben, möglichst viele Legierungskomponenten nach. Geben Sie im Bericht ihre Münze, alle von Ihnen durchgeführten Schritte der Trennung und die gefundenen Komponenten an.

Hinweise:

Mit den Ihnen zur Verfügung stehenden Methoden (mit Ausnahme der Flammenfärbung) kann nur das nachgewiesen werden, was in Lösung vorliegt. Beim Lösen der Münze wird die AL jedoch oft zu konzentriert, deshalb sollten Sie stets nur anlösen oder mit verd. Säuren verdünnen. Die für Münzzwecke meistens verwendeten Metalle sind mit Ausnahme von Gold in HCl und/oder HNO₃ löslich. Beim Lösen in HCl entwickelt sich meistens H₂, beim Lösen in HNO₃ nitrose Gase. Zu beachten sind die bei Verwendung von konz. Säuren bei einigen Metallen eintretende Passivierung sowie die mögliche Bildung von Schutzschichten.

Durchführung:

Führen Sie nacheinander im Abzug Löseversuche mit verd. Salzsäure, konz. Salzsäure, verd. Salpetersäure und konz. Salpetersäure durch und beobachten Sie jeweils Farbveränderungen (Aqua- oder Chlorokomplexe). Dekantieren Sie jeweils die überstehende Lösung ab (*Vorsicht: Beim Herausziehen der Münze mit einer Pinzette würde diese von der Säure angelöst und Sie hätten am Schluss unter Umständen die Pinzette anstelle der Münze analysiert!*) und waschen Sie die Münze zweimal mit Wasser. Nach dem Abtrocknen der Münze können Sie die nächste Säure versuchen.

Wenn Sie bei einer der Säuren den Eindruck haben, die Münze habe sich teilweise gelöst, so kann die überstehende Lösung analysiert werden. Da zu saure Lösungen für viele Nachweisreaktionen nicht von Vorteil sind, wird die überstehende Lösung vor der Untersuchung zum Vertreiben überschüssiger Säure stark eingeeengt (nicht bis zur Trockne!) und anschließend mit Wasser verdünnt. (Bei zu starker Verdünnung können von einigen Metallkationen basische Salze ausfallen.)

Überlegen Sie sich vor Durchführung der Analyse, welche Metalle bei Ihrer Münze überhaupt in Frage kommen, und beginnen Sie dann mit der Analyse bei der entsprechenden Kationengruppe.

Vorsicht:

Da die Konzentration der Ionen hier unter Umständen größer als 0,05 mol/l ist, fallen bei pH = 0,5 evtl. auch schon Sulfide der (NH₄)₂S-Gruppe aus. In diesem Fall sollten Sie besonders gut auf die Farben der Sulfide achten und evtl. vor der Sulfidfällung die Lösung etwas verdünnen.

Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

1.5.3.2 Anionennachweis in Erfrischungsgetränken

Weisen Sie Anionen in einem von Ihnen selbst besorgten Erfrischungsgetränk nach (hochmineralisiertes Mineralwasser, Cola oder isotonisches Getränk).

Geben Sie im Protokoll Ihr Getränk, die gefundenen Anionen (evtl. auch Kationen) sowie die Nachweisschritte an. Diskutieren Sie evtl. aufgetretene Schwierigkeiten.

A) Mineralwasser

Durchführung:

Dampfen Sie zu Beginn etwa 100 bis 200 ml Mineralwasser vorsichtig ein, um eine angereicherte Probe zu erhalten; damit vertreiben Sie auch gleichzeitig einen großen Teil der Kohlensäure. Falls beim Eindampfen Krusten entstehen, stoßen Sie diese mit einem Glasstab in die flüssige Phase zurück. Eventuell können Sie zur besseren Löslichkeit diese Kruste mit etwas HCl ansäuern.

Versuchen Sie anschließend, möglichst viele Anionen (und Kationen) nachzuweisen; vielleicht hilft Ihnen das Etikett weiter. Versuchen Sie, die in hoher Konzentration vorhandenen Ionen auch direkt ohne Aufkonzentrierung nachzuweisen. Sie erhalten so einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Nachweise.

B) Cola-Getränk

Durchführung:

Hier geht es vor allem darum, die praktisch allen Cola-Getränken zugesetzte Phosphorsäure nachzuweisen. Da gerade die Phosphatnachweise mit Farbeffekten arbeiten, ist eine teilweise Entfärbung der Probe wünschenswert.

Entnehmen Sie der Flasche gleich nach dem Öffnen eine Probe von 50 ml Volumen und messen Sie deren pH-Wert mit dem pH-Meter. Bringen Sie diese Probe anschließend unter Rühren (Magnetrührer mit Heizplatte) für kurze Zeit zum Sieden, um die Kohlensäure zu vertreiben. Bringen Sie anschließend die Probe, wenn nötig, mit entmin. Wasser wieder auf ein Totalvolumen von 50 ml und messen Sie nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur deren pH-Wert erneut.

Versetzen Sie eine Probe von ungefähr 100 ml Cola mit einem Löffel Aktivkohle und kochen Sie 10 bis 15 Minuten. Filtrieren durch eine Watteschicht ergibt nach dem Kochen eine für die Analyse brauchbare Probe (Filtration evtl. 1-2 mal wiederholen).

Führen Sie mit der entfärbten Probe anschließend einen Phosphat-Nachweis durch.

C) Isotonisches Getränk

Isotonische Getränke enthalten u.a. Mineralsalze, deren Konzentrationen beim gemäß Packungsaufdruck aus Pulver zubereiteten Getränk denjenigen in menschlichen Körperflüssigkeiten entsprechen.

Durchführung:

Stellen Sie sich durch Auflösen in wenig Wasser eine möglichst konzentrierte Probenlösung des isotonischen Getränks her und versuchen Sie, möglichst viele Kationen und Anionen nachzuweisen. Besonders gut gelungene Nachweise können Sie auch mit einer gemäß Packungsaufdruck zubereiteten, „trinkfertigen“ Probe versuchen.

Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Sodauszug“ gegeben.

13. Halbtage

Reserve!

1.6 Entsorgung

14. Halbtage

Im Laufe der vergangenen Praktikumstage haben Sie eine Menge Chemikalienabfälle produziert, die mit ein paar Handgriffen in unproblematische Lösungen und reduzierte Sonderabfälle umgewandelt werden können. Dies sollen Sie nun nach dem Verursacherprinzip erledigen. Die Lösungen der Abfallbehälter „Sodauszug“ und „Vollanalyse“ werden dazu nach folgenden Vorschriften aufgearbeitet. [9]

1. Entsorgung der Reste „Sodauszug“

Durchführung:

Die Lösung wird zunächst von unlöslichen Anteilen (z.B. BaSO_4 , Silberhalogenide etc.) durch Absaugen befreit. Der Filtrerrückstand kommt zu den Feststoffabfällen.

Zum Filtrat wird unter Rühren eine 15 %ige Suspension von fein zermörsertem Calciumoxid in Wasser (Kalkmilch) portionsweise gegeben, bis ein pH-Wert von 8-9 resultiert.

Vorsicht: Die pH-Einstellung erfolgt mit steigendem pH-Wert immer langsamer, weil der suspendierte CaO-Feststoff nur ganz langsam abreagiert (warum?). Daher ist es ratsam, zunächst innerhalb von 10 Minuten nur soviel Kalkmilch zuzugeben, bis ein pH-Wert von 5-6 vorliegt, und mindestens eine Stunde rühren zu lassen. Dann wird noch etwas Kalkmilch nachdosiert und erneut gerührt, bis ein konstanter pH-Wert erreicht ist. Nur so kann verhindert werden, dass durch Nachreaktion von überschüssigem CaO ein zu alkalisches Medium resultiert. Wenn der endgültige pH-Wert erreicht ist, wird noch etwa eine Stunde nachgerührt (ggf. eine Nacht stehen gelassen) und abgesaugt.

Der Filtrerrückstand wird zu den Feststoffabfällen, das Filtrat (es sollte klar und farblos sein) in den Ausguss gegeben.

Erklärung: Durch die Kalkmilch werden Fluorid-Ionen als Fluorapat (CaF_2) und Metall-Ionen als Hydroxide bzw. Oxidhydrate gefällt.

2. Entsorgung der Reste „Vollanalyse“

Die gesammelten Reste enthalten besonders giftige Substanzen, so dass eine sorgfältige Konditionierung nötig ist, die der Chemie der Ionen Rechnung trägt und zu ihrer quantitativen Eliminierung führt. Wichtige Punkte sind:

- Sechswertiges Chrom muss zu dreiwertigem reduziert werden, denn nur in dieser Form kann es nachher als Hydroxid gefällt werden.
- Ni- und Co-Ionen sind im schwach alkalischen Medium in Gegenwart von Ammoniak (Ammoniumsalze spielen im Trennungsgang schließlich eine große Rolle und liegen daher immer vor!) nicht oder nicht vollständig als Hydroxide fällbar, sondern bleiben als Amminkomplexe in Lösung. Erst bei Zugabe von Na_2S sind die Elemente aus ihren Komplexen heraus als Sulfide zu fällen. Überschüssiges Sulfid ist nun seinerseits ein stark

wassergefährdender Stoff, der aber anschließend leicht oxidativ, z.B. mit FeCl_3 , zerstört werden kann.

- Eine Endreinigung von $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}$ -behandelten Abwässern mittels Ionenaustauschern, insbesondere auf Basis von Polystyrol-fixierter Iminodiessigsäure, ist Stand der Technik. Durch die Behandlung gelingt es in der Regel, die Konzentrationen der Metalle unter die erlaubten Einleitgrenzen abzusenken.

Im Praktikum werden bei der Durchführung der Konditionierungsversuche gelegentlich Probleme mit der Filtrierbarkeit der Niederschläge auftreten. Sehr feine Niederschläge laufen – insbesondere beim Absaugen – durch die Filter. In diesem Fall ist es ratsam, die Niederschläge zuerst absitzen zu lassen, die überstehende Lösung abzudekantieren und die Rückstände nicht abzufiltrieren, sondern zu zentrifugieren.

Alternativ kann die feine Suspension auch mit Aktivkohlepulver gekocht und heiß filtriert werden. In der Regel haften die kleinen Hydroxid- oder Sulfidpartikel an den größeren Kohleteilchen.

Korrekt behandelte Reste müssen klar und farblos sein. Es sollte jedoch nicht versäumt werden, stichprobenartig die Abwesenheit einiger ursprünglich vorhandener Kationen zu beweisen.

Durchführung:

Die gesammelten Reste werden durch Absaugen von unlöslichen Bestandteilen befreit.

Zu dem Filtrat, dessen pH-Wert kleiner als 2 sein muss, werden pro Liter 500 mg FeSO_4 gegeben. Es wird 15 Minuten gerührt. Dann wird soviel 30 %ige Natronlauge zudosiert, bis der pH-Wert auf 8-9 gestiegen ist. Nach 15 Minuten Rühren wird abgesaugt und der Filterkuchen zu den Feststoffabfällen gegeben.

Das Filtrat wird pro Liter mit 1,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach 15 Minuten wird 1 ml Probe gezogen, diese filtriert oder zentrifugiert und die Lösung auf Sulfid-Überschuss geprüft. Dazu wird ein Tropfen 3 %ige CuSO_4 -Lösung zugesetzt. Fällt schwarzes CuS aus, liegt ein S^{2-} -Überschuss vor und der Konditionierungsversuch kann fortgesetzt werden. Fällt jedoch hellblaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus, muss weiteres Na_2S zugegeben und der Test auf Sulfid nach einigen Minuten wiederholt werden.

Die gesamte Reaktionsmischung der Sulfidfällung wird abgesaugt und pro Liter Filtrat 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben.



Nach 10 Minuten Rühren wird kontrolliert, ob der pH-Wert noch zwischen 7 und 9 liegt, sonst muss mit NaOH korrigiert werden. Nach weiteren 15 Minuten Rühren wird abgesaugt und der Filterkuchen zu den Feststoffabfällen gegeben. Sollte an dieser Stelle das Filtrat noch stark gefärbt sein (dies ist oft bei der Bildung von Polysulfiden der Fall), wird die Lösung mit einem Teelöffel Aktivkohlepulver versetzt, 15 Minuten gerührt und wieder abgesaugt. Die Lösung muss nun entfärbt sein.

Abschließend wird das Filtrat pro Liter mit 1,5 g Ionenaustauscher, z.B. Amberlite IRC-718, versetzt und zwei Stunden gerührt oder über Nacht stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und das Filtrat, falls es klar und farblos ist, in den Ausguss geschüttet.

Hinweis: Falls bei der Analyse organische Farbstoffe wie Morin, Alizarin S oder Phenolphthalein verwendet wurden, kann das Filtrat leicht gefärbt sein. In diesem Fall empfiehlt es sich, das Filtrat mit einem Teelöffel pulverförmiger Aktivkohle zu versetzen, einige Zeit zu rühren und zu filtrieren. In der Regel resultiert eine Farbaufhellung. (Die Aktivkohle-Behandlung ist auch ratsam, wenn das Filtrat durch Kolloide getrübt ist (s.o.).)

Fragen und Aufgaben:

1. Was bewirkt die Zugabe von FeSO_4 ?
2. Warum kann Sulfid von FeCl_3 oxidiert werden? Begründen Sie Ihre Antwort mit den Elektrodenpotentialen.
3. Schlagen Sie in der Fachliteratur (z.B. Römpp Chemie-Lexikon) nach, was man unter Aktivkohle und Kolloide versteht und wie Amberlite aussieht.