

Praktikum Kolloquiumsscript 2 & 3

Christian Lehmann

28. Januar 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Aufschlüsse	2
1.1	Zweck der Aufschlüsse	2
1.2	Freiberger Aufschluss	2
1.3	Soda-Pottasche-Aufschluss	2
1.4	Saurer Aufschluss	3
2	Spezielle Nachweisreaktionen	4
2.1	Carbonationen	4
2.2	Ammoniumionen	4
2.3	Amalgannachweis	4
2.4	Leuchtprobe auf Zinn	4
3	Vorproben	5
3.1	Borax- und Phosphorsalzperlen	5
3.2	Oxidationsschmelzen	5
4	Der HCl-Gruppe	6
4.1	Fällen	6
4.2	Trennung des Rückstandes	6
5	Die H₂S-Gruppe	7
5.1	Fällen	7
5.2	Trennen in Kupfer- und Arsengruppe	7
5.3	Die Arsengruppe	8
5.4	Die Kupfergruppe	8
6	Die (NH₄)₂S-Gruppe	9
6.1	Fällen	9
6.2	Abtrennen von Cobalt und Nickel	9
6.3	Der alkalische Sturz	9
6.4	Trennen von Aluminium, Zink und Chrom	10
7	Die (NH₄)₂CO₃-Gruppe	11
7.1	Fällen	11
7.2	Abtrennen des Bariums	11
7.3	Nachweis von Strontium und Calcium	11

1 Aufschlüsse

1.1 Zweck der Aufschlüsse

Oft bleibt selbst beim Lösungsversuch in konzentrierter HNO_3 ein Rückstand, welcher teilweise auch einer gesonderten Gruppe - der schwerlöslichen Gruppe - zugeordnet wird. Das Ziel der Aufschlussverfahren ist es nun, die vorhandenen Kationen doch noch in Lösung zu bringen.

Dabei werden die vorliegenden Verbindungen zerstört und, je nach Aufschluss, in verschiedene lösliche Verbindungen umgewandelt.

1.2 Freiburger Aufschluss

Der Freiburger Aufschluss beruht auf der Bildung von Thiosalzen. Im klassischen Trennungsgang kann dies etwa Zinnstein (SnO_2), Antimonoxid (Sb_2O_3) oder Arsenoxid (As_2O_3) sein. Auch andere Kationen mit dieser Eigenschaft können so in Lösung gebracht werden.

Dazu stellt man eine gut gemörserte Mischung aus gleichen Teilen elementarem Schwefel (S) und wasserfreiem Natriumcarbonat (Na_2CO_3) her. Anschließend mischt man den Rückstand (die aufzuschließende Substanz) und etwa 6 mal so viel der hergestellten Mischung und schmilzt vorsichtig (in einer Bunsenbrennerflamme oder auf einer starken Kochplatte). Man erkennt das Ende der Reaktion, wenn keine Gasblasen (SO_2 und CO_2) mehr aufsteigen.

Zur Erklärung dienen die folgenden Reaktionsgleichungen:

- $2\text{SnO} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{S} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$
- $4\text{Sb}_2\text{O}_3 + 12\text{Na}_2\text{CO}_3 + 44\text{S} \rightarrow 8\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{SO}_2 \uparrow + 12\text{CO}_2 \uparrow$
- $4\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{Na}_2\text{CO}_3 + 44\text{S} \rightarrow 8\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 9\text{SO}_2 \uparrow + 12\text{CO}_2 \uparrow$

Die Schmelze kann nach dem Erkalten in kaltem Wasser gelöst werden, wobei eventuell verbleibende unlösliche Bestandteile abfiltriert werden müssen. Säuert man das Filtrat anschließend mit konz. HCl an, so entstehen die termisch instabilen Thiosäuren, welche sofort in H_2S und die entsprechenden Sulfide zerfallen:

- $2\text{H}^+ + \text{SnS}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SnS}_2 \downarrow$
- $6\text{H}^+ + 2\text{SbS}_4^{3-} \rightarrow 3\text{H}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_5 \downarrow$
- $6\text{H}^+ + 2\text{AsS}_4^{3-} \rightarrow 3\text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5 \downarrow$

Nach dem Filtrieren lassen sich As, Sb und Sn durch Waschen des Rückstandes mit konzentrierter HCl in Lösung bringen. Die Nachweise dieser Ionen laufen anschließend analog der H_2S -Gruppe möglich.

1.3 Soda-Pottasche-Aufschluss

Der Soda-Pottasche-Aufschluss dient im klassischen Trennungsgang in erster Linie zum Aufschluss von hochgeglühten Oxiden (z.B. Al_2O_3), Erdalkalisulfaten (z.B. BaSO_4) und Silberhalogeniden (z.B. AgBr). Die Mischung aus Soda und Pottasche dient dazu, den Schmelzpunkt gegenüber den reinen Salzen zu verringern und möglichst lösliche Carbonate zu bilden (Ausnahme: hochgeglühte Oxide).

Dazu stellt man eine gut gemörserte 1:1 Mischung von wasserfreiem Natriumcarbonat (Soda, Na_2CO_3) und Kaliumcarbonat (Pottasche, K_2CO_3) her. Anschließend mischt man den Rückstand (die aufzuschließende Substanz) und 4-6 mal so viel der hergestellten Mischung und schmilzt (Bunsenbrenner). Es entsteht ein klarer Schmelzfluss. Die Reaktion ist dann spätestens nach 10 Minuten abgeschlossen.

Es finden folgende Reaktionen statt:

- Für Erdalkalisulfate: $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- Für hochgeglühte Oxide: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$
- Für Silberhalogenide: $2\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{AgCO}_3 + 2\text{NaBr}$

Beim Lösungsversuch mit Wasser erhält man eine trübe Lösung, welche man abfiltriert. Der Rückstand lässt sich in verdünnter HCl lösen, aus welcher dann die entsprechenden Kationen nachgewiesen werden können.

1.4 Saurer Aufschluss

Der Saure Aufschluss wird im klassischen Trennungsgang benutzt, um Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) und Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3) aufzuschließen. Dabei werden Sulfate gebildet.

Man verreibt den Rückstand mit der 6fachen Menge an Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) und schmilzt dieses Gemisch bei einer möglichst niedrigen Temperatur. Danach erhitzt man bis zur schwachen Rotglut. Es entsteht ein klarer Schmelzfluss.

Es finden folgende Reaktionen statt:

- Zu Beginn: $2\text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
- Bei schwacher Rotglut: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{KSO}_4 + \text{SO}_3$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Anschließend löst man in H_2SO_4 und filtriert ab.

2 Spezielle Nachweisreaktionen

Bei allen Nachweisreaktionen sollte man immer eine Vergleichsprobe (in der sich das vermutete Ion befindet), so wie eine Blindprobe (in der das Ion nicht vorhanden ist) verwenden, um zweifelsfrei zu erkennen, ob der Nachweis positiv oder negativ ist.

2.1 Carbonationen

Hierzu nimmt man ein Urglas an dessen Unterseite man einen Tropfen frische Bariumhydroxidlösung ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) anbringt. Diesen stellt man durch Mischung von Natronlauge (NaOH) und Bariumchloridlösung (BaCl_2) her. Die Ursubstanz wird mit HCl versetzt, so dass Kohlendioxid (CO_2) ausgetrieben wird. Dieses bildet einen Niederschlag von weißem Bariumcarbonat (BaCO_3) im Tropfen.

Damit man nicht aus Versehen nur das CO_2 der Luft nachweist, sollte immer eine Vergleichsprobe ohne CO_3^{2-} angefertigt werden.

Reaktionen:

- Mit der festen Substanz: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- Im Tropfen: $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$

2.2 Ammoniumionen

Hierbei versetzt man die zu prüfende Lösung mit einem NaOH -Plätzchen und misst den pH-Wert des entweichenden Gases (z.B. mit einem feuchten pH-Streifen). Durch die Natronlauge vertreibt man den Ammoniak aus dem Ammoniumion (NH_4^+), welcher dann am pH-Papier basisch reagiert.

Reaktionen:

- $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

2.3 Amalgannachweis

2.4 Leuchtprobe auf Zinn

3 Vorproben

3.1 Borax- und Phosphorsalzperlen

Die Vorproben mit Hilfe von Borax- oder Phosphorsalzperlen dienen als Vorprobe dazu, eine Idee zu bekommen, welche Kationen sich in der Analyse befinden können.

Dazu taucht man ein heißes Magnesiastäbchen mehrmals in Borax (Dinatriumtetraborat-Decahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und schmilzt eine gleichmäßige Perle daraus. Dann taucht man die noch heiße Perle in die zu prüfende Substanz und schmilzt erneut. Die Phosphorsalzperlen (Natriumammoniumhydrogenphosphat-Tetrahydrat, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) stellt man entsprechend her, wobei sich die Farben lediglich für Nickel unterscheiden (in der Boraxperle rotbraun, in der Phosphorsalzperle rötlich). Des weiteren unterscheidet man zwischen Oxidations- und Reduktionionsflamme.

Reaktionsgleichungen:

- Borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{CuSO}_4 \rightarrow 2\text{NaBO}_2 + \text{Cu}(\text{BO}_2)_2 + \text{SO}_3$
- Phosphorsalz: $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \rightarrow \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
- $\text{NaPO}_3 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{NaCuPO}_4 + \text{SO}_3 \uparrow$

Wichtige Perlen sind Mangan (violett), Cobalt (blau), Eisen (rot-gelb) und Nickel.

3.2 Oxidationsschmelzen

Mit Hilfe einer Oxidationsschmelze kann man Mn^{2+} und Cr^{3+} erkennen. Dazu stellt man eine Mischung aus gleichen Teilen Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Kaliumcarbonat (K_2CO_3) her. Danach gibt man diese Mischung auf eine Magnesiumrinne, schichtet die Substanz und etwas Kaliumnitrat dar/über. Zum Abschluss gibt man wieder die Mischung darüber. Anschließend schmilzt man dieses im Bunsenbrenner.

Auf der Rückseite der Rinne kann man im Falle des Cr^{3+} eine gelbe Farbe, im Falle des Mn^{2+} eine blau-grüne Farbe erkennen.

Reaktionsgleichungen:

- $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{KNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KNO}_2 + 2\text{CO}_2$

4 Der HCl-Gruppe

Zur HCl-Gruppe gehören die Kationen Pb^{2+} , Hg_2^{2+} und Ag^+ . Als Fällungsreagenz dient HCl.

4.1 Fällen

Nach dem ein Teil der Analysesubstanz in möglich wenig H_2O (heiß oder kalt), bzw. HNO_3 gelöst wurde, fällt man durch allmähliche Zugabe von HCl die Chloride der oben genannten Ionen aus. Anschließend werden diese abfiltriert, das Filtrat entsprechend eingengt und geprüft, ob sich noch weitere Chloride fällen lassen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis keine Chloride mehr aus dem Filtrat ausfallen.

Reaktionsgleichungen:

- Die müssen hier noch hin!

Da Niederschläge schnell altern und damit zu falschen Analyseergebnissen führen können, sollte der Rückstand sofort weiterverarbeitet werden. Er wird am Ende des Fällens mit HCl gewaschen, um ein bessere Trennung zu erreichen. Das Filtrat wird mit dem ursprünglichen Filtrat vereint und zur weiteren Analyse in der H_2S -Gruppe aufbewahrt.

4.2 Trennung des Rückstandes

Der Rückstand im Filter kann sowohl Bleichlorid (PbCl_2), als auch Silberchlorid (AgCl) und Quecksilber(I)-chlorid (Hg_2Cl_2) enthalten. Um diese zu trennen übergibt man den Rückstand mit heißem Wasser, welches das Bleichlorid aus dem Filter in Lösung bringt. Um ein erstes Indiz für Pb^{2+} zu bekommen, lässt man das Filtrat abkühlen (z.B. mit Eiswasser), während man mit dem Rückstand weiterarbeitet.

Als nächstes übergibt man den Rückstand mit konz. Ammoniak, wobei das Ag^+ einen löslichen Komplex ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) bildet und die Hg_2^{2+} zurückbleiben. Ist Quecksilber vorhanden so färbt sich der Rückstand durch die Bildung von elementarem Quecksilber schwarz.

Reaktionsgleichungen:

- $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- $2\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cl}^- + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg} \downarrow + [\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl} \downarrow + \text{NH}_4^+$

Das Ag^+ , welches sich im Diammoniumargentatkomplex befindet. Gibt man z.B. HNO_3 zu dieser Lösung, so fällt erneut das AgCl aus, welches sich durch UV-Licht dunkel färbt. Unterm Mikroskop erkennt man beim Auskristallisieren von AgCl Würfel und Oktaeder, welche beleuchtungsabhängig farblos oder schwarz erscheinen.

War Blei in der Analysesubstanz, so sollte in dem abgekühlten Filtrat (welches am Anfang beseite gestellt wurde) wieder PbCl_2 auskristallisiert sein. Kann man das nicht zweifelsfrei erkennen, lohnt sich das erneute Erhitzen (damit es wieder in Lösung geht) und die Zugabe von Schwefelsäure, wodurch Bleisulfat (PbSO_4) ausfällt.

5 Die H₂S-Gruppe

In der H₂S-Gruppe findet man die Ionen Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Bi³⁺ und As³⁺.

5.1 Fällen

Bevor man mit dem eigentlichen Fällen beginnen kann, muss man störende Nitrationen beseitigen in dem man mit Hilfe von konz. HCl so lang abraucht, bis keine NO₃⁻ mehr nachgewiesen werden können.

Um die Fällung der Sulfide zu verbessern (die S²⁻-Konzentration zu erhöhen) wird der pH-Wert auf etwa 2 erhöht (z.B. mit (NH₄)₂CO₃). Danach beginnt man damit, frisches H₂S-Wasser zuzugeben, wodurch die Sulfide der oben genannten Ionen ausfallen. Diese werden abfiltriert und das Filtrat wird eingeeengt. Dann wird erneut mit H₂S-Wasser gefällt. Dieses wiederholt man so lange, bis keine Sulfide mehr ausfallen.

Um auch das Cadmium als Sulfid fällen zu können, muss der pH-Wert am Ende vorsichtig auf 3-4 erhöht werden (keinesfalls höher!). Dann wird mit H₂S-Wasser gefällt. Auch dieses Sulfid wird abfiltriert und der gesamte Rückstand wird mit H₂S-Wasser gespült.

Reaktionsgleichungen:

- Muessen hier noch hin!

Das gesamte Filtrat wird weiter für die Urotropin-Gruppe aufbewahrt.

5.2 Trennen in Kupfer- und Arsengruppe

Man trennt die Sulfide mit Hilfe von heißem Ammoniumpolysulfid ((NH₄)₂S_x) grob in die Kupfer- und in die Arsengruppe.

Hierzu übergießt man den Rückstand mit der heißen Flüssigkeit, wodurch sich das Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid lösen. Diese 3 bilden die Arsengruppe. Die anderen 5 bilden die Kupfergruppe. Den verbleibenden Rückstand löst man mit 4 molarer HNO₃. Bleibt dabei ein Rückstand, so kann dies weißer bis gelber elementarer Schwefel oder das schwarze Quecksilbersulfid sein. Dadurch kann man leicht erkennen, ob sich Hg²⁺ in der Analyse befand. Dieses kann man mit Hilfe der Amalganbildung (vgl. 2, Seite 4) prüfen.

Reaktionsgleichungen:

- Auflösung mit (NH₄)₂S_x???
- CuS + 2H⁺ → H₂S + Cu²⁺
- CdS + 2H⁺ → H₂S + Cd²⁺
- PbS + 2H⁺ → H₂S + Pb²⁺
- Bi₂S₃ + 6H⁺ → 3H₂S + 2Bi³⁺

5.3 Die Arsengruppe

In der Lösung der Arsengruppe befinden sich die Ionen AsS_4^{3-} , SnS_3^{2-} und SbS_4^{3-} .

Zu dieser Lösung wird so lange HCl zugegeben, bis sie wieder sauer reagiert. Dadurch fallen die 3 Sulfide wieder aus (ist der Niederschlag rein weiß, so befindet sich keines der 3 Ionen in der Analyse). Gibt man jetzt halbkonz. HCl zu, lösen sich Antimon und Zinn. Das im Rückstand verbleibende Arsensulfid wird durch eine 1:1 Mischung aus H_2O_2 / konz. NH_3 gelöst und kristallchemisch mit CsCl und KI als rotbraune Haufen nachgewiesen.

Sn^{2+} lässt sich mit der Leuchtprobe (vgl. 2, Seite 4) nachweisen, Antimon als oranges Sb_2S_3 (durch Zugabe von H_2S -Wasser).

5.4 Die Kupfergruppe

In der Lösung der Kupfergruppe befinden sich die Ionen Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} und Cd^{2+} , wobei davon ausgegangen wird, dass der eventuelle Nachweis des Hg wie bei der Trennung der beiden Teilgruppen beschrieben, durchgeführt wurde (vgl. 5.2, Seite 7, bzw. 2, Seite 4).

Um das Pb als PbSO_4 (Bleisulfat) zu fällen, dampft man mit H_2SO_4 ein und verdünnt mit 2 m H_2SO_4 . Der Niederschlag wird abfiltriert und mit ammoniakalischer Weinsäurelösung wieder in Lösung gebracht. Bei der Zugabe von K_2CrO_4 (Kaliumchromat) fällt gelbes PbCrO_4 (Bleichromat) aus.

Durch Zugabe von einem Überschuss NH_3 zum Filtrat fällt man $\text{Bi}(\text{OH})_3$ und bildet man den $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Kupfertetrammin(II)-komplex), bzw. den $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Cadmiumhexamminkomplex). Der Kupferkomplex ist sehr leicht an der blauen Farbe der Lösung zu erkennen. Da Kupfer den Cadmiumnachweis als Sulfid stört, gibt man bis zur Entfärbung KCN (Kaliumcyanid), wodurch sich $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (Kupfertetracyano(I)komplex) bildet. Bei der Zugabe von H_2S fällt nur noch (so vorhanden) Cd^{2+} als gelbes CdS aus.

6 Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

In der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe arbeitet man mit dem Filtrat der H_2S -Gruppe.

6.1 Fällern

Wird nicht das Filtrat der H_2S -Gruppe verwendet, muss bekannt sein, ob sich MnO_4^- - oder CrO_4^{2-} -Ionen in der Lösung befinden, weil diese dann durch Kochen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in Cr^{3+} und Mn^{2+} überführt werden müssten. Des Weiteren müssen PO_4^{3-} -Ionen durch einen Anionenaustausch beseitigt werden, da im basischen vor allem Erdalkaliphosphate schwerlöslich sind und damit ausfallen.

Vor Beginn der Fällens sollte das eventuell noch vorhandene H_2S verkocht werden. Anschließend gibt man eine Spatelspitze NH_4Cl (Ammoniumchlorid) zu, um das Mangan in Lösung zu halten und erhöht den pH-Wert mit NH_3 auf etwa 7. Danach gibt man einen Überschuss an $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zu und erwärmt einige Zeit gelinde (etwa 40°C) und filtriert ab.

Das Filtrat sollte möglichst farblos bis schwach gelblich sein. Geht die Farbe eher ins gelbbraunliche ist höchstwahrscheinlich Nickel kolloid in Lösung gegangen und entzieht sich damit dem Nachweis in der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe. Aus diesem Grund sollte es durch Kochen mit $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (Ammoniumacetat) wieder ausgeflockt werden. Das Filtrat wird auf Vollständigkeit der Fällung geprüft.

Das Filtrat ist der Ausgangspunkt für die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe.

6.2 Abtrennen von Cobalt und Nickel

Der Niederschlag sollte sofort mit kalter verdünnter HCl aufgelöst werden (bis die H_2S -Entwicklung aufgehört hat). Das Filtrat enthält dann Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} und Cr^{3+} . Im Filter verbleibt Ni_2S_3 und Co_2S_3 .

Den Rückstand löst man mit Hilfe einer Mischung aus CH_3COOH (verdünnt) und einigen Tropfen H_2O_2 . Aus dieser Lösung kann man Nickel als roten Komplex mit Dimethylglyoxim nachweisen (teilweise ist es angebracht diesen Nachweis bei einem pH-Wert von 8 durchzuführen).

Cobalt kann man mit Hilfe der blauen $\text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (z.B. durch Zugabe von KSCN) nachweisen. Um sicher zu gehen kann man mit Ether ausschütteln, welcher sich auch blau färbt. Dieser Nachweis ist sehr empfindlich, so dass man auch wenig Cobalt neben viel Nickel nachweisen kann. Als Vorprobe für Cobalt eignet sich auch die Boraxperle, denn die blaue Farbe des Cobalt überdeckt die anderen.

6.3 Der alkalische Sturz

Das Filtrat (vom Abtrennen des Cobalt und Nickel) wird zur Entfernung des H_2S kurze Zeit gekocht und dann zur Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} mit konzentrierter HNO_3 versetzt. Anschließend verdampft man den Großteil der Säure wieder um den alkalischen Sturz zu erleichtern. Manche Autoren empfehlen auch die Lösung durch Zugabe von NaCO_3 (Natriumcarbonat) nahezu neutralisieren, was jedoch mit Bedacht getan werden sollte, da man beim alkalischen Sturz beabsichtigt den pH-Wert schockartig zu erhöhen. Es wäre also sehr schlecht wenn man aus Versehen den pH-Wert hier schon über 7 verschiebt!

Man benötigt für den alkalischen Sturz einige KOH- oder NaOH-Plätzchen, welche man in möglichst wenig Wasser löst und wenige Tropfen H_2O_2 (30%ig) zusetzt. Diese Lösung erwärmt man leicht und gießt die Fe^{3+} - Mn^{2+} - Al^{3+} - Zn^{2+} - Cr^{3+} -Lösung zu. Dabei darf auf keinen Fall umgekehrt verfahren werden, weil sonst der „alkalische Schock“ für die Ionen nicht stark genug wäre.

Es fallen bei diesem Schritt die braunen Hydroxide von Eisen und Manganoxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{MnO}(\text{OH})_2$) aus, welche abfiltriert werden. Den Rückstand löst man mit konzentrierter HCl auf und führt die entsprechenden Nachweise.

Das Vorhandensein von Eisen erkennt man oft schon an der gelben Farbe der Lösung. Nachweisen kann man es zum Beispiel als rotes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (z.B. durch Zugabe von KSCN) oder mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als Berliner Blau.

Zum Nachweis von Mangan kann man zum Beispiel eine Oxidationsschmelze durchführen. Dazu fällt man es durch Zugabe von NaOH und führt die Oxidationsschmelze nach 3.2, Seite 5 durch. Dieser Nachweis funktioniert auch aus der Ursubstanz.

6.4 Trennen von Aluminium, Zink und Chrom

In der Lösung befinden sich CrO_4^{2-} , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Nachdem man durch Kochen eventuell überschüssiges H_2O_2 entfernt hat, neutralisiert man mit HCl, gibt NH_4Cl zu und kocht erneut kurz.

Anschließend kann man durch Zugabe von verdünntem NH_3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt, welches abfiltriert und getrocknet wird. Danach gibt man es auf eine Magnesiumrinne, befeuchtet mit stark verdünnter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (maximal 0,1 %ig) und glüht in oxidierender Flamme. Ist Aluminium enthalten, bildet sich „Thénards Blau“. Hat man zu viel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ zugegeben, kann die blaue Farbe durch schwarzes Co_3O_4 überdeckt sein.

Ist das Filtrat gelb gefärbt, kann man auf das Vorhandensein von CrO_4^{2-} und damit auf Chrom schließen. Zum Nachweis von Chrom säuert man mit CH_3COOH an, erhitzt und versetzt mit BaCl_2 . Dadurch fällt gelbes BaCrO_4 aus (entsteht ein weißer Niederschlag, ist dieser auf BaSO_4 zurückzuführen, der entstehen kann, wenn die S^{2-} schon teilweise zu SO_4^{2-} oxidiert sind).

Nach dem man abfiltriert hat, befindet sich noch Zn^{2+} in der Lösung, welches man im schwach sauren Gebiet mit H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ als weißes ZnS fällt. Dieses filtriert man ab, trocknet es und gibt es auf eine Magnesiumrinne. Anschließend befeuchtet man (analog zu „Thénards Blau“) mit stark verdünnter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (maximal 0,1 %ig) und glüht in oxidierender Flamme. Ist Zink enthalten, bildet sich „Rimanns Grün“. Auch dieses kann durch schwarzes Co_3O_4 überdeckt werden, wenn man zu viel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ zugegeben hat.

7 Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

Bevor man das Filtrat aus der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe verwenden kann, muss man noch vorhandenes H_2S durch Zugabe eines Tropfens konzentrierter HCl und kochen beseitigt werden. Danach sollten eventuell entstandene Schwefelkörnchen abfiltriert werden.

7.1 Fällen

Der pH-Wert der Lösung sollte mindestens 7 betragen um die Fällung zu erleichtern. Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung sollte frisch bereitet werden und möglichst konzentriert sein. Anschließend fällt man mit Hilfe dieser Lösung die Carbonate von Barium, Strontium und Calcium (BaCO_3 , SrCO_3 und CaCO_3). Diese werden abfiltriert und durch Zugabe von verdünnter CH_3COOH als Ba^{2+} , Sr^{2+} und Ca^{2+} wieder in Lösung gebracht.

7.2 Abtrennen des Bariums

Durch Zugabe von NaCH_3COO (Natriumacetat) und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt Barium als gelbes BaCrO_4 aus. Um Strontium zweifelsfrei zu identifizieren ist es notwendig, dass diese Fällung vollständig ist. Man filtriert ab.

7.3 Nachweis von Strontium und Calcium

Aus dem Filtrat wird in zwei gleiche Teile geteilt. Im ersten wird durch Zugabe einer gesättigten CaSO_4 -Lösung SrSO_4 gefällt. Dieses kann dann, nach Zugabe von Magnesiumpulver, HCl -feucht spektroskopisch untersucht werden. Dabei zeigt sich eine intensiv rote Flamme (mehrere rote Linien, welche dicht beieinander liegen und eine breite orange Linie).

Der andere Teil der Lösung wird mit HCl angesäuert und mit einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 auf einem Objektträger vereinigt. Nach etwa 10 Minuten Verdunstung bei Zimmertemperatur kann man unter dem Mikroskop die Bildung großer Gipsnadeln beobachten (Strontium bildet auch Kristalle, die jedoch viel feiner sind).