

Durchführung der Analyse:

Vorproben



Lösen



- | | | |
|--------------------------------------|---|---------------|
| a) H ₂ O | → | Trennungsgang |
| b) verd. HCl | → | Trennungsgang |
| c) konz. HCl | → | Trennungsgang |
| d) HCl/H ₂ O ₂ | → | Trennungsgang |
| d) Königswasser | → | Trennungsgang |
| e) Aufschlüsse | → | Trennungsgang |

Trennungsgang:

- 1) pH-Wert-Einstellung, H₂S-Fällung**
- 2) Ausgefallene Sulfide abzentrifugieren**
- 3) Prüfen auf Vollständigkeit der Fällung**
- 4) Abtrennen der Arsen-Gruppe**
- 5) Auftrennen der Gruppenfällungen**
- 6) Einzelnachweise**

Vorproben

Phosphorsalzperle

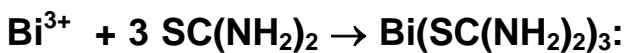
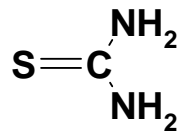
	Oxidation		Reduktion	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Mo	gelblich	farblos	grünbraun	grün
Cu	grün	blaugrün	grünlich	rot

Boraxperle

	Oxidation		Reduktion	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Mo	gelblich	farblos	braun	braunschwarz
Cu	grün	blaugrün	farblos	rot

Bi-Rutsche:

Reaktion mit Thioharnstoff:



gelber Chelatkomplex

verd. HNO_3



- US
- NaF
- NaCl
- Na/K-Tartrat
- Thioharnstoff

„Bismutrutsche“:

NaF: stabile Fe, Al-Komplexe

NaCl: Fällung der Chloride von Ag^+ , Hg_2^{2+} etc.)

Tartrat: Komplexierung von Sn^{2+} und Sb^{3+}

Mo:

a) Oxidationsschmelze + Zn

ausgeglühte Magnesiumrinne + etwas US + Mischung aus 3 Teilen KNO_3 + 2 Teile $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ Schmelzen in der Oxidationsflamme

Oder 1 Teil Na_2CO_3 + 1 Teil K_2CO_3 zur Smp.-Erniedrigung

Den Schmelzkuchen in Wasser lösen, mit verd. H_2SO_4 ansäuern und mit einer Zn-Granale versetzen, ggf. Erhitzen. Blaufärbung durch Bildung von $\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x$ ($x = 0-2$), langsam zunehmende Braunfärbung durch Bildung von Mo(III).

b) Kleine Menge US mit konz. H_2SO_4 bis fast zur Trockne abrauchen und Erkalten lassen: intensive Blaufärbung!!

Cd: Glühröhrchenprobe:



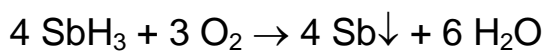
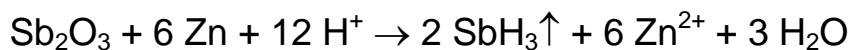
Kleine Menge US im Glühröhrchen erhitzen, bis keine flüchtigen Bestandteile (As_2S_3 , HgS) !ABZUG! mehr entweichen. Nach Erkalten mit 5fachem Überschuß Na-Oxalat versetzen und erneut stark Erhitzen: Cd-Spiegel an Glaswand. Nach Zugabe eines Körnchens Schwefel wird erneut geglüht. Durch Reaktion mit Schwefeldampf wird CdS erzeugt, welches in der Hitze rot, in der Kälte gelb ist. Sublimierter S_8 kann als SO_2 vertrieben werden.

Cu: Flammenfärbung in Gegenwart von Halogenidionen grün.

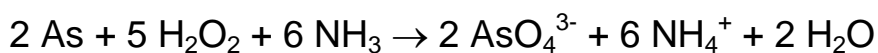
Pb: Flammenfärbung, fahlblau

Hg: Cu-Pfennig(Cent)-Probe

Sb: Marsh'sche Probe (auch As):



nur As (Sb langsam oder gar nicht)

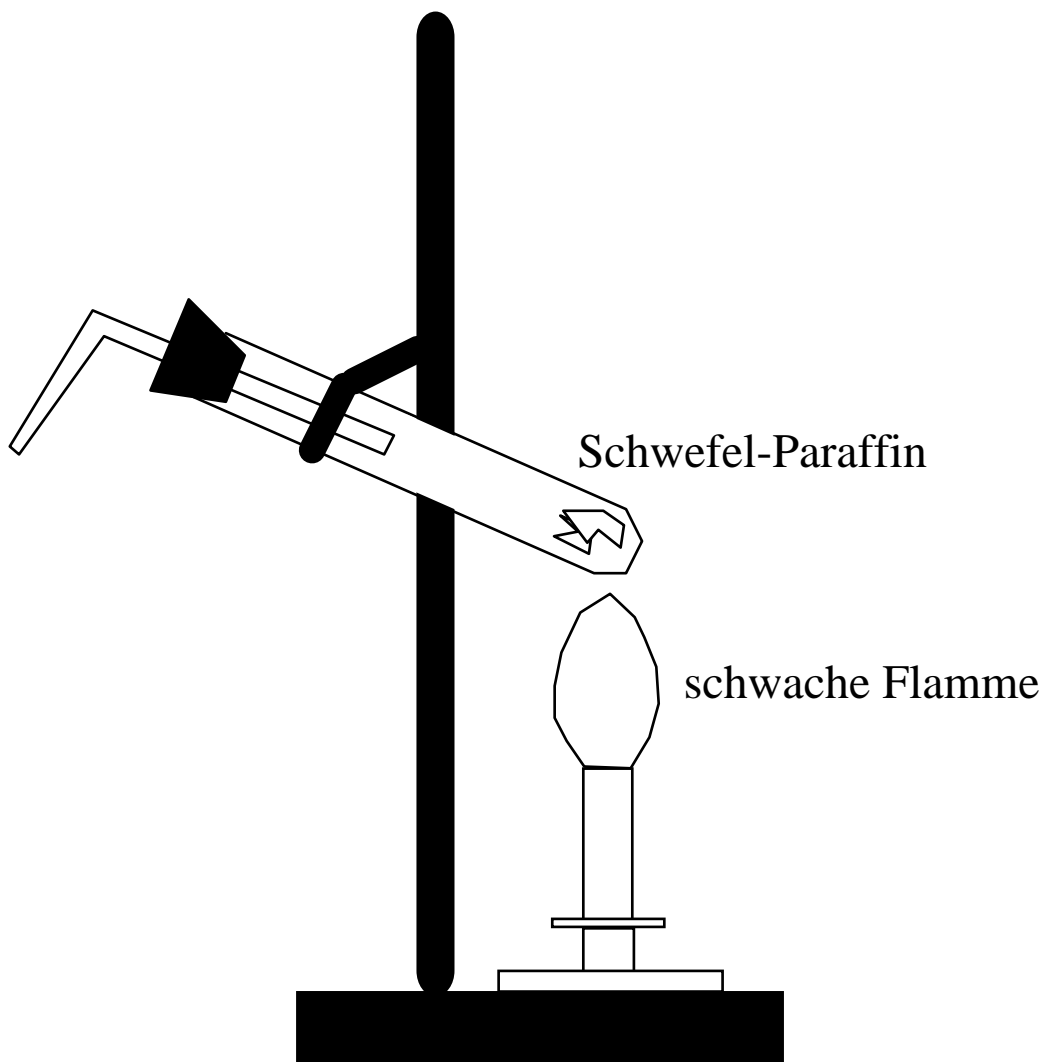


Durchführung: US + Zn + etwas CuSO_4 + einige Tr. konz. H_2SO_4 .

Das **kurze** Reagenzglas mit Stopfen versehen, in dem ein ausgezogenes Glasrohr steckt und vorsichtig erhitzen. Der ebenfalls entstehende Wasserstoff (Zn/H^+) wird angezündet (Vorsicht: Knallgas) und an die Wand einer kalten Porzellanschale gehalten. Bei Anwesenheit von AsH_3 oder SbH_3 brennt die Flamme fahlblau und es bildet sich auf der Porzellanschale ein metallischer Niederschlag. As geht in ammoniakalischer H_2O_2 -Lösung in Lösung. Beide Gase sind sehr giftig. Eventuell Knallgas-Reaktion (Verletzungsgefahr). Deshalb nur im Abzug!!

H₂S-Fällung

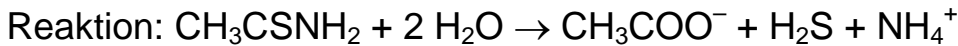
gelöste US in mittlerem Reagenzglas, Kochbecher oder
kleinem Becherglas mit H₂S-Gas versetzen:



**Gasentwicklung stoppt, wenn der
Brenner entfernt wird!!**

Fällung mit Thioacetamid:

Ausstehende Lösung: 10 % Thioacetamid.



Vorteil: H_2S entsteht insitu und wird direkt zu M_yS_x umgesetzt. Es entweicht wesentlich weniger H_2S als bei der Fällung mit H_2S -Gas.

H_2S ist leicht oxidierbar zu S_8 und wirkt daher als Reduktionsmittel. Zur Vermeidung von Schwefelabscheidungen muß HNO_3 oder Königswasser vor der Sulfidfällung abgeraucht werden. Dabei sollte die US immer mit wenig HCl feucht gehalten werden.

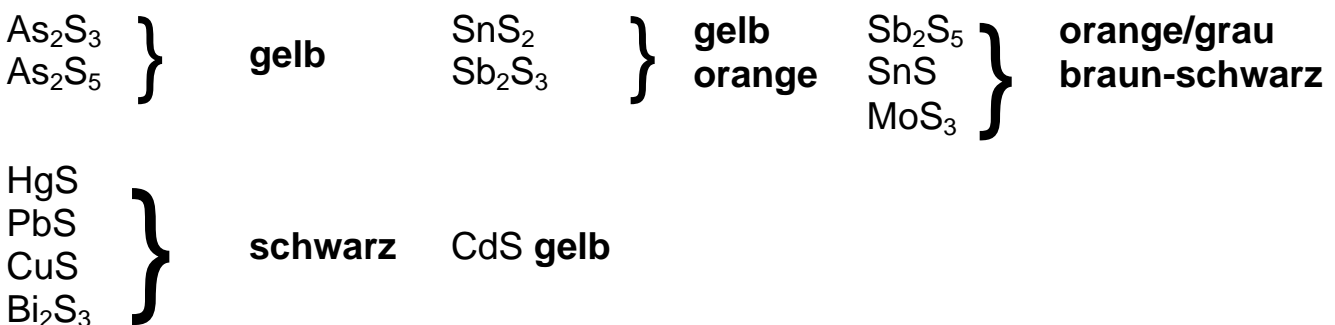
Durchführung: Die gegebenenfalls stark saure Lösung bis fast zur Trockne eindampfen, in 5 Tr. halbkonz. HCl aufnehmen und mit 10-15 ml H_2O verdünnen. Dabei den Rest aus der Abdampfschale nachspülen. Nach dem Verdünnen wird auf dem Wasserbad erwärmt und tropfenweise TAA-Lösung zugegeben.

Da die Fällung mit TAA relativ langsam erfolgen, sollte ca. 15 min auf dem WB weiter erwärmt werden.

Anschließend die Niederschläge abzentrifugieren und mit H_2S -Wasser waschen. (2-3 ml H_2O , 1. Tr. verd. HCl , 1 Tr. 10% TAA, kurz mit Bunsenbrenner erwärmen) Das Zentrifugat mit H_2O auf $\text{pH} = 3-4$ bringen und nochmals einige Minuten auf dem WB erwärmen. Eventuell auftretende Nachfällungen ebenfalls abzentrifugieren und mit H_2S -Wasser waschen.

Prüfung auf Vollständigkeit: 1. Tr. des Zentrifugats wird auf der Tüpfelplatte mit einem Körnchen $\text{Cd}(\text{ac})_2$ versetzt. Es muss nun eine Gelbfärbung eintreten.

Es fallen nacheinander folgende Sulfide aus:



Abtrennen der Arsen-Gruppe

1) Na₂S/NaOH (NaSH/NaOH): *nicht zu empfehlen*

- Nachteile: immer frisch bereitete Lösung herstellen, es geht zusätzlich Hg in Lösung
modifizierter Trennungsgang nötig

2) NH₄S_x: ausstehende Lösung im Säuren-Lager

Durchführung: H₂S-Niederschläge im Wasserbad mit möglichst wenig (ca. 1-2 ml) NH₄S_x-Lösung bei ca. 40-50 °C digerieren.

3) LiOH/KNO₃: H₂S-Niederschläge im Wasserbad mit möglichst wenig (ca. 1-2 ml) LiOH/KNO₃-Lösung bei ca. 40-50 °C digerieren.

	Na ₂ S/NaOH	NH ₄ S _x	LiOH/KNO ₃
As₂S₃	[AsS ₃] ³⁻	[AsS ₄] ³⁻	[AsS ₃] ³⁻ , [AsO ₃] ³⁻ , [AsO ₂ S] ³⁻ , [AsOS ₂] ³⁻ ,
As₂S₅	[AsS ₄] ³⁻		[AsS ₄] ³⁻ , [AsO ₄] ³⁻ , [AsO ₂ S ₂] ³⁻ , [AsOS ₃] ³⁻
Sb₂S₃	[SbS ₃] ³⁻	[SbS ₄] ³⁻	[SbS ₃] ³⁻ , [SbO ₃] ³⁻ , [SbO ₂ S] ³⁻ , [SbOS ₂] ³⁻ ,
Sb₂S₅	[SbS ₄] ³⁻		[SbS ₄] ³⁻ , [SbO ₄] ³⁻ , [SbO ₂ S ₂] ³⁻ , [SbOS ₃] ³⁻
SnS	–	[SnS ₃] ³⁻	[SnOH ₆] ²⁻
SnS₂	[SnS ₃] ³⁻		
MoS₃	[MoS ₄] ²⁻	[MoS ₄] ²⁻	[MoS ₄] ²⁻

von der ungelösten „Kupfergruppe“ abtrennen und wieder ansäuern: die Sulfide fallen wieder aus.

Molybdän-Nachweise:

a) **Vorprobe:** Oxidationsschmelze auf Magnesiumrinne. Den Schmelzkuchen in H_2SO_4 lösen und mit Zn-Granalie versetzen: Blaufärbung deutet auf Mo hin.

b) **Vorprobe und Einzelnachweis: Molybdän-Blau:**

US mit wenig SnCl_2 und 20 ml konz. H_2SO_4 in einer offenen Schale fast bis zur Trockne abrauchen: Blaufärbung durch Bildung von $\approx \text{Mo}_3\text{O}_8$.

c) **mit KSCN-Lösung und SnCl_2 -Lösung:** roter Fleck von $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$

d) **als Peroxomolybdat:** 3 Tr. PL vorsichtig zur Trockne eindampfen, 1 Tr. konz. NH_3 und 1 Tr. 3% $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ Rotfärbung, die bei Erwärmen verschwindet.

e) $2 \text{MoO}_2^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow (\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ rotbraun.

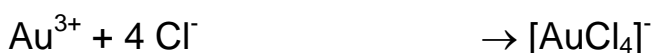
Mit etwas festem NH_4Ac entsteht nach Zeit

zitronengelbes $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Königswasser:



Bsp.: Gold:



Trennung der Kupfergruppe:

Der gewaschene Rückstand der Abtrennung der Arsengruppe wird mit einer Lösung aus 1 Teil konz. HNO_3 und 2 Teilen Wasser behandelt (ca. 3 min.) Vom Ungelösten wird abzentrifugiert:

ungelöst: HgS: auflösen in Königswasser (1 Teil konz. HNO_3 / 3 Teile konz. HCl), Nachweismethoden: Amalgamprobe, Reineckat, HgI_2 , Reduktion mit SnCl_2 , $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

gelöst: Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

mit konz. H_2SO_4 abrauchen, bis weiße Nebel entstehen, abkühlen lassen und mit verd. H_2SO_4 aufnehmen. Ungelöst bleibt PbSO_4 zurück.

Zentrifugieren und das abgetrennte PbSO_4 mit ammoniakalischer Tartrat-Lösung in Lösung bringen.

Pb-Nachweise:

1) als PbCrO_4 : pH beachten!!

2) als PbI_2 : $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2 (+ 2\text{I}^-) \rightleftharpoons [\text{PbI}_4]^{2-}$

weitere Abtrennung:

Die saure Lösung nach der Pb^{2+} -Abtrennung wird vorsichtig mit Ammoniak-Lösung bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt. Es fällt $\text{Bi}(\text{OH})_3$ aus.

Nachweise für Bismut:

a) Reaktion mit Thioharnstoff:

$\text{Bi}^{3+} + 3 \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Bi}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3$: gelber Chelatkomplex

1 Tr. Lösung + 1 Tr. verd. HNO_3 + etwas festes $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

b) Reaktion mit I^- und Bildung des Oxinkomplexes:

aus schwach schwefel- oder salpetersaurer Lösung fällt mit KI zunächst BiI_3 aus, daß sich im Überschuß von I^- löst.

$\text{Bi}^{3+} + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{BiI}_3 \downarrow (+ \text{I}^-) \rightarrow [\text{BiI}_4]^-$

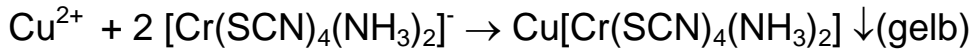
Das entstandene $[\text{BiI}_4]^-$ reagiert mit Oxin (8-Hydroxychinolin) zu einem orange- bis hellroten Komplex.

Nachweise für Kupfer:

1) blauer $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ -Komplex

2) als $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 2 Tr. amm. Lösung mit HAc ansäuern und mit 1 Tr. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung versetzen: brauner NS, löslich in verd. Säuren und in NH_3 .

3) als Cu-Reineckat:



! Achtung: Cu(I)-Salz: Reduktion durch SO_2 -Wasser (H_2SO_3).

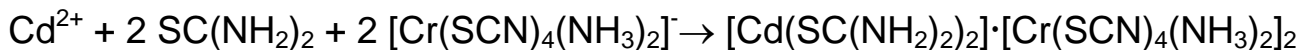
Nachweise für Cadmium:

1) Glühröhrchenprobe: als elementares Cd (als Vorprobe verwendbar)



kleine Menge US im Glühröhrchen erhitzen, bis keine flüchtigen Bestandteile (As_2S_3 , HgS) !ABZUG! mehr entweichen. Nach Erkalten mit 5fachem Überschuß Na-Oxalat versetzen und erneut stark erhitzen: Cd-Spiegel an Glaswand. Nach Zugabe eines Körnchens Schwefel wird erneut geglüht. Durch Reaktion mit Schwefeldampf wird CdS erzeugt, welches in der Hitze rot, in der Kälte gelb ist. Sublimierter S_8 kann als SO_2 vertrieben werden.

2) als Cd-Thioharnstoff-Reineckat:



5 Tr. Lösung auf OT eindampfen, den Rückstand mit 1 Tr. verd. HCl benetzen und 1 Tr. frisch bereitete 3%ige Reinecke-Salzlösung und einige Kriställchen Thioharnstoff versetzen. Bei Gegenwart von Cd^{2+} bilden sich farblose Stäbchen (Mikroskop, Blindprobe).

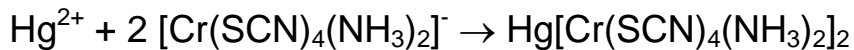
Nachweise für Quecksilber:

1) als Cobalttetrathiocyanatmerkurat:



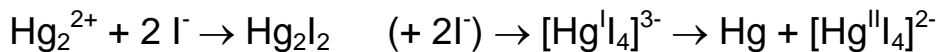
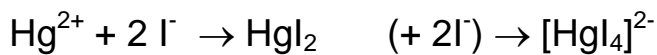
Tüpfelreaktion: 1 Tr. der Hg^{2+} -haltigen Lösung wird mit konz. HNO_3 auf dem OT vorsichtig eingedampft. Der Rückstand mit 1. Tr. verd. HAc aufgenommen und mit festem NH_4SCN und $\text{Co}(\text{Ac})_2$ versetzt. Es bildet sich eine blaue Lösung.

2) als Hg(II)-Reineckat:



Tüpfelreaktion: 1 Tr. warme, salzsaure und mit HNO_3 oxidierte Lösung wird mit frischer Reinecke-Salz-Lösung versetzt. Ein rosaroter Niederschlag deutet auf Hg^{2+} hin.

3) als HgI_2 : 1 Tr. Lösung + 1 Tr. KI-Lösung vermischen.



Quecksilber(I) kommt immer in Form von Doppelmolekülen Hg_2^{2+} vor. $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2 \text{Hg}^{2+}$ Disp. in wässriger Lösung.

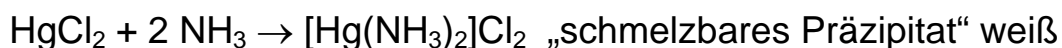
$$\text{Redoxgleichgewicht: } K = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{Hg})}{c(\text{Hg}_2^{2+})}$$

Reaktionen mit NH_3 :

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$ „unschmelzbares Präzipitat“ weiß, aber durch elementares Quecksilber schwarz gefärbt.

Kalomel = „schönes Schwarz“, färbt sich beim Übergießen mit NH_3 schwarz!

Durch gasförmiges Ammoniak



Wässrige Ammoniaklösung

