

4. und 5. Analyse

4. Analyse

Hg⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

5. Analyse

Hg⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺

As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺

Die Kationentrennung im Überblick

HCl-Gruppe

Ag^+ , Hg_2^{2+} ,
 Pb^{2+}

lösliche Gruppe

Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ ,
 Rb^+ , Cs^+

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

Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

H_2S -Gruppe

Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ,
 Cu^{2+} , Cd^{2+} ,
 $\text{As}^{3+,5+}$, $\text{Sb}^{3+,5+}$,
 $\text{Sn}^{2+,4+}$

H_2S -Gruppe

Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ,
 Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{Tl}^{+,3+}$,
 $\text{As}^{3+,5+}$, $\text{Sb}^{3+,5+}$,
 $\text{Sn}^{2+,4+}$, Mo^{6+} , Se^{4+} ,
 Te^{4+} , Ge^{4+}

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

Ni^{2+} , Co^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$,
 Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ,
 Zn^{2+}

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

Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ,
 Be^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} ,
 La^{3+} , UO_2^{2+} , Ti^{4+} ,
 Zr^{4+} , VO_3^- , WO_4^{2-} ,
 PO_4^{3-}

Reihenfolge der Sulfidfällung

- | | |
|---------------------------------------------------|----------|
| 1. $\text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5$ | gelb |
| 2. SnS, SnS_2 | hellgelb |
| 3. $\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_5$ | orange |
| 4. HgS | schwarz |
| 5. PbS | schwarz |
| 6. CuS | schwarz |
| 7. SnS | braun |
| 8. Bi_2S_3 | braun |
| 9. CdS | gelb |

2 - 3 m salzsaure Lösung, nach und nach mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnen.

Trennungsgang ohne As, Sb und Sn

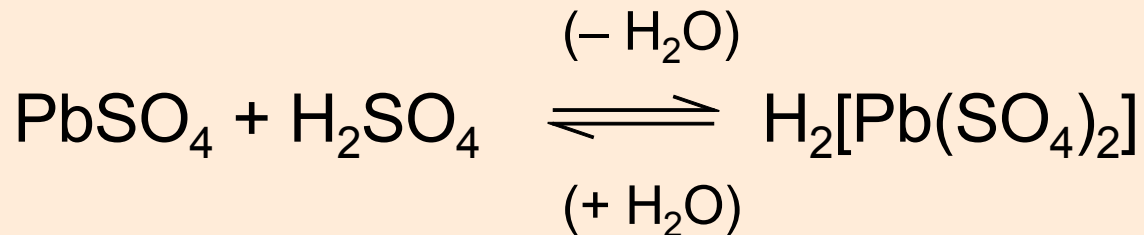
1. Sulfidfällung wird mit verdünnter Salpetersäure (1 Teil HNO₃ und 2 Teile Wasser) etwas erwärmt.

HgS verbleibt als Rückstand, die anderen Metallsulfide gehen in Lösung:



2. HNO₃ wird abgedampft: In H₂SO₄ aufnehmen und eindampfen bis Nebel entstehen. Nach Abkühlen mit wenig verdünnter Schwefelsäure verdünnen:

PbSO₄ fällt aus!



Trennungsgang ohne As, Sb und Sn

In Lösung verbleiben: **Bi³⁺, Cu²⁺ und Cd²⁺**

3. Ammoniak im Überschuss zugeben:

weißes Bi(OH)₃ fällt aus, Kupfer und Cadmium bilden Amminkomplexe:

(tiefblau) **[Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₆]²⁺** *(farblos)*

(4. KCN zugeben bis zur Entfärbung, H₂S einleiten: **gelbes CdS fällt aus.**)

Quecksilbersulfid - HgS

Lösen in HNO₃ und HCl, Abrauchen der HNO₃ und in verdünnter Salzsäure aufnehmen: **Hg²⁺**

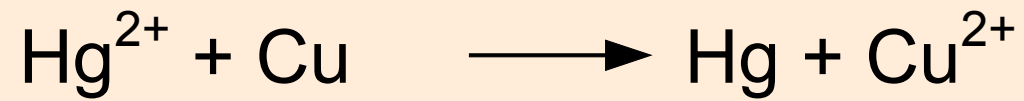
Königswasser ist eine Mischung aus einem Teil Salpetersäure und drei Teilen Salzsäure. Es ist ein extrem starkes Oxidationsmittel und hilft dort, wo viele andere Mittel versagen, da sich in dieser Mischung reaktives Chlor und Nitrosylchlorid entwickeln:



Königswasser trägt seinen edlen Namen, da es auch den König der Metalle, das Gold, auflöst

Nachweise für Quecksilber

Amalgambildung



Nachweise für Quecksilber

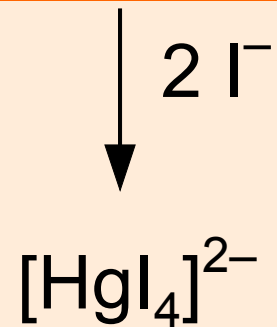
Quecksilberoxid



gelb, löslich in Säuren

Nachweise für Quecksilber

Quecksilberiodid



Keine HgO-Bildung mit NaOH

Mit Cu(I) erfolgt die Bildung von rot bis rot-orangem $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$

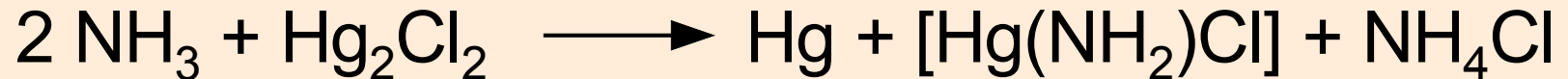
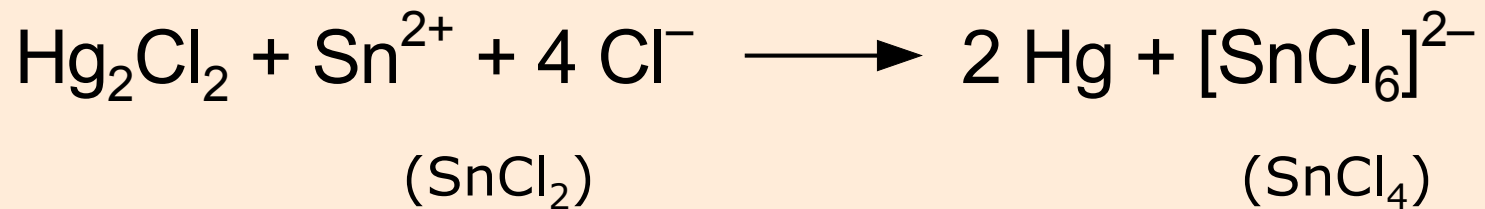
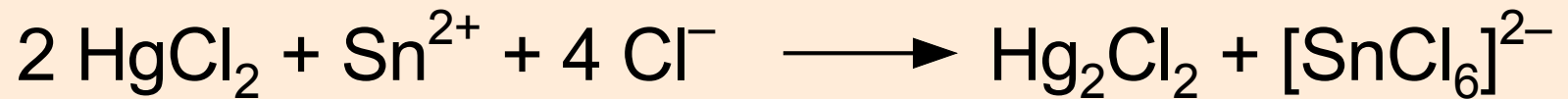
Nachweise für Quecksilber

Quecksilberchromat



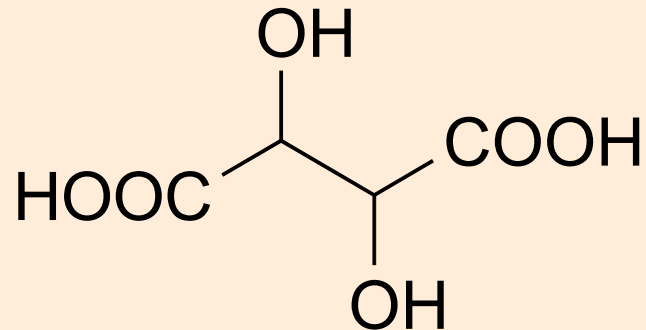
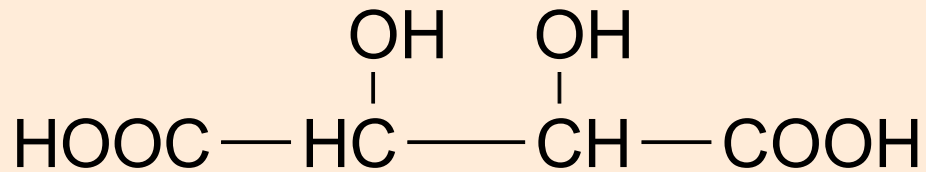
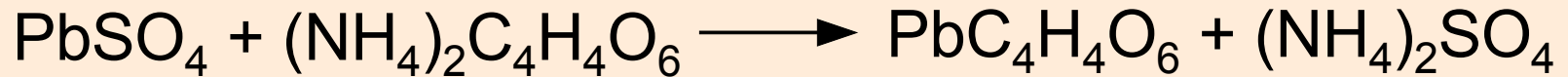
Nachweise für Quecksilber

Reduktion zu Quecksilber



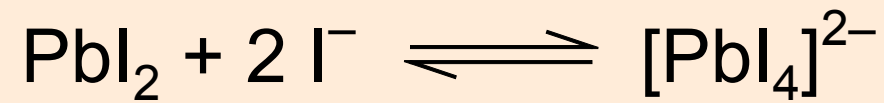
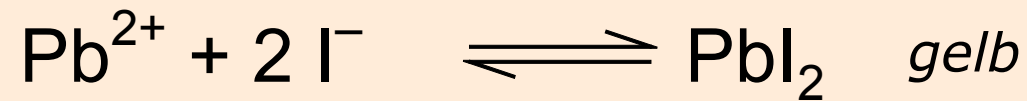
Bleisulfat – PbSO₄

Lösen in ammoniakalischer Ammoniumtartrat-Lösung:



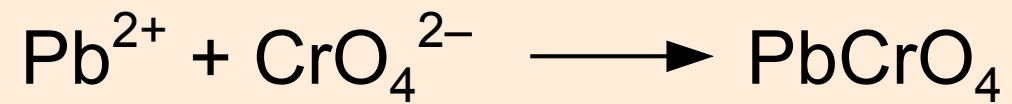
Nachweise für Blei

Bleiodid



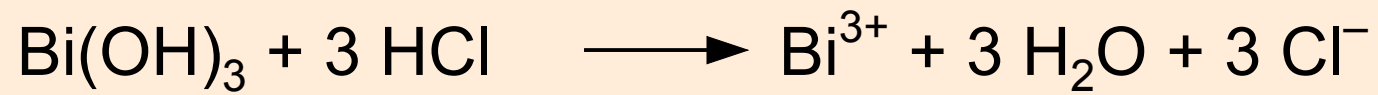
Nachweise für Blei

Bleichromat



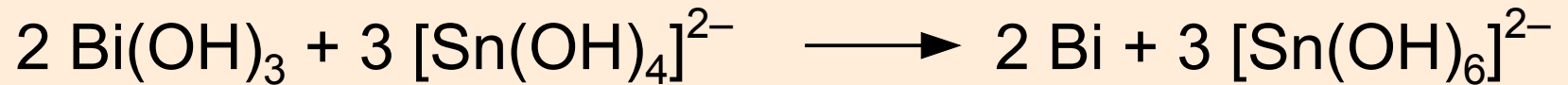
Bismuthhydroxid - Bi(OH)₃

Lösen in Salzsäure:



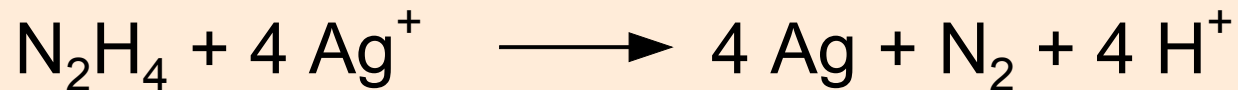
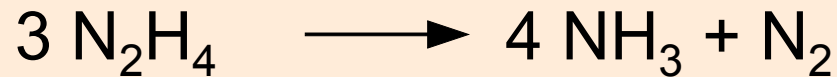
Nachweise für Bismut

Elementares Bismut



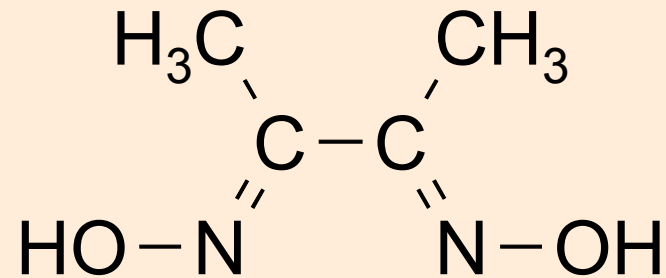
Störungen: Edelmetalle, Kupfer, Quecksilber.

Edelmetalle durch Reduktion mit Hydraziniumchlorid entfernen.
Quecksilber wird durch Erhitzen entfernt (Abzug!!!!)



Nachweise für Bismut

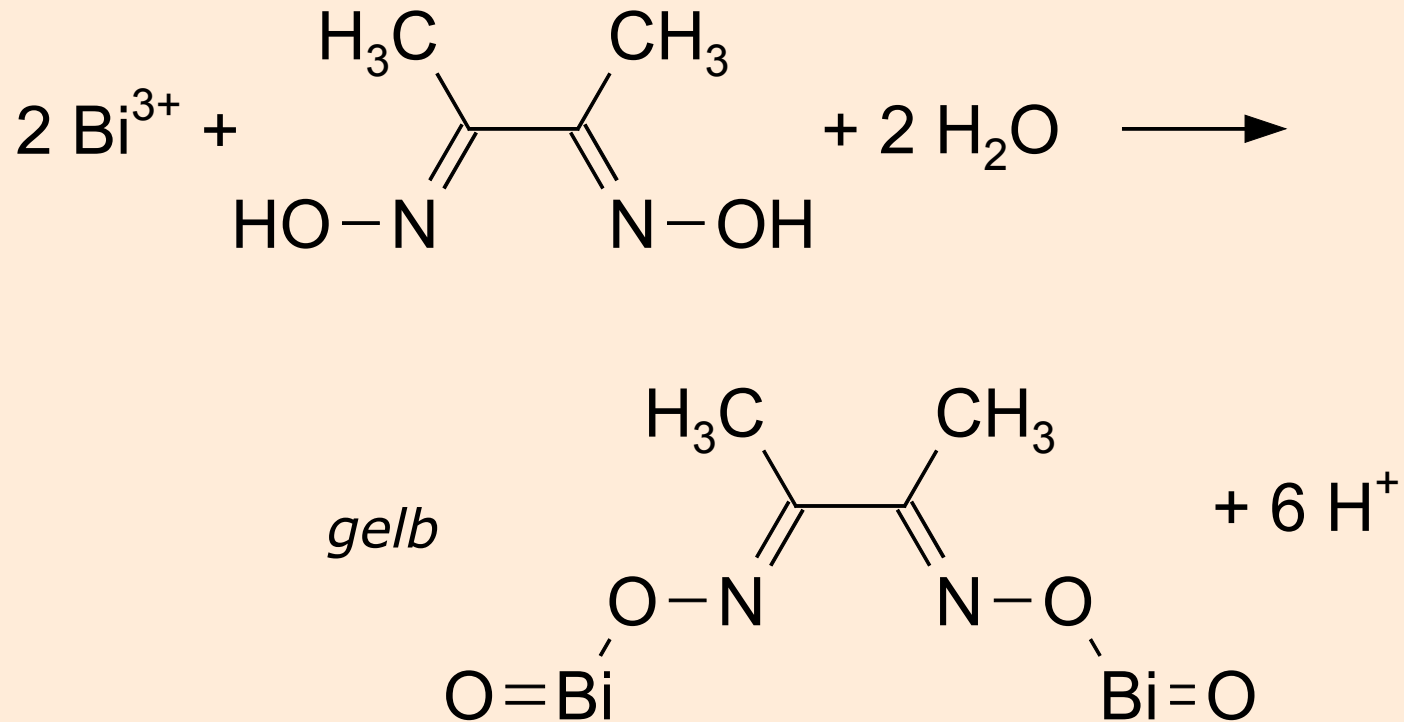
Bismut-dimethylglyoxim



Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim, 2,3-Butandiondioxim)

Nachweise für Bismut

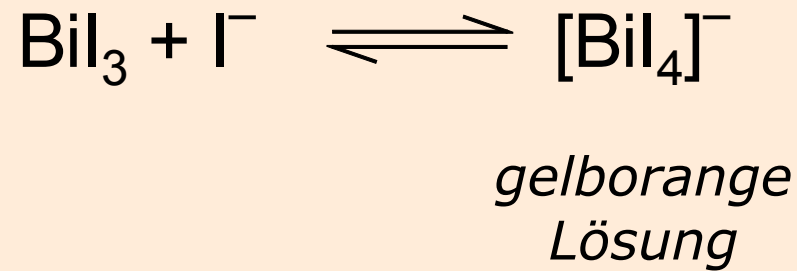
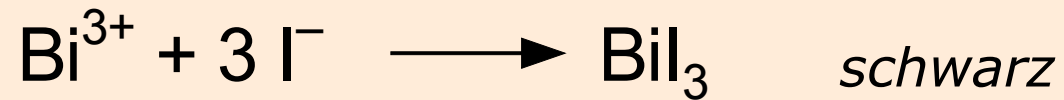
Bismut-dimethylglyoxim



Störungen: Ni, Co, Fe(II), Mn, As, Sb, Sn, Cu, Cd

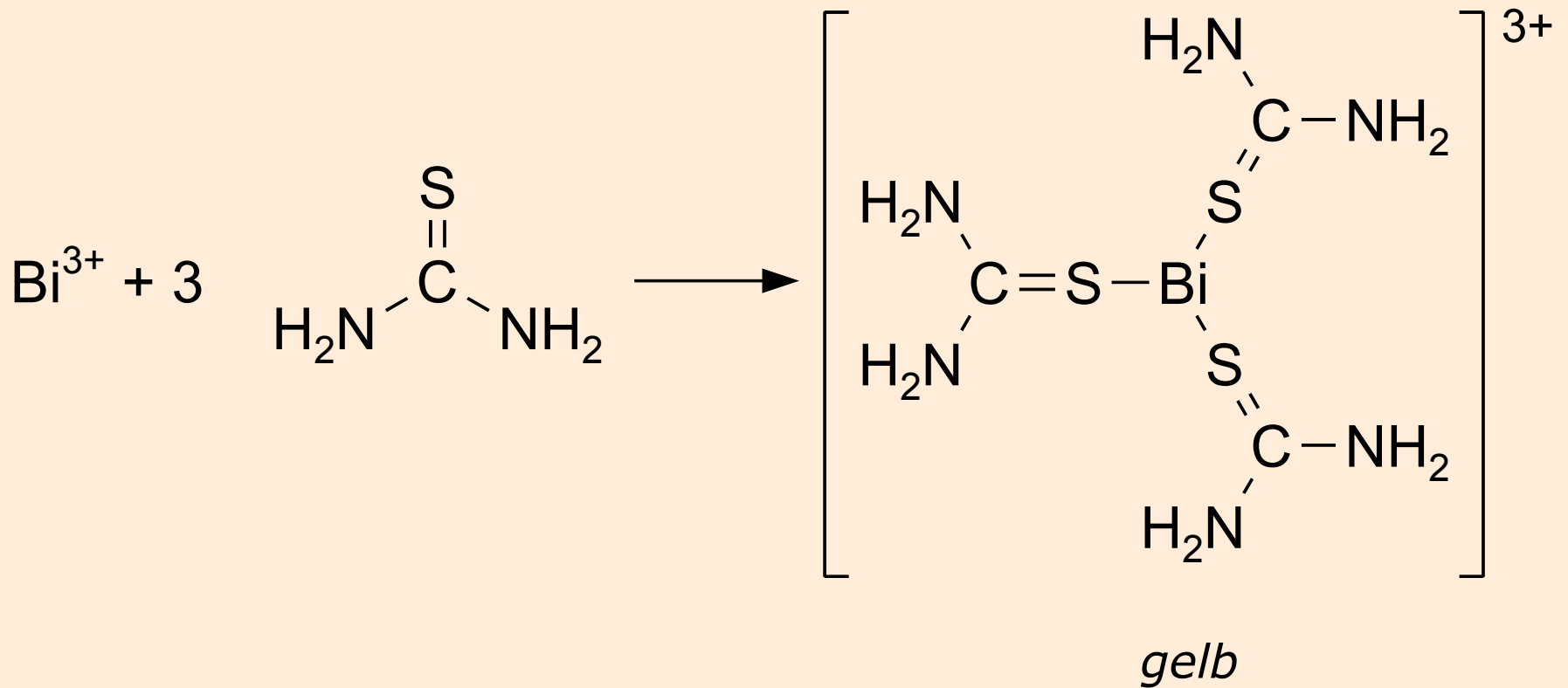
Nachweise für Bismut

Tetraiodobismutat-Komplex



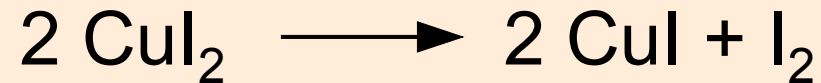
Nachweise für Bismut

Thioharnstoff-Chelat

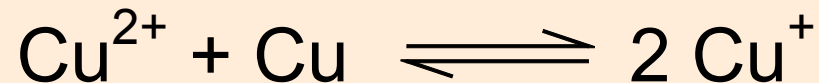
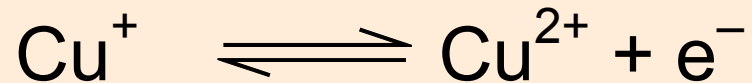


Störungen: Selenit, Fe(III), Chromat, Permanganat, Sb(III), Sn(II), Hg(I), Ag(I)

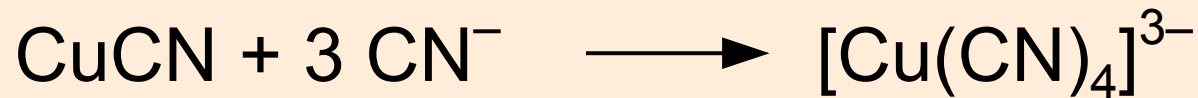
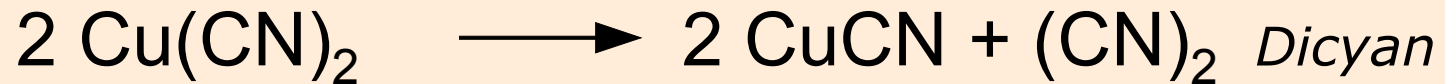
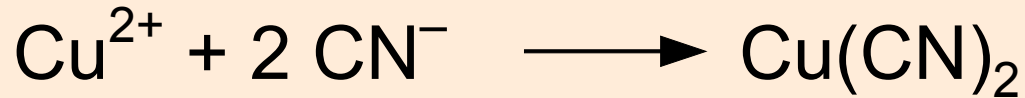
Kupfer(I)/(II)



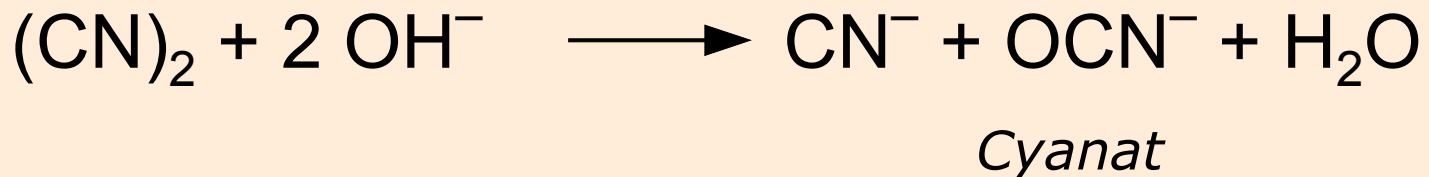
Kupfer(I)iodid ist schwerlöslich. Anders als CuCl. Gleichgewicht wird durch diese Schwerlöslichkeit bestimmt!



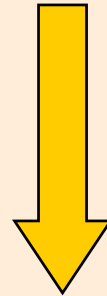
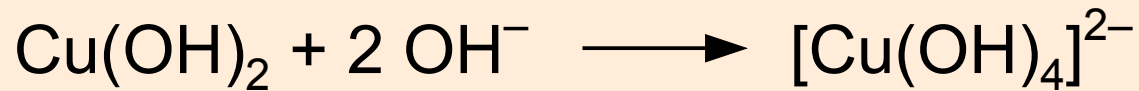
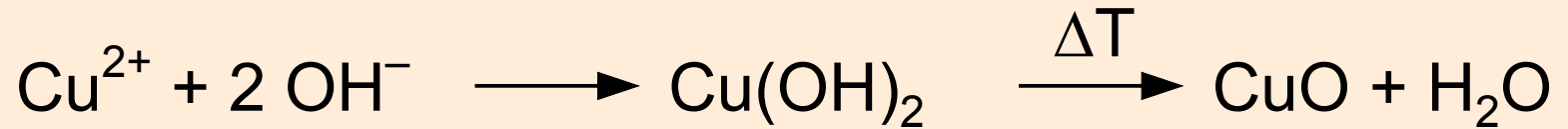
Kupfer(I)/(II)



Der Komplex ist so stabil, dass mit Schwefelwasserstoff keine Fällung erfolgt. Der vergleichbare Cadmiumkomplex ist weniger stabil, so dass aus seinen Lösungen CdS gefällt werden kann.



Kupfer



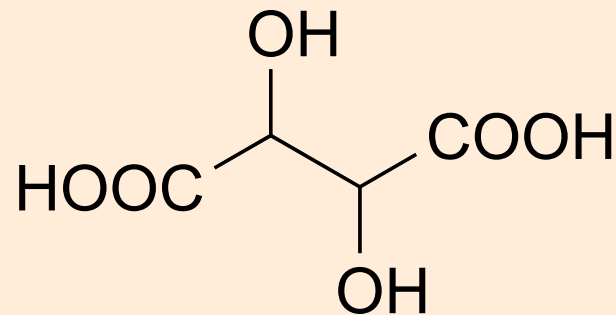
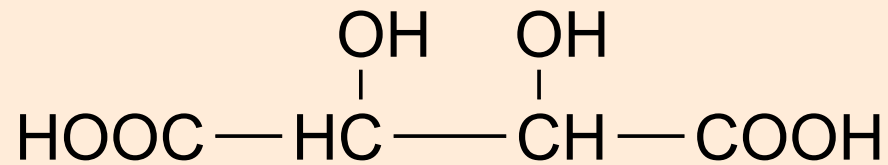
Sodaauszug

Keine Fällung in Gegenwart hydroxylgruppenhaltiger organischer Verbindungen

Kupfer

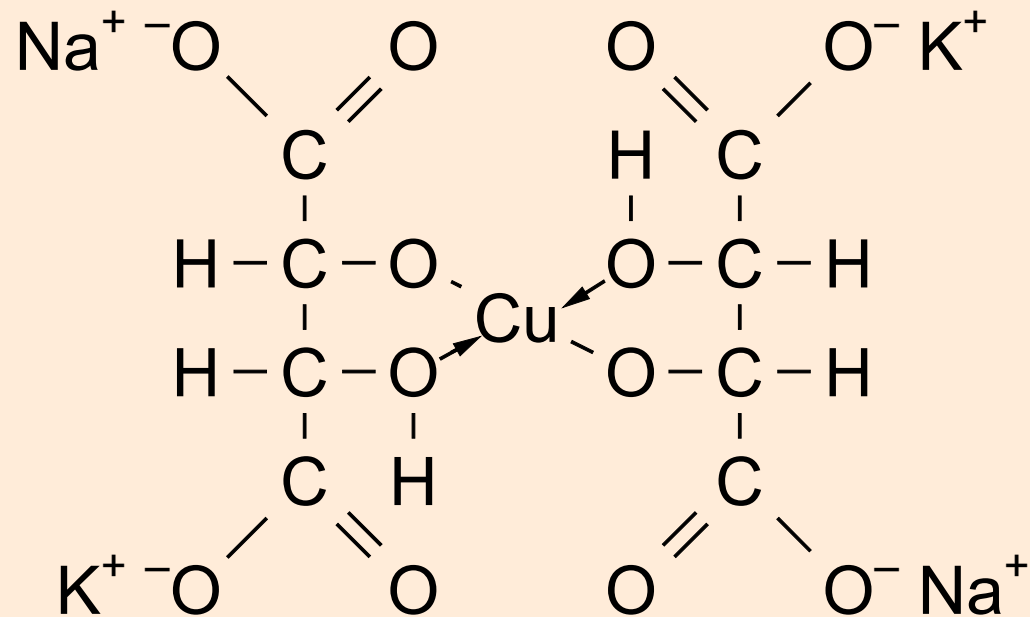
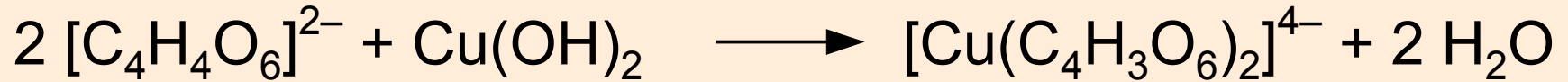
Fehlingsche Lösung

Alkalische Lösung von Kupfer(II)sulfat und Seignette-Salz
(Kalium-Natrium-tartrat)



Kupfer

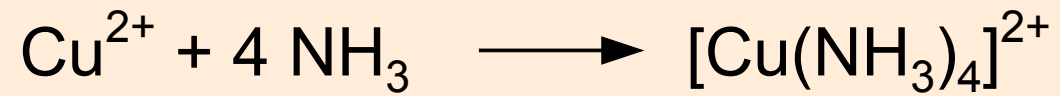
Es erfolgt keine Fällung von Kupfer(II)hydroxid, sondern die Bildung eines tiefblaugefärbten Komplexes:



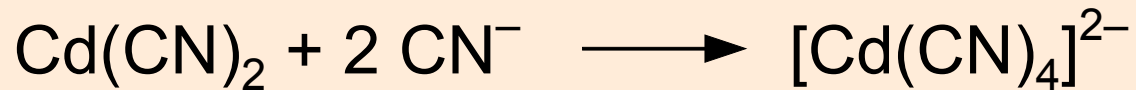
Wird durch Zucker zu gelb-orange-rotem Cu_2O reduziert.

Nachweise für Kupfer

Tetraammin-Kupfer



Cadmium



Mit Schwefelwasserstoff erfolgt die Bildung von Cadmiumsulfid.
Unterschied zu Kupfer!

Nachweis für Cadmium

Mit der Glühröhrchen-Probe als Cadmiumsulfid

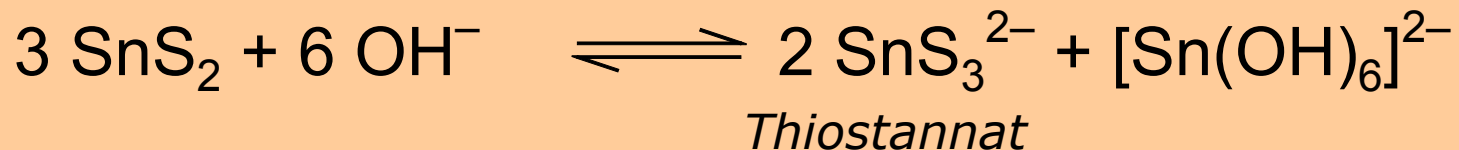
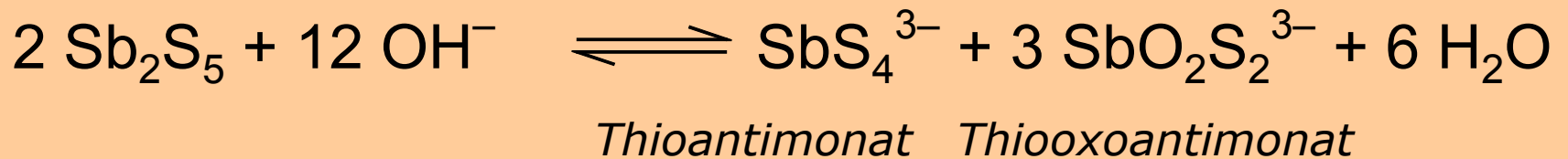
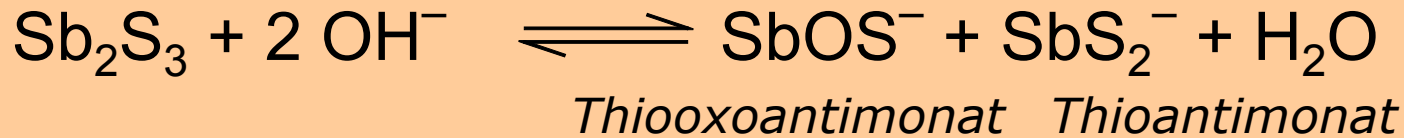
1. Sulfid-Fällung wird erhitzt um flüchtige Verbindungen auszutreiben.
2. Rückstand wird mit Natriumoxalat im Überschuss (1:5) vermischt und erhitzt.
3. Zugabe von wenig Schwefel, Bildung von Cadmiumsulfid.
In der Hitze rot, in der Kälte gelb.

H₂S-Trennungsgang

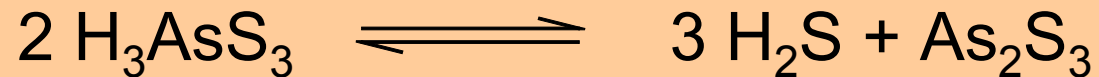
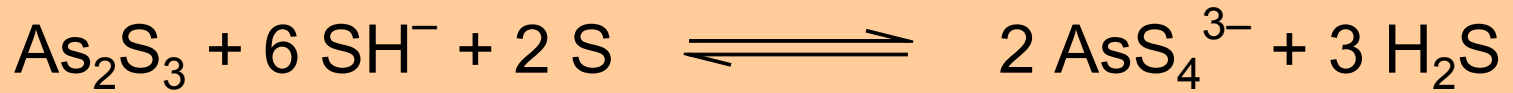
Gesamte Sulfidfällung wird mit Ammoniumpolysulfid $((\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, gelb) digeriert. Arsen, Antimon und Zinn gehen als Molekülanionen in Lösung

Trennung der Kupfer- und Arsengruppe

Molekülanionen der Arsengruppe



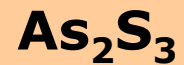
Molekülanionen der Arsengruppe



Arsengruppe

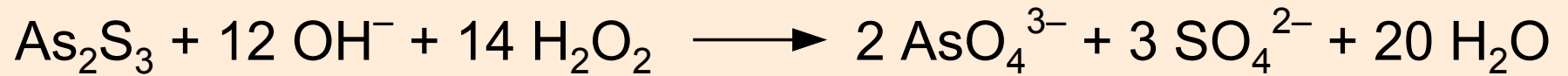
Beim Ansäuern mit HCl fallen wieder die Sulfide.

Behandlung mit konzentrierter Salzsäure



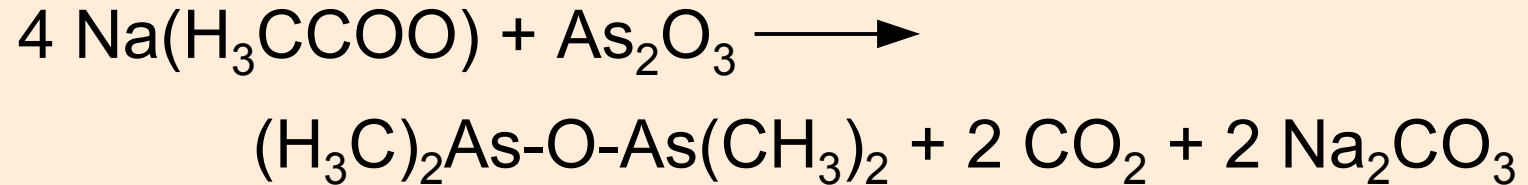
Arsen

Arsensulfid löst sich unter Arsenat-Bildung in ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung:



Nachweise für Arsen

Kakodyloxid

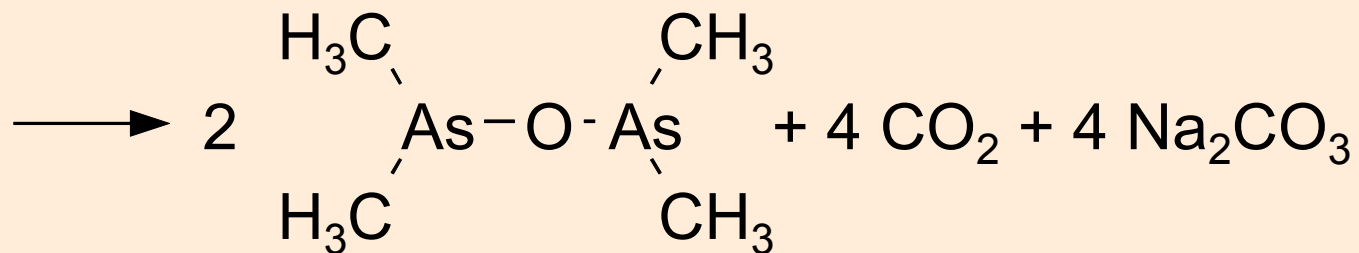
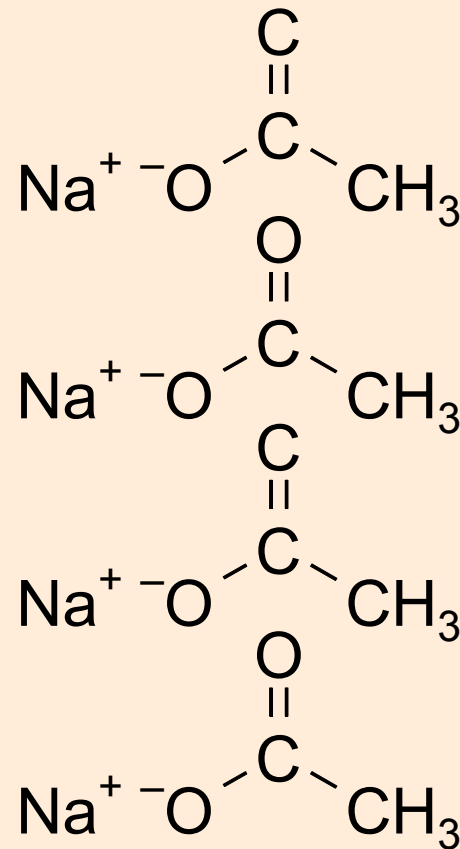
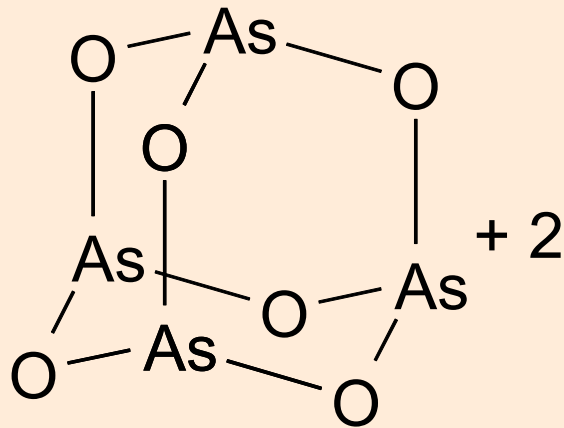


Kakodylrest= Dimethylarsino..., Dimethylarsanyl...

kakodos (griech.) - stinkend

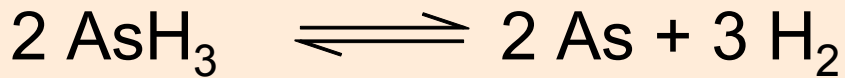
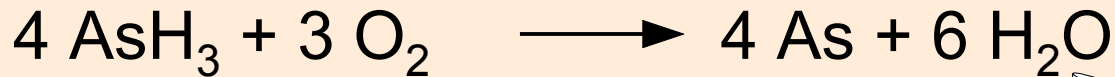
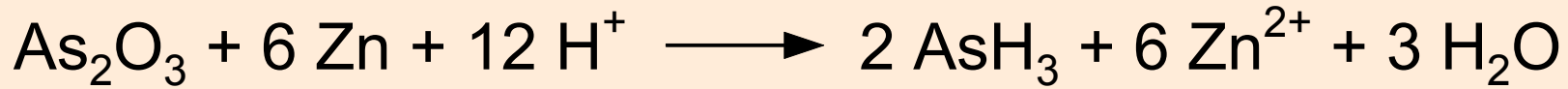
Nachweise für Arsen

Kakodyloxid

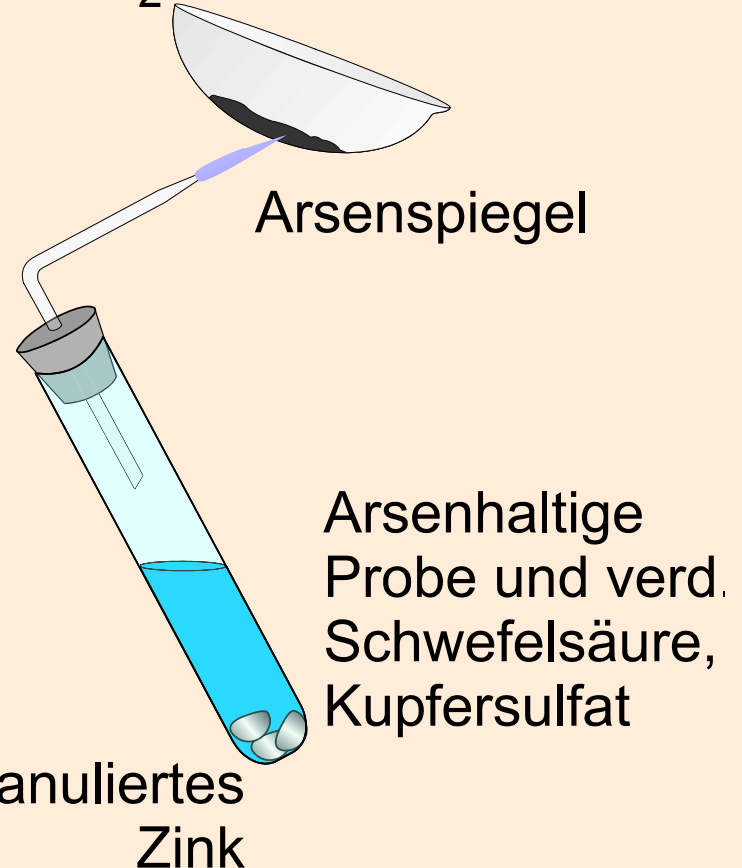
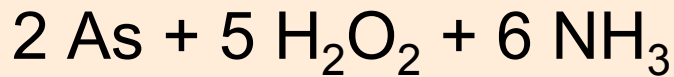


Nachweise für Arsen

Marshsche Probe

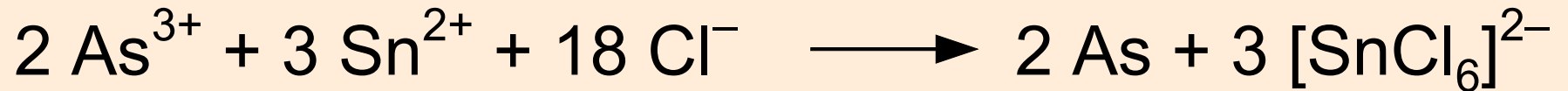


Unterscheidung von Antimon: **Arsen** ist in frisch zubereiteter ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oder in Natriumhypochlorit-Lösung **löslich**:



Nachweise für Arsen

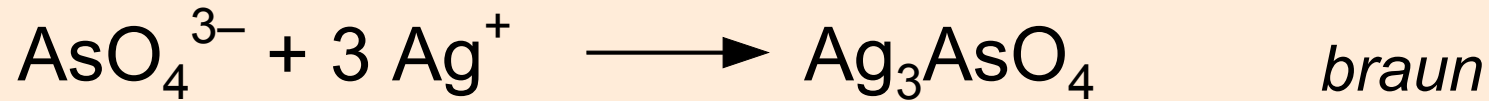
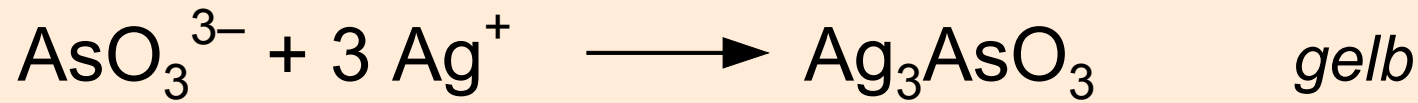
Bettendorfsche Probe



Antimon und Zinn reagieren **nicht** analog!

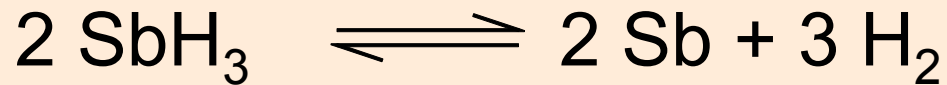
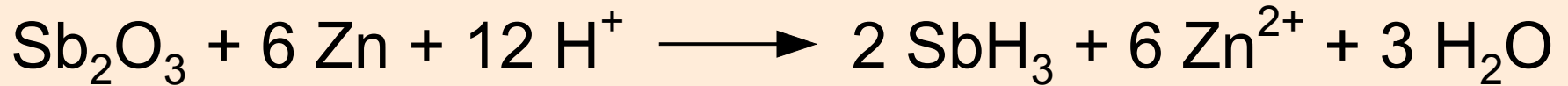
Nachweise für Arsen

Silberarsenit, Silberarsenat

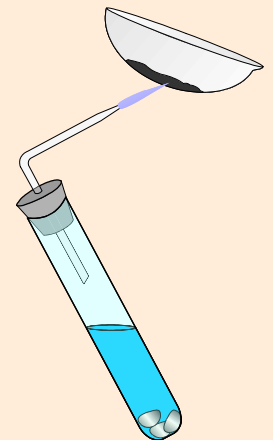


Nachweise für Antimon

Marshsche Probe

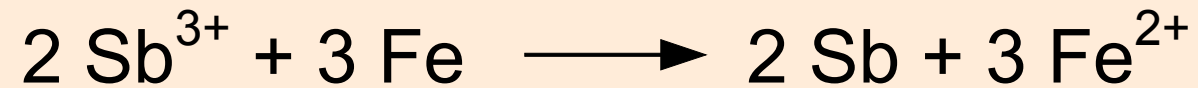


Unterscheidung von Arsen: **Antimon** ist in frisch zubereiteter ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oder in Natriumhypochlorit-Lösung **unlöslich**.



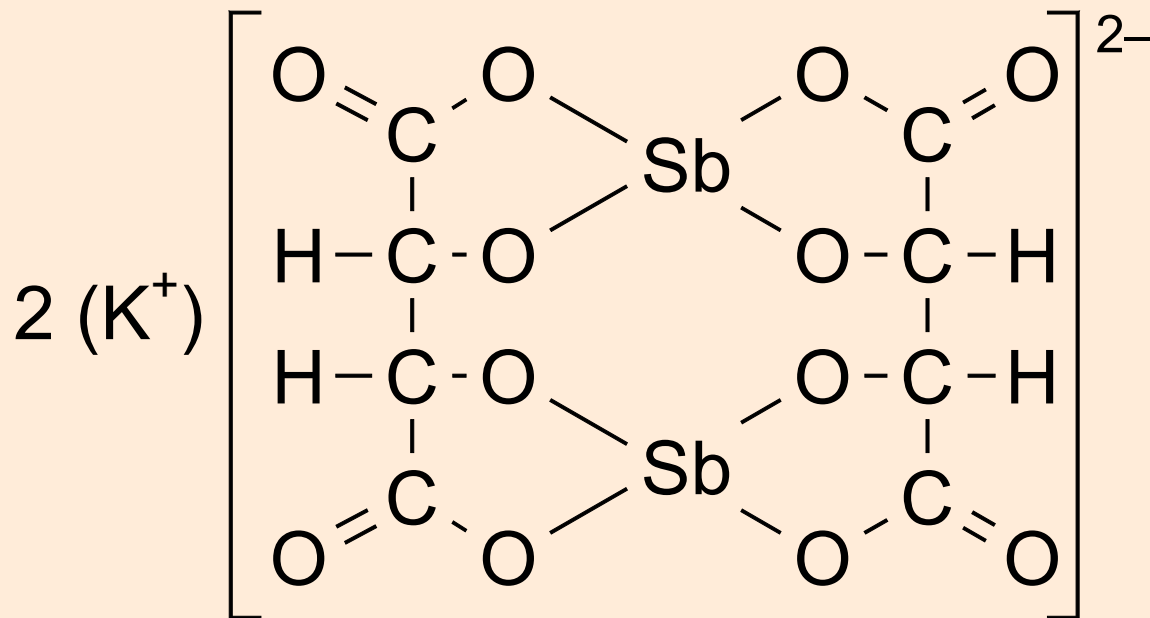
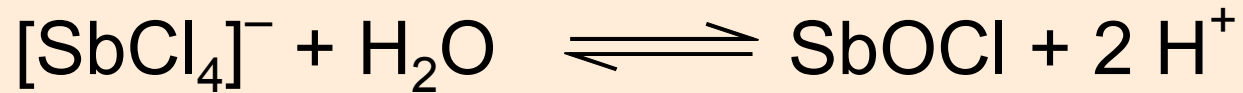
Nachweise für Antimon

Reduktion mit unedlen Metallen



Nachweise für Antimon

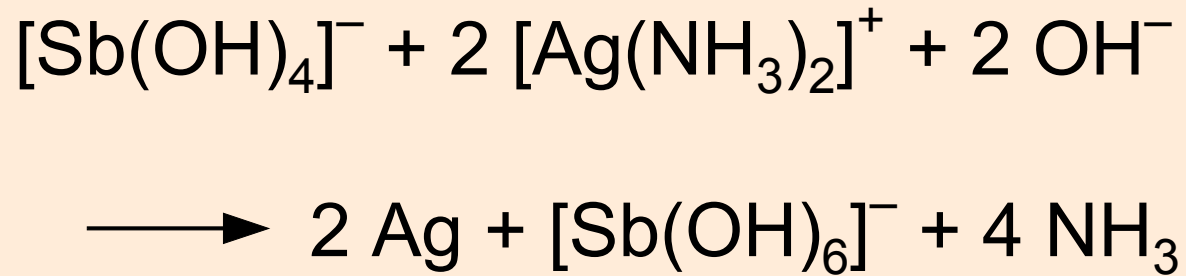
Hydrolyse mit Wasser



Weinsäure verhindert die Fällung, Bildung von Brechweinstein

Nachweise für Antimon

Reduktion von Silber



Nachweise für Zinn

Leuchtprobe

Lumineszenz von Zinn(II)chlorid

20 %-ige Salzsäure, Zink

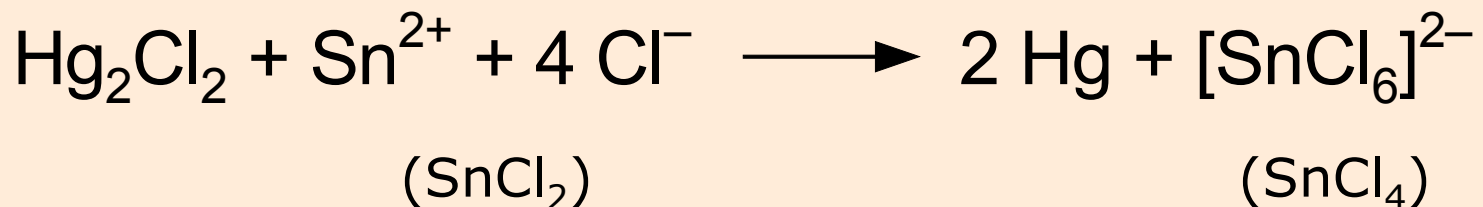
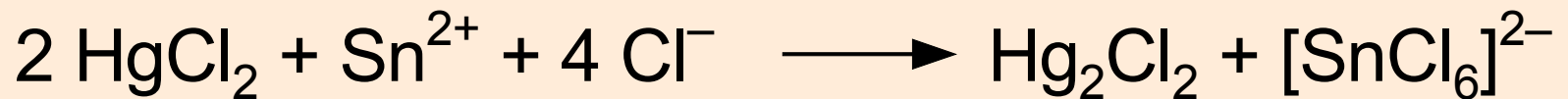
Nachweise für Zinn

Reduktion mit unedlen Metallen



Eisen reduziert Sn(II) nicht zum Metall. Sn(IV) wird durch Eisen nur zu Sn(II) reduziert.

Oxidation mit edlen Metallen



Nachweise für Zinn

Disproportionierung in Natronlauge in der Siedehitze

