

# ANIONENNACHWEISE

Vorlesung analytische Chemie – SS 2010

# Übersicht



- Allgemeines zu Nachweisen
- Anionentrennungsgang
- Ausgewählte Einzelnachweise

# Grenzkonzentration

- Grenzkonzentration (GK, D): die Konzentration, bei der Nachweise gerade noch positiv sind.

$$D = \frac{1g \text{ Stoff}}{mL \text{ Lösungsmittel}}$$

- Z.B.: 1 g Stoff sind in  $3 \cdot 10^5$  mL noch nachweisbar
  - ▣  $D \approx 10^{-5,5}$  g/mL
- $pD = -\lg(D) = 5,5$

# pD-Wert

- Maß für die Empfindlichkeit des Nachweises
- $pD < 3,0$ : Nachweis wenig empfindlich und für die mikrochemische Analyse nicht geeignet.
- $3,0 \leq pD \leq 5,0$ : empfindlicher Nachweis
- $pD > 5,0$  sehr empfindlicher Nachweis

# Erfassungsgrenze

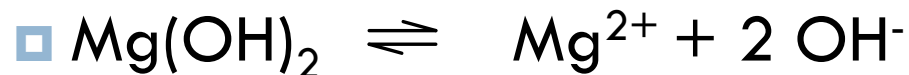
- Erfassungsgrenze: Die Masse des Stoffes, die gerade noch nachweisbar ist; Angabe in  $\mu\text{g}$ .
- Beispiel:  $D = 10^{-6} \text{ g/mL}$ , Volumen der Probe  $0,05 \text{ mL}$ , dann beträgt die Erfassungsgrenze  $0,05 \text{ mL} \cdot 10^{-6} \text{ g/mL} = 0,5 \mu\text{g}$ .
- Erfassungsgrenze ist abhängig vom verwendeten Volumen (anders als  $D$ ).  
Üblich: Bezug auf 1 Tropfen ( $0,05 \text{ mL}$ )
- Achtung: Angabe von  $D$  und  $EG$  immer für „ideale“ Lösungen (frei von störenden Substanzen)

# Fällungen

- Elektrolyte fallen aus, wenn ihr Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

$$K_L = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]} \quad pK_L = -\log K_L$$

- Trotzdem: GGW zwischen Bodenkörper und Lösung



- Vollständige Fällung:  $c_{Me^+} \leq 10^{-5} \frac{mol}{L}$

# Niederschläge auflösen

- Allgemein: GGW in Richtung der gelösten Ionen verschieben, z.B.
- Durch Veränderung des pH-Wertes
  - $\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$   
 $+ \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
  - Hydroxid-Ionen werden aus dem Bodenkörper nachgebildet
- Durch Komplexbildung
  - $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{Cl}^-$
  - In Wasser lösen sich etwa  $10^{-5}$  mol/L; in 1 M  $\text{NH}_3$  etwa  $10^{-1,4}$  mol/L

# Vorproben für Kationen

- Spektralanalyse, Flammenfärbung
- Lötrohrprobe
- Phosphorsalz- ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ) und Boraxperle ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )



Mn

Cu

Fe

Cr

Co



# Nachweise der Anionen

- Aus Ursubstanz bzw. aus dem Sodaauszug (Sodaabschluss)
  - Aus Ursubstanz:  
Carbonat, Nitrat, Acetat, da sie sich im Laufe der Analyse verflüchtigen können;  
Sulfid
  - Sodaauszug für die Anionen, deren Nachweis durch Metallionen gestört wird

# Sodauszug

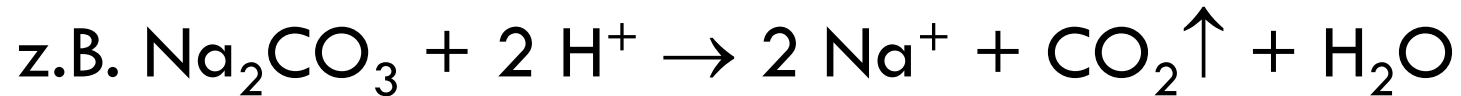
- 1 g Ursubstanz mit der 2-3 fachen Menge Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in Wasser aufschlänmen
- 10 min kochen; Rückstand abtrennen
- Filtrat wird für den Trennungsgang verwendet

# Direkt aus Sodaauszug/Urbustanz

- Cl<sup>-</sup>:** Ansäuern des Sodaauszuges mit verd. HNO<sub>3</sub>, Versetzen mit AgNO<sub>3</sub>: weißer, käsiger Niederschlag von AgCl, löslich in Ammoniak, schwerlöslich in HNO<sub>3</sub> (s. Rk. 2., S. 152).
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:** Ansäuern des Sodaauszuges mit verd. HCl, Versetzen mit BaCl<sub>2</sub>: weißer, feinkristalliner Niederschlag von BaSO<sub>4</sub> (s. Rk. 4., S. 182).
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:** Ansäuern des Sodaauszuges mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Versetzen mit frisch bereiteter FeSO<sub>4</sub>-Lösung, Unterschichten mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: brauner Ring von [Fe(NO)]<sup>2+</sup> (s. Rk. 3., S. 202).
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>:** Ansäuern der Ursubstanz mit HCl oder HNO<sub>3</sub>: Gasentwicklung. Prüfung des Gases nach Rk. 3., S. 215 mit Ba(OH)<sub>2</sub>.
- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:** Ansäuern der Ursubstanz mit HNO<sub>3</sub>, Versetzen mit Ammoniummolybdat, Erhitzen (60–70 °C): gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat (s. Rk. 7., S. 210). Der Nachweis ist nur eindeutig, wenn kein Arsen in der Analyse ist.
- S<sup>2-</sup>:** Ansäuern des SA oder der Ursubstanz mit HCl: Gasentwicklung. Geruch nach faulen Eiern (s. S. 175). Nachweis als PbS (s. Rk. 4., S. 175).

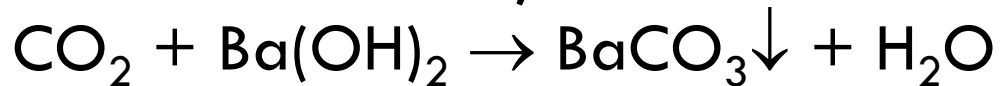
# Carbonatnachweis

- Ansäuern:



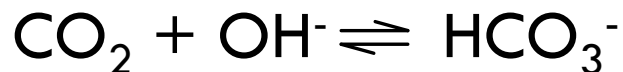
- Nachweis als  $\text{BaCO}_3$

- zunächst wie oben, dann das Gas auffangen



Kalkwasser

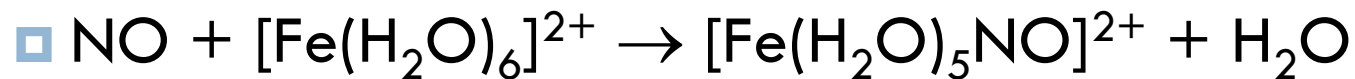
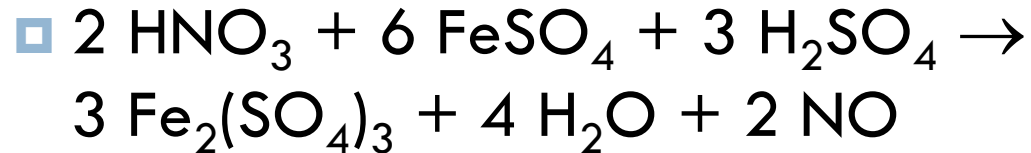
- Nachweis durch Entfärben von Phenolphthalein, das mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gerade rosa gefärbt ist.



- pD = 3,9

# Nitratnachweis

## □ Ringprobe (pD = 4,0)



□ 3 Tr. Probelösung werden mit 3 Tr. kalt gesättigter  $\text{FeSO}_4$ -Lsg (angesäuert) versetzt und mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterschichtet. Es bildet sich ein brauner bis amethystfarbener Ring.

# Nitratnachweis

- Nachweis mit Lunges Reagenz (pD = 6,0)
  - Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  mit Zn zu  $\text{NO}_2^-$
  - Versetzen mit Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin: roter Azofarbstoff
  - <http://www.chemgapedia.de/vsengine/supplement/Vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/vlu/nitrat.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/nitrat/nachweis.vscml/Fragment/1f46932c93c66f0cc5b14ac18ac676a8-aa.html>

# Acetatnachweis (Riechprobe)

- Nachweis als Essigsäureethylester
  - ▣ Probe mit konz. Schwefelsäure und Ethanol übergießen, verrühren, ca. 15 min stehen lassen
  - ▣ Obstartiger Geruch
- Nachweis als Essigsäure
  - ▣ Probe mit verd. Schwefelsäure versetzen oder
  - ▣ 4-6fache Menge Kaliumhydrogensulfat dazugeben, im Mörser verreiben
  - ▣ Geruch nach Essigsäure

# Phosphatnachweis

- Probe mit Salpetersäure ansäuern
- Mit Überschuss Ammoniummolybdat-Lösung versetzen
- Gelber Niederschlag



# Trennungsgang: Übersicht

- Ausgangslösung: Filtrat des Sodauszuges
- Prinzip: Bildung schwerlöslicher Salze
  1.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe (I. Gruppe)
  2.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe (II. Gruppe)
  3.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe (II. Gruppe)
  4.  $\text{AgNO}_3$ -Gruppe (IV. Gruppe)
  5. Lösliche Gruppe (V. Gruppe)
- Filtrat wird mit dem nächsten Reagenz versetzt, lösliche Gruppe bleibt übrig.

# Calciumnitratgruppe (I. Gruppe)

- Bildung schwerlöslicher Ca-Salze in schwach alkalischer Lösung, z.B.:
  - Fluorit F<sup>-</sup>
  - Carbonat CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
  - Arsenat AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>
  - Phosphat PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>
  - Oxalat (Rhabarber) C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

# Bariumnitratgruppe (II. Gruppe)

- In ebenfalls schwach alkalischer Lösung fallen:
  - Chromat  $\text{CrO}_4^{2-}$
  - Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$
  - Iodat  $\text{IO}_3^-$
  - Bromat  $\text{BrO}_3^-$

# Zinknitratgruppe (III. Gruppe)

- Immer noch schwach alkalisches Milieu:
  - Sulfid  $S^{2-}$
  - Cyanid  $CN^-$
  - Eisen(III)cyanid  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
  - Eisen(II)cyanid  $[Fe(CN)_6]^{4-}$

# Silbernitratgruppe (IV. Gruppe)

- Fällung in schwach nitratsaurer Lösung (ansäuern mit  $\text{HNO}_3$ )
  - Chlorid
  - Bromid
  - Iodid
  - Thiosulfat  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
  - Bromat  $\text{BrO}_3^-$

# Lösliche Gruppe (V. Gruppe)

- Was jetzt (immer noch) in Lösung ist:
  - Chlorat  $\text{ClO}_3^-$
  - Perchlorat  $\text{ClO}_4^-$
  - Nitrit  $\text{NO}_2^-$
  - Acetat  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$

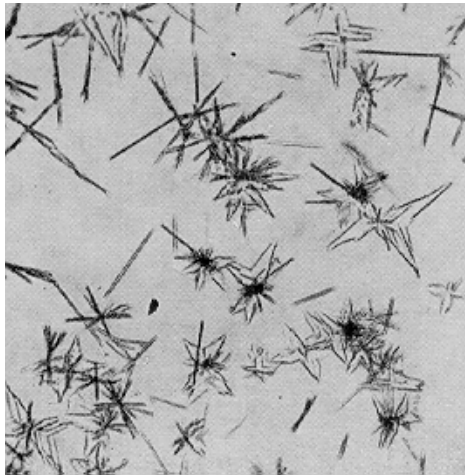
# Fällungsschema der I. Gruppe

Tabelle XVIII. Trennungsgang der I. Gruppe [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe]

SA auf 50 ml verdünnen, mit 4 ml 2 mol/l NaOH versetzen; mit 1 mol/l Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> kochen (bei Gegenwart von CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in der Kälte fällen): CaF <sub>2</sub> (Ca[SiF <sub>6</sub> ], Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CaSO <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub> )								Filtrat zur vollständigen Fällung von CaSO <sub>3</sub> 5 min kochen, filtrieren.
Lösen in 25 ml verd. CH <sub>3</sub> COOH, verdünnen mit gleichem Volumen H <sub>2</sub> O, Zentrifugat für Einzelnachweise aufteilen: CaF <sub>2</sub> (Ca[SiF <sub>6</sub> ], Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> CaSO <sub>4</sub> )		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Rückstand mit Hauptniederschlag vereinigen. In Lösung bleiben Anionen der folgenden Gruppen 2.-5. Weiterverarbeitung nach Tabelle XIX.	
Behandeln mit 20 ml warmer verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : CaF <sub>2</sub> (Ca[SiF <sub>6</sub> ], CaSO <sub>4</sub> )		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> OH: grüne Flammenfärbung	a) Neutralisieren m. verd. NaOH + gesätt. ZnSO <sub>4</sub> + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] roter Nd.: SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub> verkochen, mit H <sub>2</sub> O wieder auffüllen: a) Entfärbg. von Iod-Stärke-Lsg.: AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	a) Ringprobe: schokoladenbraun: AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	a) Ammoniummolybdat + Benzidin: blaue Färbung: PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
a) Ätzprobe b) Kriechprobe	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> : Ammoniummolybdat + alkal. Stannat(II)-Lösung C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : Entfärbung von KMnO <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> -Entwicklung (!) C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> : 1. Versetzen mit CuSO <sub>4</sub> + NaOH, Filtrat blau: Tartrat 2. Resorcinprobe		b) Malachitgrün-Rk. c) + HCHO + Phenolphthalein: rot: SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	b) Ringprobe: gelb: AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	b) + konz. HCl + KI: Iodausscheidung: AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	b) Fällen mit H <sub>2</sub> S, im Filtrat Rk. mit Ammoniummolybdat: gelber Nd.: PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		

# Sulfatnachweis

- Z.B. Fällung als Gips





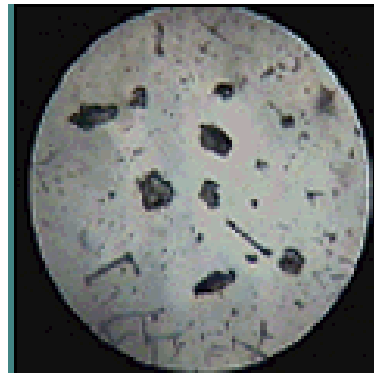
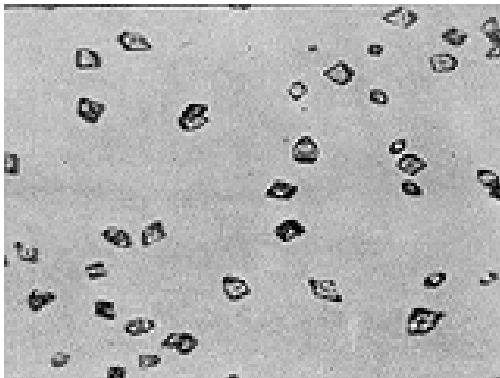
# Fällungsschema der II. Gruppe

Tabelle XIX. Trennungsgang der 2. Gruppe [Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe]

Fällen mit 0,25 mol/l Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :			[Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	
BaSO <sub>4</sub>	Ba[SiF <sub>6</sub> ]	BaCrO <sub>4</sub>				
Niederschläge 5mal mit je ca. 10 ml kaltem W. auswaschen					Erhitzen zum Sieden:	
BaSO <sub>4</sub>	Ba[SiF <sub>6</sub> ]	BaCrO <sub>4</sub>	(BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
Behandeln mit verd. HCl:		CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gesamtes Waschwasser auf ca. 5 ml eindampfen, ansäuern mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Zugabe von 1 ml gesätt. SO <sub>2</sub> -Wasser und Verkochen von überschüssigem SO <sub>2</sub> , Abkühlen, Unterschichten mit CCl <sub>4</sub> . Bei tropfenweiser Zugabe von Cl <sub>2</sub> -Wasser zuerst I <sub>2</sub> (violett), danach Br <sub>2</sub> (braungelb)		weißer Nd. von BaSO <sub>4</sub> , schwerlös. in konz. HCl: S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	In Lösung bleiben die Anionen der folgenden Gruppen 3. bis 5. Weiterverarbeitung nach Tabelle XX.
BaSO <sub>4</sub>	Ba[SiF <sub>6</sub> ]					
Kochen mit konz. HCl		1. etwas einengen + verd. Ammoniak: BaCrO <sub>4</sub> , gelb, schwerlös. in verd. Essigsäure 2. BaCrO <sub>4</sub> -Nd. + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Ether: CrO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> blau				
BaSO <sub>4</sub>	[SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>					
	+ verd. NaOH: Ba[SiF <sub>6</sub> ] 1. Ätzprobe 2. Kriechprobe					

# Chromatnachweis

- Nachweis als  $\text{BaCrO}_4$ 
  - ▣ Probe essigsauer machen, mit 1 Tropfen Kaliumchromatlösung ( $c = 0,25 \text{ mol/L}$ ) versetzen
  - ▣ Kleine gelbe Kristalle,  $\text{pD} = 5,8$  (beim Halbmikronachweis auf dem Objektträger)



# Fällungsschema der III. Gruppe

Tabelle XX. Trennungsgang der 3. Gruppe [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe]

Versetzen mit 0,5 g festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dann fällen mit 0,5 mol/l  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ :

$\text{ZnS}$	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,	$\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Teil des Niederschlags in $\text{H}_2\text{O}$ suspendieren:		Lösen in $\text{HCl}$ , Verkochen von $\text{H}_2\text{S}$ und $\text{HCN}$	In Lösung bleiben die Anionen der folgenden Gruppen 4. u. 5.
Ansäuern mit $\text{HCl}$ und prüfen mit Blei-acetat-Papier: $\text{PbS}$ schwarz	a) Ansäuern mit verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In den Gasraum Benzidin-Kupferacetat-Papier bringen: blau, $\text{CN}^-$ b) Thiocyanat-Probe	a) Versetzen der Lösung mit $\text{FeCl}_3$ : blauer Nd.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ b) + $\text{CuSO}_4$ : rotbrauner Nd.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ grüner Nd.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ c) + $\text{FeSO}_4$ : blauer Nd.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Weiterverarbeitung nach Tabelle XXI.

# (Eisen-)Cyanidnachweis

- Nachweis von Eisencyanid als Berliner Blau (pD = 6,2)
  - $6 \text{CN}^- + \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2 \text{OH}^-$
  - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$   
löslich
  - Überschuss  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (unlös. Berliner Blau)
- Nachweis von Cyanid als  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  (pD = 4,7)
  - $\text{CN}^- + \text{S}_x^{2-} \rightarrow \text{SCN}^- + \text{S}_{x-1}^-$
  - $3 \text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$
  - Als Eisennachweis: pD = 5,3

# Fällungsschema der IV. Gruppe

Tabelle XXI. Trennungsgang der 4. Gruppe [AgNO<sub>3</sub>-Gruppe]

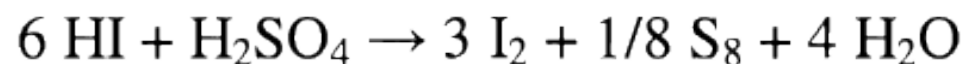
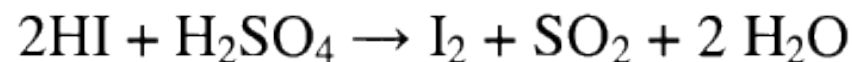
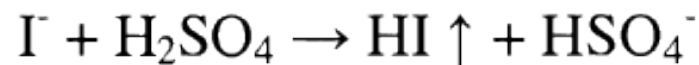
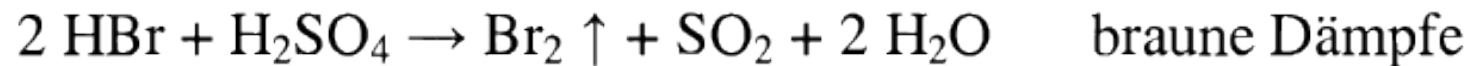
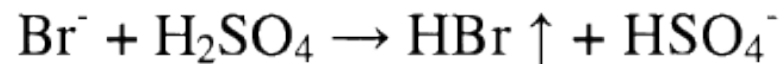
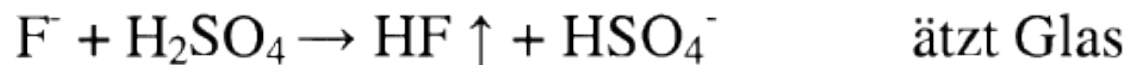
Mit verd. Ammoniak schwach ammoniakalisch machen, mit 5%iger AgNO<sub>3</sub>-Lösung versetzen, erhitzen, mit verd. HNO<sub>3</sub> ansäuern, 5 min aufkochen, abkühlen. (Bei Abwesenheit von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> säuere man mit verd. HNO<sub>3</sub> an und versetze die Lösung sogleich mit der Reagenzlösung ohne vorherige Ammoniak-Zugabe.)

Ag <sub>2</sub> S (aus S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	AgSCN	AgBr	AgI	AgCl	(AgBrO <sub>3</sub> )	(AgIO <sub>3</sub> )	In Lösung bleiben die Anionen der 5. Gruppe Weiterverarbeitung nach Tabelle XXII.
Der gesamte Niederschlag wird in der Kälte mit gesätt. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lsg. digeriert							
Ag <sub>2</sub> S	AgSCN	AgBr	AgI	Cl <sup>-</sup>	(BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	
Schwarzfärbung des Nd. beweist S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Teil des Rückstandes in H <sub>2</sub> O suspendieren, + FeCl <sub>3</sub> , + HCl: Rotfärbung SCN <sup>-</sup>	Ganzen übrigen Rückstand mit Zn + verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reduzieren		Ansäuern mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Zugabe von SO <sub>2</sub> -Wasser AgCl (AgBr) (AgI)			
S <sup>2-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Reduzieren mit Zn + verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> I <sup>-</sup>			
Nachweis nebeneinander: a) + 0,5 mol/l Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> } → CdS (gelb): S <sup>2-</sup> CH <sub>3</sub> COONa (fest) b) + FeCl <sub>3</sub> → Rotfärbung: SCN <sup>-</sup> c) + CCl <sub>4</sub> + Cl <sub>2</sub> -Wasser → I <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub>				Nachweis nebeneinander: a) Br <sup>-</sup> und I <sup>-</sup> mit KMnO <sub>4</sub> in essig-saurer Lsg. oxidieren; + AgNO <sub>3</sub> : AgCl weiß. b) Br <sup>-</sup> und I <sup>-</sup> Nachweis mit Cl <sub>2</sub> -Wasser und CCl <sub>4</sub>			

# Nachweise von Halogeniden

1. Löslichkeitsversuch in Wasser (schwerlöslich sind etwa  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ )

2. Vorprobe: Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Erwärmen:



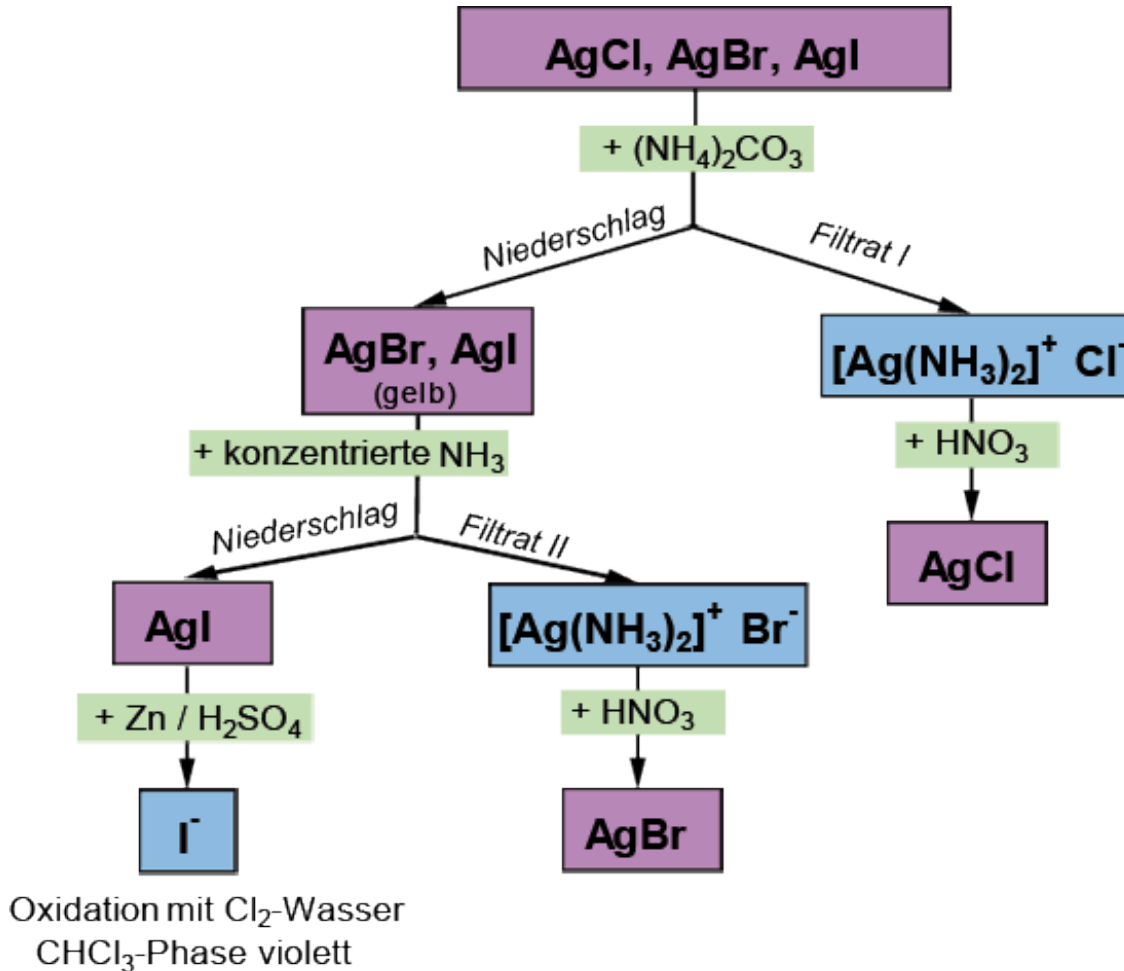
violette Dämpfe

# Nachweis als AgHal

- Ansäuern mit verd.  $\text{HNO}_3$  ansäuern (Entfernung von Carbonaten), dann  $\text{AgNO}_3$  zusetzen:

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	$pK_L$ 9.96	löslich in verd. $\text{NH}_3$ -Lösung (2 m)
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$	$pK_L$ 12.4	löslich in konz. $\text{NH}_3$ -Lösung (13.5 m)
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$	$pK_L$ 16.0	unlöslich in $\text{NH}_3$ -Lösung

# Trennungsgang der Halogenide





# Fällungsschema der V. Gruppe

Tabelle XXII. Trennungsgang der 5. Gruppe [Lösliche Gruppe]

Filtrat der 4. Gruppe mit festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzen, zentrifugieren, Niederschlag gut auswaschen, Zentrifugat und Washwasser vereinigen und mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern.

Die saure Lösung enthält die Anionen:

$(\text{BrO}_3^-)$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{NO}_2^-$
Reduzieren mit Zn + verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $(\text{Br}^-)$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^-$	Neutralisieren mit CaO (fest) a) Bis fast zur Trockne eindampfen + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ } $\rightarrow$ Essigsäure-ethylester	Nachweis vor Beginn des Trennungsganges vornehmen (s. Tab. XXIII, S. 404)
+ verd. $\text{HNO}_3$ + 5%ige $\text{AgNO}_3$ -Lösung: $(\text{AgBr})$	$\text{AgCl}$	$\text{ClO}_4^-$	b) Kakodylreaktion c) Indigoreaktion	
Digieren mit gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung $(\text{AgBr})$	$\text{Cl}^-$	a) Neutralisieren mit festem $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zentrifugieren, Z. zur Trockne eindampfen u. verglühen. Rückstand in verd. $\text{HNO}_3$ lösen + $\text{AgNO}_3$ -Lösung: $\text{AgCl}$ b) Neutralisieren mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , stark einengen, + $\text{RbNO}_3$ + $\text{KMnO}_4$ : $\text{RbClO}_4$ — $\text{RbMnO}_4$ Mischkristalle		
Reduzieren mit Zn + verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\downarrow$ $\text{Br}^-$ a) + $\text{H}_2\text{O}_2$ + Fluorescein $\downarrow$ Eosin b) + $\text{CCl}_4$ + $\text{Cl}_2$ -Wasser $\downarrow$ $\text{Br}_2$	Zentrifugat + $\text{HNO}_3$ $\downarrow$ $\text{AgCl}$			

# Literatur, Tipps

- Jander, Blasius; Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart: Hirzel, 13. Auflage
- [http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/Chemie/Anorganische\\_00032Chemie/Qualitative\\_00032Analyse/index.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/Chemie/Anorganische_00032Chemie/Qualitative_00032Analyse/index.html)

# Ammoniumnachweis

- Umwandlung durch Basenzugabe zu  $\text{NH}_3$ , dann Nachweis durch
  - Geruch (nicht empfehlenswert)
  - Nebelbildung mit konz.  $\text{HCl}$
  - Umschlag eines Indikators
  - Disproportionierung von  $\text{Hg(I)}$ -Salzen ( $\text{pD} = 4,3$ )
- Nachweis als Ammoniumiodat (EG:  $2 \mu\text{g NH}_4^+$ )