

## Anorganisch-Chemisches Praktika für Studierende der PHYS, GEÖK, AGEW, MWT und TVWL

### Analyse 1a: *Anionen*

### Analyse 1b: *Lösliche- und Ammoniumcarbonat-Gruppen*

Dr. Christopher Anson

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE



KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und  
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

[www.kit.edu](http://www.kit.edu)

## Allgemeine Arbeitsregeln

- **Möglichst geringe Mengen** an Chemikalien verwenden (geringere Umweltbelastung, Zeitersparnis).
- **Probereaktionen üben**, um Empfindlichkeit und typischen Verlauf einer Nachweisreaktion kennen zu lernen.
- **Blindprobe:** Fällt eine **Nachweisreaktion positiv** aus, wiederholt man die **gleiche Probereaktion ohne Ursubstanz**.  
Soll auf das nachzuweisende Ion negativ ausfallen!  
⇒ Ausschluss verunreinigter Reagenzien
- **Gegenprobe:** Fällt eine **Nachweisreaktion negativ** aus, zur Kontrolle wiederholt man die **gleiche Probereaktion mit Zugabe des nachzuweisenden Ions**.  
⇒ Überprüfung der zuvor eingestellten Reaktionsparameter (pH-Wert, Temperatur, Konzentrationen...)
- **Vollständigkeit einer Fällung** wird überprüft durch Zusatz von Fällungsmittel zum klaren Filtrat oder Zentrifugat.

## Vorbereitung einer Analyse



### Theoretische Vorbereitung:

- die Chemie zu verstehen („Warum mach ich das?“, „Was bedeutet hier eine grüne Färbung?“ usw.)
- die beim Experiment auftretende Gefahren zu vermeiden und entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten (**H- und P-Sätze kennen und verstehen**).

**Fehlende Kenntnisse aufgrund mangelhafter theoretischer Vorbereitung führen zum Ausschluss vom Praktikum (Sicherheit!)**

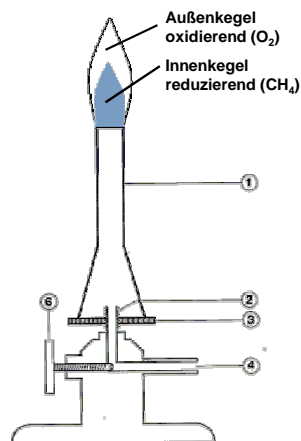
„Optische“ Analyse (charakteristische Farben oder Kristallformen?)

### Mörsern der Substanzmischung

### Lösen der Probe

- 1) Wasser
- 2) Erwärmen
- 3) verdünnte Säuren
- 4) konzentrierte Säuren ( $\text{HNO}_3$ )

## Der Teclubrenner



### Flammentypen:

- **Gelb-leuchtende Flamme**  
Luftzufuhr ) geschlossen  
Gaszufuhr < geöffnet  
• gelb leuchtend, leicht rußend
- **entleuchtete Flamme**  
Luftzufuhr halb geschlossen  
Gaszufuhr geöffnet,  
• mittelheiß (ca. 1000 °C)
- **Kegelflamme**  
Luftzufuhr und Gaszufuhr geöffnet  
• hellblauer Innenkegel über dem Brennerrohr "kalt" (ca. 500 °C)  
• Außenkegel fast farblos, sehr heiß (ca. 1500 °C)



## Erhitzen von Substanzen



(Richtige Verwendung eines Bunsen- bzw. Teclubrenners):

▪ **Nur unbeschädigte Gefäße verwenden!**

▪ **Erhitzen im Reagenzglas:**

- Verwendung einer Reagenzglasklammer
- Höchstens bis zur Hälfte füllen
- Schütteln verhindert Siedeverzug
- Reagenzglasöffnung **nicht auf Personen richten!**



▪ **Erhitzen im Becherglas:**

- Verwendung des Vierfußes mit Ceranplatte
- Glasstab verhindert Siedeverzug!
- Brenner nur so anbringen, dass er **möglichst schnell entfernt** bzw. die Gaszufuhr rasch unterbrochen werden kann!



## Umgang mit Zentrifugen



Abtrennung einer festen (Niederschlag) von einer flüssigen Phase (Lösung, Mutterlauge) mittels Filtration:

**Zentrifugieren** als Ersatz für oft langwieriges Filtrieren!

Es dürfen **ausschließlich Zentrifugengläser** verwendet werden:



- dickwandig, daher nur im Wasserbad erhitzen
- konisch: besser bei kleinen Niederschlagsmengen
- **immer zwei gleiche Gläser gegenüber** in die Zentrifuge einsetzen
- zweites Glas mit Wasser **bis zur gleichen Höhe** füllen

Abtrennen der überstehenden, klaren Lösung (Zentrifugat) erfolgt am besten durch Absaugen mit einer Tropfpipette.

Niederschlag auswaschen, nochmals zentrifugieren...

## Weitere Arbeitstechniken



### Digerieren:

Ein gemischte Feststoff wird unter Einwirkung eines Lösemittels (z.B. Wasser,  $HNO_3$ ,...) einige Zeit erwärmt, um bestimmte Stoffe herauszulösen.

Das gesamte Feststoff wird nicht vollständig gelöst.

Nur bestimmte (oft schwachlösliche) Substanzen werden herausgelöst.

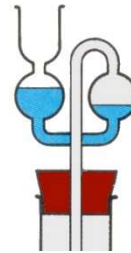
Die digerierte Mischung soll **heiß** zentrifugiert/filtriert werden.

Oft soll diese Digerieren wiederholt werden, eine schwachlösliche Substanz vollständig zu lösen.

### Gärröhrchen:

zum nachweisen von Gase, die nach Erhitzung sowie Zersetzung einer Probe entstehen.

Das Gas wird durch einer Reagenzlösung im Garröhrchen geleitet...



## Analyse 1a: Anionen

$SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  und  $S^{2-}$



## Anionenanalyse - Vorproben

Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt sauer  
 Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt starksaure, aber auch oxidierend  
 Diese Vorproben **im Abzug** durchführen!

### Verhalten gegenüber verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(g)} \uparrow$

### Verhalten gegenüber konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- $2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HCl} \uparrow$  (farblose saure Dämpfe)
- $2 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 \uparrow + \text{SO}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$  (rotbraune Dämpfe)
- $2 \text{I}^- + 8 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$  (violette Dämpfe)
- $2 \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$   
 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 \uparrow + \frac{1}{2} \text{O}_2$  (braune Dämpfe)

## Carbonat-Nachweis als $\text{BaCO}_3$

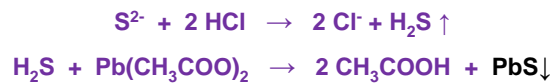
- Etwa 10 mg (Mikrospatelspitze) der Ursubstanz in ein kleines Reagenzglas geben, und mit ca. 10 Tropfen verd.  $\text{HCl}$  versetzen.
- Sofort ein mit frisch bereiteter, klarer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gefülltes Gärröhrchen aufsetzen.
- Das Reagenzglas dann im Wasserbad erwärmen. Das gebildete  $\text{CO}_2$  wird in das Gärröhrchen übergetrieben.
- Die Bildung einer weißen Trübung innerhalb von 5 Minuten zeigt  $\text{CO}_2$  an.



Beim Erwärmen soll keine Säure ins Gärröhrchen übergetrieben werden!

## Sulfid-Nachweis als PbS

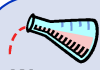
- Ein mit frisch bereiteter, klarer  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ -Lösung getränktes Filterpapier in eines Gärröhrchen einlegen.
- ca. 10 mg (Mikrospatelspitze) der Ursubstanz in ein kleines Reagenzglas geben, und mit ca. 1 ml verdünnter HCl versetzen.
- Sofort merkt man das Geruch von  $\text{H}_2\text{S}$  (faulen Eier)!
- Gleich nach dem Zutropfen der HCl, das Gärröhrchen aufsetzen.
- Das Reagenzglas dann im Wasserbad erwärmen. Das gebildete  $\text{H}_2\text{S}$  wird in das Gärröhrchen übergetrieben.
- Die Bildung von schwarzem PbS zeigt  $\text{H}_2\text{S}$  an.



**$\text{H}_2\text{S}$  ist giftig, und stinkt!  
Nachweis im Abzug durchführen!**

## Sodauszug

für Anionen, deren Nachweise durch Metallkationen gestört werden  
(z. B. durch Bildung schwerlöslicher Substanzen:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ )



1 Spatelspitze (ca. 0,1g) Analysesubstanz werden mit der dreifachen Menge an wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 10 - 20 ml Wasser aufgeschlämmt und ca. 15 Minuten zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten der Lösung, zentrifugiert man eventuelle schwerlösliche Bestandteile (z.B. Schwermetallcarbonate) ab.

Das Zentrifugat wird mit der für den folgenden Nachweis entsprechenden Säure angesäuert (Kontrolle mit pH-Papier).



**Alkalische Lösungen neigen besonders leicht zu Siedeverzügen  
⇒ Glasstab in Lösung tauchen und rühren**



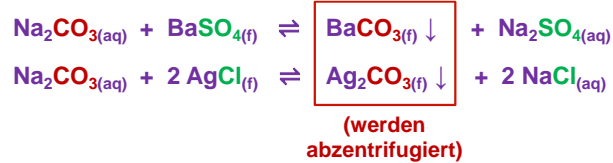
**Die Lösung schäumt beim Ansäuern stark ( $\text{CO}_2 \uparrow$ )  
⇒ Vorsicht: zuerst mit verd., dann mit konz. Säure versetzen.**

## Sodauszug

Wie funktioniert dieser Sodauszug?

Durch den großen Überschuss an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden auch schwerlöslichen Verbindungen soweit gelöst, dass die entsprechenden Anionen freigesetzt und nachgewiesen werden können:

z.B.



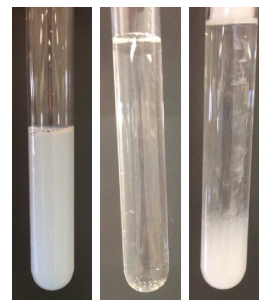
Prinzip von Le Châtelier :

„Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang (z.B. Konzentration) aus, reagiert es so, dass die Wirkung des Zwanges minimal wird.“

Hier ist Zugabe von Carbonat der Zwang...

## Chlorid-Nachweis als $\text{AgCl}$

- 1-2 ml des Sodauszugs zunächst mit einigen Tropfen verd.  $\text{HNO}_3$ , dann mit einigen Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  ansäuern.
- Nach Zugabe von einigen Tropfen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zeigt ein weißer, „käsiger“ Niederschlag auf  $\text{Cl}^-$ .
- Der Niederschlag kann durch Behandeln mit  $\text{NH}_3$ -Lösung wieder gelöst werden...
- ...und durch anschließendes Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  wieder ausgefällt werden.

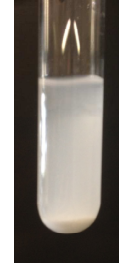


$\text{S}^{2-}$  positiv? Angesäuerte Lösung im Abzug zunächst kochen lassen,  $\text{H}_2\text{S}$  zu entfernen:  $\text{Ag}_2\text{S}$  bildet einen schwarzen Niederschlag...

Ammoniakalische Silber-Abfälle müssen stets angesäuert werden, da sich sonst explosives „Knallsilber“ ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) bilden kann!

## Sulfat-Nachweis als BaSO<sub>4</sub>

- 1-2 ml des Sodauszugs mit verd. HCl neutralisieren.
- Dann tropfenweise konz. HCl hinzugeben, bis der pH-Wert der Lösung ca. 1–2 beträgt.
- Nach Zugabe von einigen Tropfen frisch bereiteter 0.5 mol/L BaCl<sub>2</sub>-Lösung bildet sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag von BaSO<sub>4</sub>.
- Der Niederschlag löst sich nicht bei Zusatz von Säuren.



In zu konzentrierten Lösungen können Konzentrationsniederschläge auftreten.

Daher sollte man die BaCl<sub>2</sub>-Lösung nur tropfenweise zugeben und die Lösung nicht mit konz. HCl ansäuern.

Konzentrationsniederschläge lösen sich beim Verdünnen der Lösung.

## Nitrat-Nachweis mit FeSO<sub>4</sub> (Ringprobe)

- 1-2 ml des Sodauszugs im Reagenzglas mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern.
- ca. 1 ml einer kalt gesättigten, mit 1 Tropfen verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerten, FeSO<sub>4</sub>-Lösung dazugeben.
- Diese Mischung vorsichtig mit 1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterschichten: Die Säure an der Innenwand des schräg gehaltenen Reagenzglases herunter fließen lassen.
- An der Phasengrenze der beiden Flüssigkeitsschichten bildet sich ein brauner Ring.



Mögliche Störungen durch Oxidation von Br<sup>-</sup> bzw. I<sup>-</sup> (vorher mit kalter gesättigter Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung fällen – nicht mit AgNO<sub>3</sub>!).



## Phosphat-Nachweis als $Zr_3(PO_4)_4$

- 1-2 ml des Sodauszugs mit verd. HCl neutralisieren.
- Dann tropfenweise konz. HCl hinzugeben, bis der pH-Wert der Lösung ca. 1–2 beträgt.
- Nach Zugabe von einigen Tropfen einer  $ZrOCl_2$ -Lösung bildet sich ein weißer, flockiger Niederschlag von  $Zr_3(PO_4)_4$ .



In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst beim Erhitzen.

## Analyse 1b:

Lösliche Gruppe:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$   
Ammoniumcarbonat-Gruppe:  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$

### Vorproben:

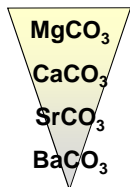
- $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  bilden schwerlösliche Carbonate,  $MCO_3$ ;  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Mg^{2+}$  jedoch nicht.
- $Ba^{2+}$  bildet schwerlösliches, gelbes Chromat,  $BaCrO_4$ ;  $Sr^{2+}$  und  $Ca^{2+}$  jedoch nicht (in neutraler oder leicht saurer Umgebung)

# Löslichkeit der Erdalkalimetall-Salze



Bilanz zwischen:

- Gitterenergie  $U$ : bei der „Auflösung“ **aufzubringende Energie**
- Hydratationsenthalpie ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ) der Ionen (**freigesetzte Energie**)



**Mg → Ba:**  
Löslichkeit  
nimmt ab

$$U \propto 1/\{r_M + r_{\text{CO}_3}\}$$

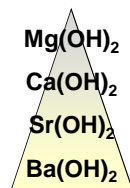
$$r_M \ll r_{\text{CO}_3} \Rightarrow \text{Gitterenergien ändern sich nur wenig.}$$

$$r_M \ll r_{\text{CO}_3} \Rightarrow \Delta H_{\text{hyd}}(\text{M}^{2+}) \gg \Delta H_{\text{hyd}}(\text{CO}_3^{2-})$$

$\Rightarrow$  Löslichkeit abhängig von  $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{M}^{2+})$ :

- $\text{MgCO}_3$  ist löslich
- $\text{BaCO}_3$  ist unlöslich

...gilt auch für  $\text{MSO}_4, \text{MCrO}_4$



**Mg → Ba:**  
Löslichkeit  
nimmt zu

$$U \propto 1/\{r_M + r_{\text{OH}}\}$$

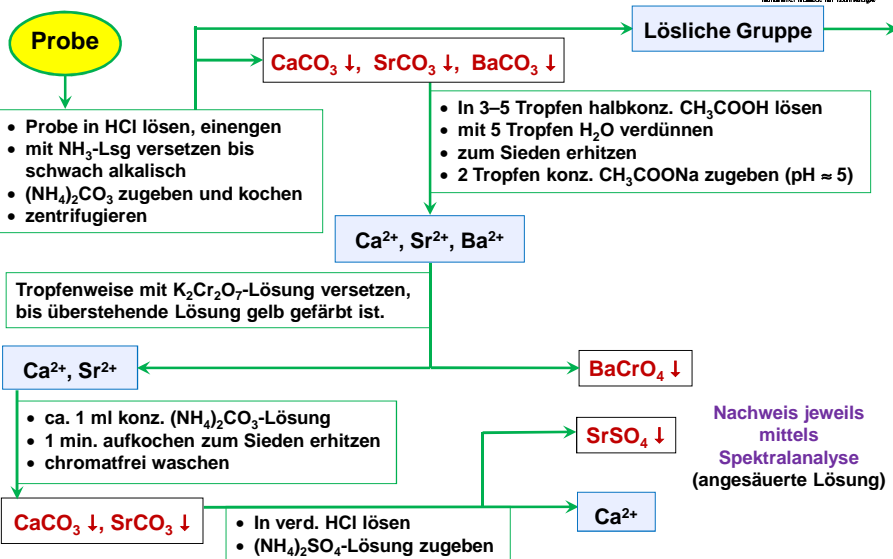
$$r_M \gg r_{\text{OH}} \Rightarrow U \text{ hängt von der Kationradius ab}$$

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{M}^{2+}) \ll \Delta H_{\text{hyd}}(\text{OH}^-) \Rightarrow \Delta H_{\text{hyd}}[\text{M(OH)}_2] \text{ ändern sich wenig}$$

$\Rightarrow$  Löslichkeit abhängig von Radius der Kationen:

- $\text{Mg(OH)}_2$  ist nur schwerlöslich
- $\text{Ba(OH)}_2$  ist (relativ) gut löslich

# Trennungsgang der Ammoniumcarbonat-Gruppe

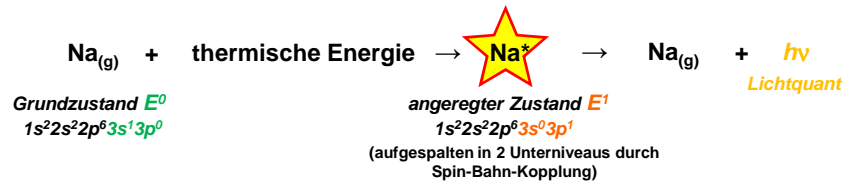


## Lösliche Gruppe: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>



Chemische Nachweise für Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> sind generell weder empfindlich noch selektiv.

Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> (aber auch Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) werden *spektroanalytisch* nachgewiesen:



$$\Delta E = (E^1 - E^0) = h\nu; \quad \lambda = c/\nu = 589,0 \text{ sowie } 589,6 \text{ nm für Na}$$

(Dublett wird im Spektroskop nicht aufgelöst)

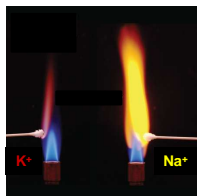
Für K: **zwei rote Linien** ( $\lambda = 692, 767 \text{ nm}$ ) sowie **eine tiefblaue** ( $\lambda = 404 \text{ nm}$ )

## Lösliche Gruppe: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>



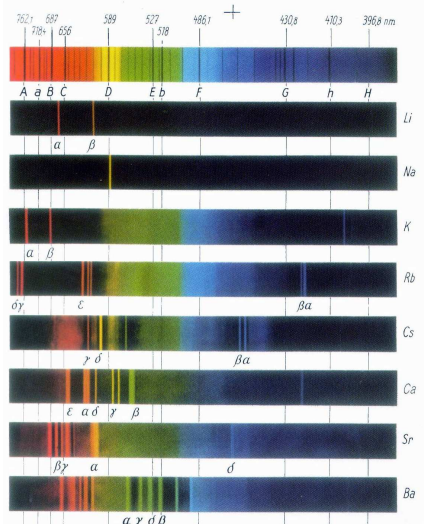
### Spektralanalyse:

- 3 Tropfen einer Probe-Lösung wird mit 2 Tropfen HCl angesäuert, oder 2-3 mg einer festen Probe wird mit 2 Tropfen HCl gefeuchtet.
- Ein **sauberes, ausgeglühtes** Magnesiastäbchen oder Pt-Draht wird in der Probe getaucht, und in die heiße Zone der Bunsen-Flamme gebracht:



- Der Spalt des Spektroskops soll nah an dieser Zone der Flamme (**aber nicht zu nah!**) sein.
- Im Spektroskop erscheint die Linienspektrum des Ions (bzw. der Ionen).
- Bitte den Brenner nicht mit Probe-Substanz verunreinigen!**

## Spektrallinien im Spektroskop



### Bitte beachten Sie:

- Die **gelbe Na-Linie** bei 589 nm ist **sehr stark**.
- Die **zwei rote K-Linien** sind **schwach**; könnten von der **Na-Linie** verdeckt werden. Der **Cobalt-Filter** hilft!
- Sehr kleine Verunreinigungen von  $\text{Na}^+$  (gibt's überall!) könnten eine starke Na-Linie verursachen.
- Man soll vorher prüfen ob die Pt-Draht bzw. Magnesiastäbchen total frei von  $\text{Na}^+$  ist. Man muss so lange ausglühen, bis keine gelbe Farbe mehr gibt.
- Auch andere Metallionen (z.B.  $\text{Cu}^{2+}$ : **fahlgrün**, **blau**) können Spektrallinien zeigen.

## Lösliche Gruppe: Ammonium $\text{NH}_4^+$



Trotz dessen hohe Löslichkeit wird ein Teil des gebildetes  $\text{NH}_3$  als Gas freigesetzt...

- 5-10 mg gemörsete Probe mit 5 Tropfen NaOH-Lösung in einem kleinen Reagenzglas
- Anwesenheit von  $\text{NH}_4$ -Salzen wird nachgewiesen von  $\text{NH}_3$  (Geruch!).
- Angefeuchtetes Universalindikatorpapier wird durch  $\text{NH}_3$  blau gefärbt (Vorsicht vor NaOH-Spritzen!)
- Neben einem, an einem Glasstab hängend, Tropfen konz. HCl bildet  $\text{NH}_3$ -Gas einen weißen „Nebel“ von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



## Lösliche Gruppe: Mg<sup>2+</sup>



Zur Fällung von CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> wird (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> benutzt.

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (pK<sub>B</sub> = 3,68) ist eine stärkere Base als NH<sub>3</sub> (pK<sub>B</sub> = 4,74),  
damit liegt das Gleichgewicht in wässriger Lösung weitgehend rechts:

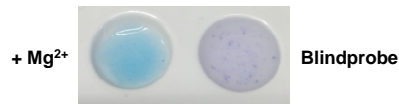


Die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration reicht, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> bzw. BaCO<sub>3</sub> auszufällen,  
aber ist zu gering, um MgCO<sub>3</sub> auszufällen.

Das Erdalkali-Ion Mg<sup>2+</sup> gehört daher zur „löslichen Gruppe“.

### Nachweis mit *p*-Nitrobenzolz- $\alpha$ -naphthol („Magneson“)

- Einige Tropfen der (stark alkalischen) Probelösung werden auf einer Tüpfelplatte mit 2 Tropfen Magneson-Lösung versetzt.
- Mit Mg<sup>2+</sup> bildet sich eine **Blaufärbung** oder ein **blauer Niederschlag**



Andere Kationen stören.  
Blindprobe wichtig!

## Ammoniumcarbonat-Gruppe: Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>



Nachweis von Barium:



Wegen dieses *Chromat-Dichromat-Gleichgewichts*  
ist BaCrO<sub>4</sub> (nur) in *starken Säuren* löslich.

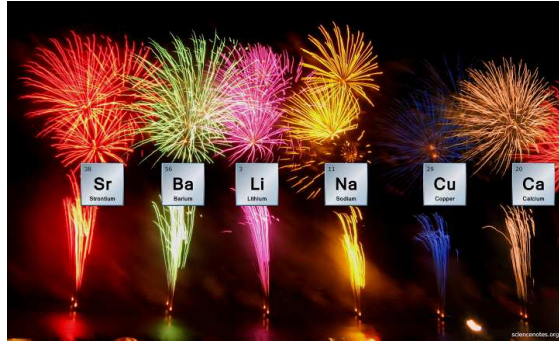


### Spektroanalytische Nachweise:

Ca<sup>2+</sup>  $\lambda = 423 \text{ nm}$  (schwach tiefblau)      Sr<sup>2+</sup>  $\lambda = 461 \text{ nm}$  (schwach blau)  
 $\lambda = 553 \text{ nm}$  (grün)                               $\lambda = 610 \text{ nm}$  (orange)  
 $\lambda = 612, 640 \text{ nm}$  (orange)                       $\lambda = 675 \text{ nm}$  (rot)

Ba<sup>2+</sup>  $\lambda = 510\text{-}550 \text{ nm}$  (bis 4x grün) - Vorsicht Cu<sup>2+</sup>!  
 $\lambda = \text{ca. } 615 \text{ nm}$  (orange)

**Erste Analyse(n) erledigt!**



**Aber Chemiker sollen immer über Chemie nachdenken...**