



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

### Analyse 2: *Urotropin- und Ammoniumsulfidgruppen*

Dr. Christopher Anson

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE



www.kit.edu

## Redox-Reaktionen



Wie kann ich die Gleichung einer Redox-Reaktion  
*richtig* ausgleichen und vervollständigen?

Mit Hilfe der **Oxidationszahlen** kann man die Abgabe und Zunahme von  
Elektronen im Auge behalten

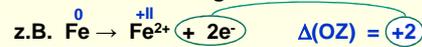
### Oxidationszahlen (Oxidationsstufen)

- Ein Atom im elementaren Zustand hat OZ = 0.
- OZ eines einatomigen Ions = Ladung des Ions: OZ(Mn<sup>3+</sup>) = +III; OZ(Cl<sup>-</sup>) = -I
- Σ(OZ) aller Atome eines neutralen Moleküls = 0.
- Für ein polyatomiges Ion ist Σ(OZ der Atome) gleich die Gesamtladung  
z.B. Sulfat: (S<sup>VI</sup>O<sup>-II</sup>)<sub>4</sub><sup>2-</sup>: VI + (-II · 4) = -2
- Fluor in allen Verbindungen hat OZ = -I
- Sauerstoff hat in fast allen Verbindungen OZ = -II (Ausnahme: -I in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Wasserstoff hat in fast allen Verbindungen OZ = +I

## Redox-Reaktionen



**Oxidation:** Elektronenabgabe → **Zunahme der OZ**



**Reduktion:** Elektronenaufnahme → **Abnahme der OZ**

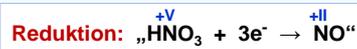
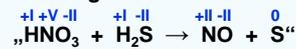


Wird in einer Reaktion ein Atom **oxidiert**, muss ein anderes **reduziert** werden.  
**Reduktion** und **Oxidation** können *nicht getrennt voneinander* ablaufen: „**Redox**“.

Aber wir dürfen die **Reaktionsgleichung** in zwei **Teilgleichungen** trennen...

z.B.  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert mit konz.  $\text{HNO}_3$  unter Bildung von  $\text{NO}$  und elementarem  $\text{S}$ .

Ermittlung der OZ zeigt was **oxidiert** und **reduziert** wird:



Jetzt sollen diese Teilgleichungen **ausgeglichen** werden...

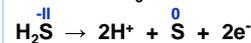
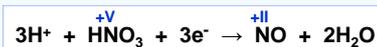
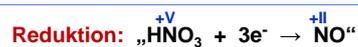
3

30.08.2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Redox-Reaktionen



- Die „überschüssige“ O-Atome gelten als „ $\text{O}^{2-}$ “, und (in saurer Lösung) werden durch  $\text{H}^+$  als  $\text{H}_2\text{O}$  „abgewischt“.
- (In alkalischer Lösung:  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{OH}^-$ )
- Die H-Atome werden als  $\text{H}^+$  „freigesetzt“ (alkalisch:  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )

### Vorsicht...

- Prüfen der Stoffbilanz: auf beiden Seiten einer Gleichung muß die **gleichen Anzahl von Atomen eines Elements** vorhanden sein.
- Prüfen der Ladungsbilanz: auf beiden Seiten einer Gleichung muß die **Summe der Ladungen (inkl.  $e^-$ )** übereinstimmen.

Damit **Elektronenabnahme und -zunahme übereinstimmen** (d.h. gleiche Anzahl der Elektronen auf beiden Seiten der Gesamtgleichung), werden die Teilgleichungen durch entsprechende Koeffizienten multipliziert...

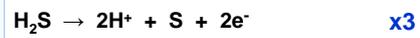
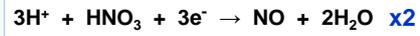
4

30.08.2016

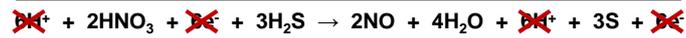
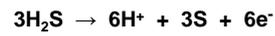
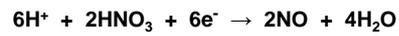
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

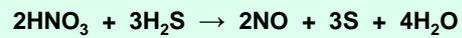
## Redox-Reaktionen



und  
zusammenzählen...



Zuletzt die Elektronen usw. aufheben.



Fertig: ausgeglichen und vollständig!  
Aber eine letzte Prüfung der Stoff- sowie Ladungsbilanz  
ist immer empfehlenswert!

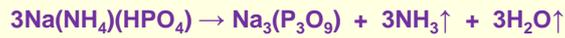


Urotropingruppe:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  
und  
Ammoniumsulfidgruppe:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$

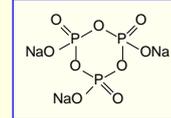
## Vorproben: Phosphorsalzperle



- Die Spitze eines Magnesiastäbchens (oder Pt-Drahts) zum Glühen erhitzen, und heiß in „Phosphorsalz“,  $\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_4)$ , tauchen.
- Das haften gebliebene Salz in der Flamme schmelzen lassen, bis sich keine Gas-Blasen mehr entwickeln.



→ eine „Schmelzperle“



- Die erkaltete, mit Wasser befeuchtete Perle in die Probe tauchen.
- Perle und Probe (zunächst nur wenig!) in der Oxidations- oder Reduktionszone der Flamme zusammenschmelzen:



Abhängig von der Flammenzone können die Oxidationsstufen der Metalle variieren, was zu unterschiedlichen Perlenfärbungen führt...

7

30/08/2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Vorproben: Phosphorsalzperle



Außenkegel  
oxidierend ( $\text{O}_2$ )

Innenkegel  
reduzierend ( $\text{CH}_4$ )

**Reduktionsperle:** an der Grenze zwischen den Flammenzonen arbeiten.

Die Perle im Innenkegel kühlen lassen, und dann schnell heraus!

Bei manchen Kationen ändert sich die Farbe auch beim abkühlen...

### Farben der Phosphorsalzperlen:

	Oxidationsflamme	Reduktionsflamme
Cr	Grün	Grün
Mn	Violett	Farblos
Fe	Gelb (heiß) ↓ Farblos bis orange (kalt)	Fahlgrün
Co	Blau	Blau
Ni	Gelb (heiß) ↓ Braun (kalt)	Grau
Cu	Grün-gelb (heiß) ↓ Blau (kalt)	Farblos (heiß) ↓ Rotbraun (kalt)
Cu+Sn	Rot	Grau
Zn	Grau	Grau

8

30/08/2016

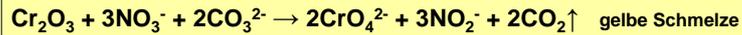
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Vorproben: Oxidationsschmelze (Cr, Mn)



- Die gemörserte Ursubstanz mit der zwei- bis dreifachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) auf einer Magnesiumrinne vorsichtig aufschmelzen.
- Danach abkühlen lassen.



9

30/08/2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Fe-Nachweis als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$



- Fe-Probe mit HCl schwach ansäuern.
- 1 Tropfen dieser Lösung auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tropfen einer 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung versetzen.
- Eine **blutrote Farbe zeigt  $\text{Fe}^{3+}$  an.**
- Bei Extraktion des gebildeten  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  in Ether erhöht sich die Empfindlichkeit.



## $\text{CrO}_4^{2-}$ -Nachweis als $\text{BaCrO}_4$

- Eine schwach angesäuerte gelbe Chromat-Lösung tropfenweise mit einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzen.
- Ein **gelber Niederschlag** von  $\text{BaCrO}_4$  zeigt  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  an.



10

30/08/2016

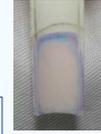
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Al-Nachweis als Thénards Blau



- Der gewaschene und getrocknete  $\text{Al(OH)}_3$ -Niederschlag auf einer Magnesiumrinne mit 1 Tropfen einer *sehr verdünnten*  $\text{Co(NO}_3)_2$ -Lösung (*höchstens* 0.1%-ig!) versetzen.
- In der oxidierenden Zone der Brennerflamme *glühen*.
- Die beiden entstehenden Oxide reagieren unter Bildung des blauen  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ : " $\text{CoO}$ " +  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$  **Thénards Blau**



- Ist die  $\text{Co(NO}_3)_2$ -Lösung *zu konzentriert*, entsteht schwarzes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , welches das *Thénards Blau* überdeckt. Die im Labor ausstehende Lösung ist *viel zu konzentriert!*
- $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  geben ähnliche Reaktionen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$  *Blindprobe!*

## Zn-Nachweis als Rinmanns Grün

- $\text{ZnS}$  oder  $\text{ZnCO}_3$  auf einer Magnesiumrinne durch Glühen in  $\text{ZnO}$  überführen.
- Mit 1 Tropfen einer *sehr verdünnten*  $\text{Co(NO}_3)_2$ -Lösung versetzen.
- In der oxidierenden Zone der Brennerflamme *glühen*.
- Bildung des **grünen Mischoxids**  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  **Rinmanns Grün**



11 30/08/2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## $\text{Co}^{2+}$ -Nachweis als $[\text{Co(SCN)}_4]^{2-}$



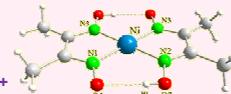
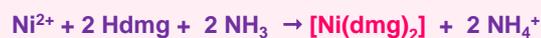
- 1 mL einer essigsäuren Lösung mit 1 mL einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in Aceton versetzen.
- Eine **blaue Färbung** zeigt  $\text{Co}^{2+}$  an:  
$$\text{Co}^{2+} + 4 \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow [\text{Co(SCN)}_4]^{2-} + 4 \text{NH}_4^+$$
- Die blaue Farbe wird in eine Amylalkohol-Schicht extrahiert:
- $\text{Ni}^{2+}$  stört nicht.** Evtl.  $\text{Fe}^{3+}$  stört ( $\rightarrow \text{Fe(SCN)}_3$ ).



## $\text{Ni}^{2+}$ -Nachweis als $[\text{Ni(dmg)}_2]$ (= $[\text{Ni(dado)}_2]$ )



- Eine essigsäure Lösung mit verd.  $\text{NH}_3$  leicht alkalisch machen.
- 1 ml dieser Lösung mit einigen Tropfen einer gesättigten Dimethylglyoxim-Lösung in Ethanol versetzen.
- Die Bildung eines **rosa-roten Niederschlags** des Chelatkomplexes  $[\text{Ni(dmg)}_2]$  zeigt  $\text{Ni}^{2+}$  an:
- $\text{Co}^{2+}$  stört nicht.**



12 30/08/2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

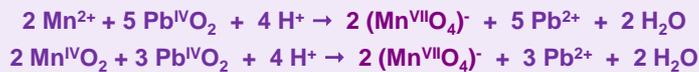
Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Mn-Nachweis als $(\text{MnO}_4)^-$



Mangan in niedrigen Oxidationstufen ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2$ ) wird zu Permanganat  $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$  oxidiert.

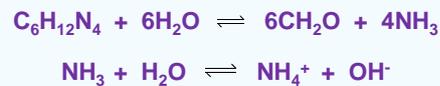
- 1 mL Probelösung (bzw.  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ -Suspension) mit 1-2 ml konz.  $\text{HNO}_3$  und einer Spatelspitze **Mn-freiem**  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2$  versetzen.
- Einige Minuten kochen, danach verdünnen und zentrifugieren.
- **Intensive violette Färbung** des Zentrifugats zeigt Permanganat-Ionen an:
- **Blindprobe wichtig!**



## Urotropin (Hexamethylentetramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )



Zerfällt durch **Hydrolyse** beim Erhitzen im Wasser:



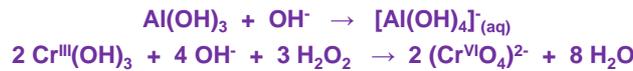
### Vorteile:

- Fällung aus **homogener Lösung** (gleichmäßiger pH-Wert überall in der Lösung)
- **Langsame** Steigerung des pH-Werts bis pH = 5-6:  
→ **mikrokristalline Niederschläge** der Metallhydroxide
- Reduzierende Wirkung des  $\text{CH}_2\text{O}$  **verhindert Oxidation** von  $\text{Mn}^{2+}$ .
- Mit **Acetat** als Base: Bildung von lösliches  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{O})(\text{Ac})_6(\text{OH}_2)_3]^+$ .  
→ **HAc/Ac-Pufferlösung ungeeignet.**

## Alkalischer Sturz



- Hydroxid-Niederschläge  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3\}$  in wenig verd. HCl lösen.
- Die saure Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung abstumpfen.
- Eine frische Lösung aus 3 KOH-Plätzchen (ca. 0,6 g) und 5-10 Tropfen 30 %- $\text{H}_2\text{O}_2$  in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  herstellen.
- Die abgestumpfte Lösung unter leichtem Erwärmen und Umrühren in die KOH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gießen („Alkalischer Sturz“).
- Anschließend den pH-Wert überprüfen (soll **stark alkalisch** sein!).



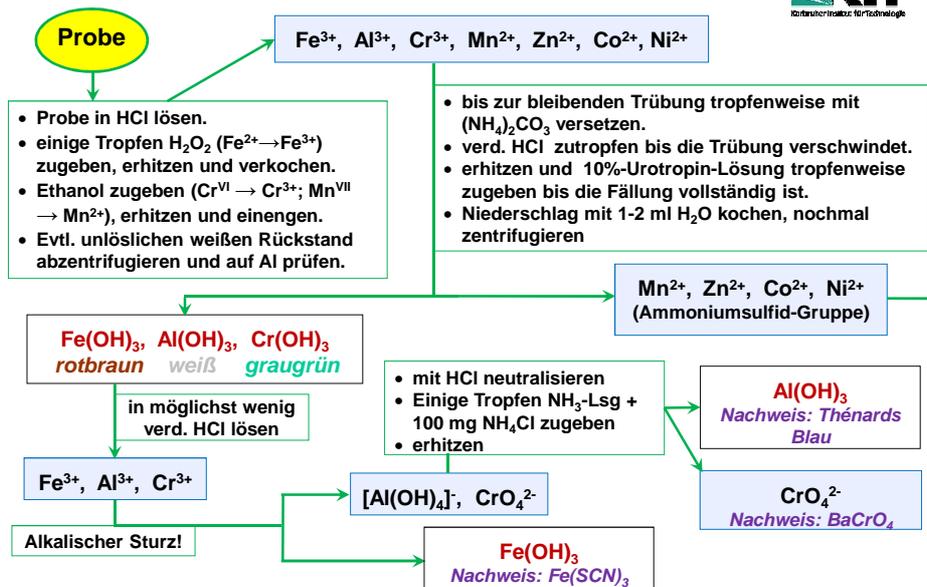
- Der **braune Niederschlag**  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{MnO}(\text{OH})_2\}$  abzentrifugieren, mit Wasser gut waschen, und aufbewahren.
- $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  und  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  (**löslich**) bleiben im Zentrifugat.
- Das Zentrifugat wird gekocht, um  **$\text{H}_2\text{O}_2$ -Reste zu zerstören**.

15 30/08/2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

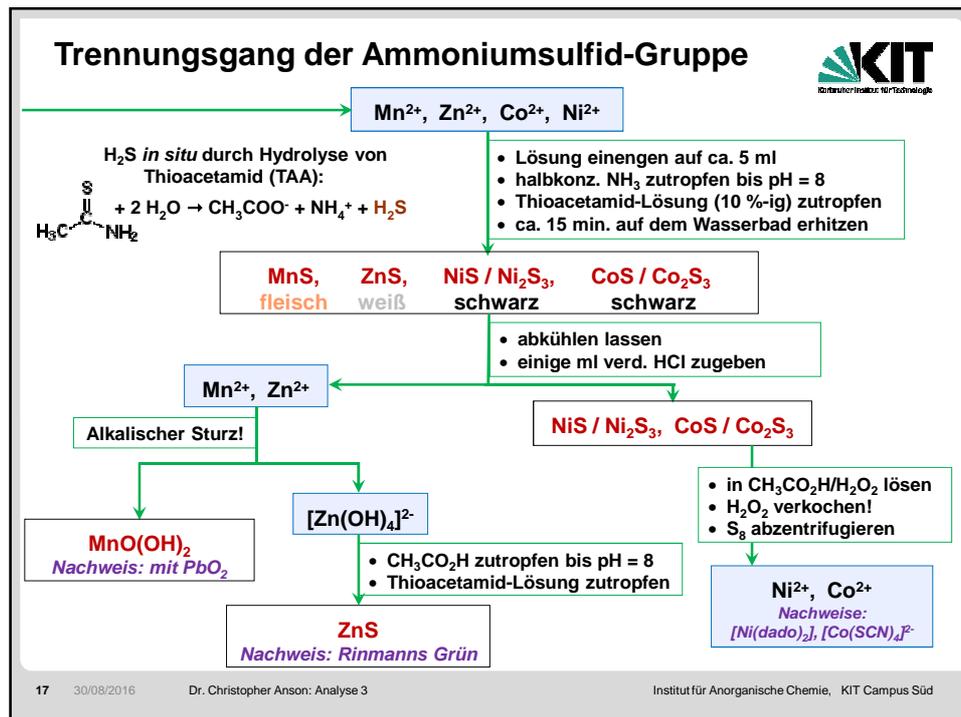
## Trennungsgang der Urotropin-Gruppe



16 30/08/2016

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd


17 30/08/2016
Dr. Christopher Anson: Analyse 3
Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd