

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

Analyse 3:  
*Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppen*

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)

Salzsäuregruppe:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$   
und  
Schwefelwasserstoffgruppe:  $(\text{Pb}^{2+})$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$

## Darstellung von H<sub>2</sub>S



- Industriell: Direktsynthese (600 °C)  $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
- Im Labor: Zersetzung von Metallsulfiden  $\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$



**Vorsicht: H<sub>2</sub>S ist sehr giftig (bei < 100 ppm).**

Aber *es stinkt* (nach faulen Eier!), und dieser Geruch ist schon bei viel kleineren Konzentrationen unerträglich!



- *In situ*: Hydrolyse von Thioacetamid (TAA):



Fällung von Metallsulfiden mit Thioacetamid:

- kein lokaler Überschuss an H<sub>2</sub>S, oder Übersättigung der Lösung
  - langsame *in situ* Bildung von H<sub>2</sub>S in der *homogener Lösung*
- **Kompakte, mikrokristalline Niederschläge: gut filtrierbar und mit nur wenigen Verunreinigungen!**

3

18.09.2012

Dr. Christopher Anson: Analyse 4

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

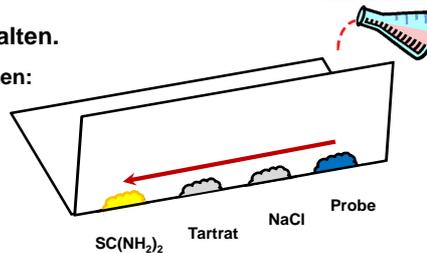
## Vorprobe: „Bismutrutsche“



Aus Filterpapier eine Rinne falten.

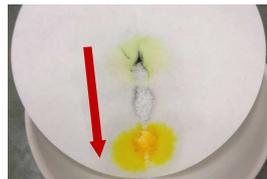
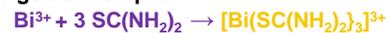
Auf dieser nacheinander von oben nach unten:

- 1) 1x Ursubstanz (bzw. Bismutverbindung)
- 2) 2x NaCl
- 3) 2x Na- oder K-Tartrat
- 4) 2x Thioharnstoff:  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$



- Verd. HNO<sub>3</sub> auf die Ursubstanz tropfen (Pasteurpipette).
- Die HNO<sub>3</sub> soll langsam die Rinne herunterlaufen.
- NaCl → Fällung von Ag<sup>+</sup> und Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> als AgCl bzw. Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- Tartrat → Komplexierung von Sb<sup>3+</sup> und Sn<sup>2+</sup>

Bei Anwesenheit von Bi<sup>3+</sup> bildet sich bei Kontakt mit den Thioharnstoff ein tiefgelber Komplex:



**Blindprobe sehr wichtig!**

Fe<sup>3+</sup> bzw. Al<sup>3+</sup> in der Probe? Man braucht auch NaF „auf dem Weg“ (Komplexierung als [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> bzw. [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) – **aber im Praktikum gilt NaF-Verbot!**

4

18.09.2012

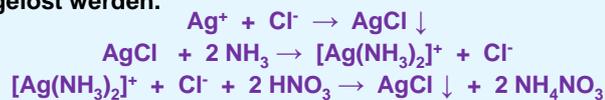
Dr. Christopher Anson: Analyse 4

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Silber-Nachweis als AgCl

Halogenid	Löslichkeitsprodukt [mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> ]	Farbe
AgCl	10 <sup>-10</sup>	weiß
AgBr	10 <sup>-12</sup>	hellgelb
AgI	10 <sup>-16</sup>	gelb

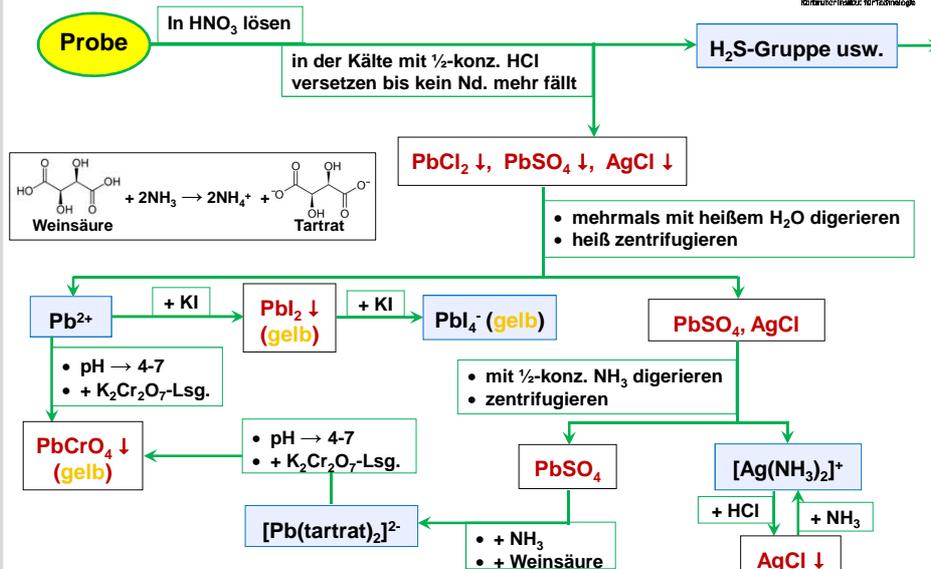
- Zu der salpetersauren Probelösung einige Tropfen halbkonz. HCl geben.
- Bildung einer milchigen Suspension oder eines weißen Niederschlags deutet auf Ag<sup>+</sup> hin.
- Der AgCl-Niederschlag kann mit Ammoniak wieder gelöst werden.



$3 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_3\text{N} + 5 \text{NH}_4^+ + 5 \text{OH}^-$   
 Ammoniakalische Silbersalzlösungen vor dem Aufbewahren oder Entsorgen stets ansäuern!



## Trennungsgang der Salzsäure-Gruppe



## Trennungsgang der Schwefelwasserstoff-Gruppe



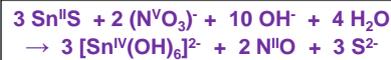
H<sub>2</sub>S-Gruppe usw.

- 2-mal mit 2-3 ml konz. HCl bis fast (!) zur Trockene eindampfen, um Nitrat zu entfernen. **(WICHTIG!)**
- + 5 Tropfen halbkonz. HCl
- + 10-15 ml H<sub>2</sub>O → pH ≈ 1
- tropfenweise 2-5 ml TAA-Lösung (10%-ig) zugeben
- 20 min. auf dem Wasserbad erwärmen
- zentrifugieren

Urotropin-Gruppe usw.

PbS ↓, CuS ↓, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ↓, SnS ↓, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ↓  
 schwarz schwarz braun braungelb orange

- mit ca. 2 ml (1% LiOH, 5% KNO<sub>3</sub>)-Lsg digerieren
- zentrifugieren



PbS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
**(Kupfergruppe)**

[Sn(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Sb<sub>n</sub>O<sub>(4-n)</sub>]<sup>3-</sup>  
**Arsen-Zinn-Gruppe:**

7

18.09.2012

Dr. Christopher Anson: Analyse 4

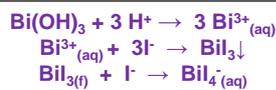
Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Trennungsgang der Kupfer-Gruppe



PbS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

- in konz. HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (Verhältnis 1:2) lösen
- Nach 2-3 Minuten abzentrifugieren



Pb<sup>2+</sup> Cu<sup>2+</sup> Bi<sup>3+</sup>

- Mit 2-3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abrauchen (Porzellanschale) bis „weiße Nebel“ entsteht, um HNO<sub>3</sub> zu entfernen
- erkalten lassen (!)
- + 1-2 ml verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- zentrifugieren

Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>

konz. NH<sub>3</sub> tropfenweise  
**(VORSICHT!)** hinzugeben

PbSO<sub>4</sub> ↓  
 Nachweis: als PbCrO<sub>4</sub>



[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>  
 tiefblau → Nachweis

Bi(OH)<sub>3</sub>

- Mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht ansäuern
- + KI

BiI<sub>3</sub> (schwarz)

BiI<sub>4</sub><sup>-</sup> (gelb)

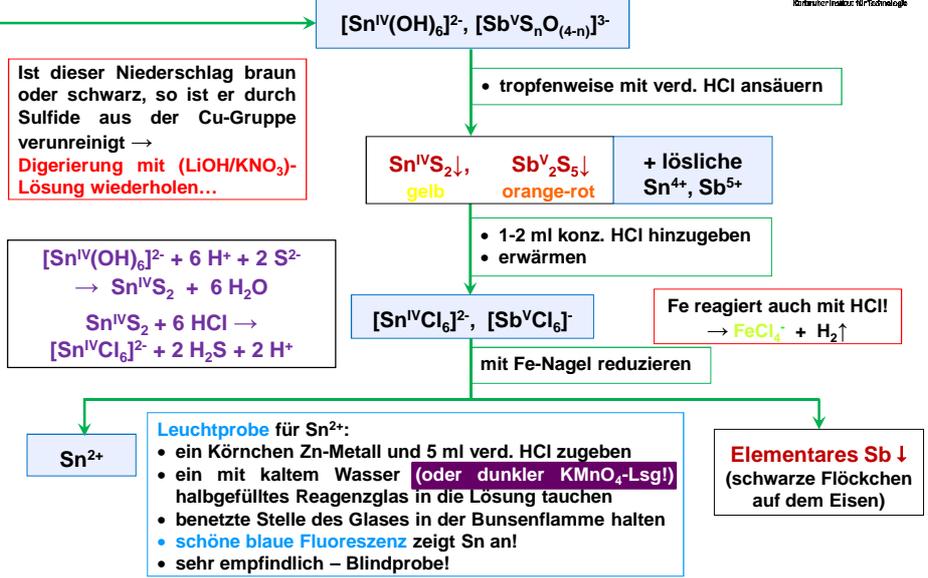
8

18.09.2012

Dr. Christopher Anson: Analyse 4

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

## Trennungsgang der Arsen-Zinn-Gruppe



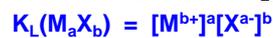
## Fällung von Metallsulfiden mit H<sub>2</sub>S



- Man kann die Kationen der H<sub>2</sub>S-Gruppe schon bei pH = 0-3 mit H<sub>2</sub>S als ihre Metallsulfide (PbS, CuS, SnS usw.) ausfällen.
- Aber die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe (als MnS, ZnS, NiS, CoS) nur bei pH = 5-8.

Warum?

In einer gesättigten wässrigen Lösung eines Salzes M<sub>a</sub>X<sub>b</sub> gilt das **Löslichkeitsprodukt (K<sub>L</sub>)**:



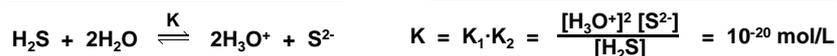
Für ein Metallsulfid MS:  $K_L(MS) = [M^{2+}][S^{2-}]$

Sulfid	K <sub>L</sub> [mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> ]	Sulfid	K <sub>L</sub> [mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> ]
MnS	7 × 10 <sup>-16</sup>	SnS	1 × 10 <sup>-26</sup>
FeS	4 × 10 <sup>-19</sup>	CdS	1 × 10 <sup>-28</sup>
NiS	1 × 10 <sup>-21</sup>	PbS	3 × 10 <sup>-28</sup>
ZnS	1 × 10 <sup>-24</sup>	CuS	8 × 10 <sup>-45</sup>

## Fällung von Metallsulfiden mit H<sub>2</sub>S



Dissoziationsverhalten ("Protolyse") des H<sub>2</sub>S in Wasser:



$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot K}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad [\text{H}_2\text{S}]_{\text{gesättigt}} = 0.1 \text{ mol/L} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-21}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

pH = 0 ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 1): [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-21</sup> mol/L

pH = 3 ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-3</sup>): [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-15</sup> mol/L

pH = 5 ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-5</sup>): [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-11</sup> mol/L

pH = 8 ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-8</sup>): [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-5</sup> mol/L

## Fällung von Metallsulfiden mit H<sub>2</sub>S



Wieder zum *Löslichkeitsprodukt*:  $K_L(\text{MS}) = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]$

Dieses gilt für eine *gesättigte* Lösung.

D.h., in der Anwesenheit eines Überschusses von H<sub>2</sub>S:

$$[\text{M}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{K_L(\text{MS})}{[\text{S}^{2-}]}$$

H<sub>2</sub>S-Gruppe  
(z.B. PbS)

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe  
(z.B. MnS)

$$K_L(\text{PbS}) = 3 \times 10^{-28} \text{ mol/L}$$

$$K_L(\text{MnS}) = 7 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

pH = 0: [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-21</sup> mol/L

[Pb<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 3 × 10<sup>-7</sup> mol/L

[Mn<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 7 × 10<sup>5</sup> mol/L

pH = 3: [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-15</sup> mol/L

[Pb<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 3 × 10<sup>-13</sup> mol/L

[Mn<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 70 mol/L

pH = 5: [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-11</sup> mol/L

[Pb<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 3 × 10<sup>-17</sup> mol/L

[Mn<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 7 × 10<sup>-5</sup> mol/L

pH = 8: [S<sup>2-</sup>] = 10<sup>-5</sup> mol/L

[Pb<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 3 × 10<sup>-23</sup> mol/L

[Mn<sup>2+</sup>]<sub>max</sub> = 7 × 10<sup>-11</sup> mol/L