

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

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

Darstellung von H₂S



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

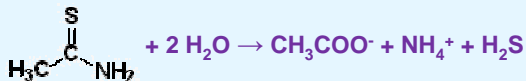


Vorsicht: H₂S ist sehr giftig (bei < 100 ppm).

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 H₂S, oder Übersättigung der Lösung
 - langsame *in situ* Bildung von H₂S 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

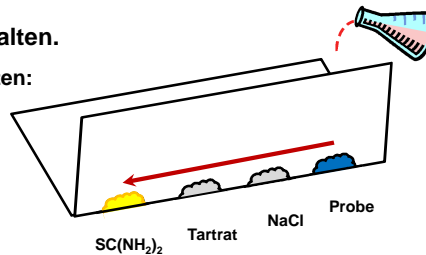
Vorprobe: „Bismutrutsche“



Aus Filterpapier eine Rinne falten.

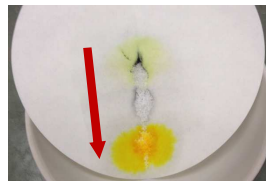
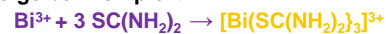
Auf dieser nacheinander von oben nach unten:

- 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. HNO₃ auf die Ursubstanz tropfen (Pasteurpipette).
- Die HNO₃ soll langsam die Rinne herunterlaufen.
- NaCl → Fällung von Ag⁺ und Hg₂²⁺ als AgCl bzw. Hg₂Cl₂
- Tartrat → Komplexbildung von Sb³⁺ und Sn²⁺

Bei Anwesenheit von Bi³⁺ bildet sich bei Kontakt mit den Thioharnstoff ein tiefgelber Komplex:



Blindprobe sehr wichtig!

Fe³⁺ bzw. Al³⁺ in der Probe? Man braucht auch NaF „auf dem Weg“ (Komplexbildung als [FeF₆]³⁻ bzw. [AlF₆]³⁻) – aber im Praktikum gilt NaF-Verbot!

4

18.09.2012

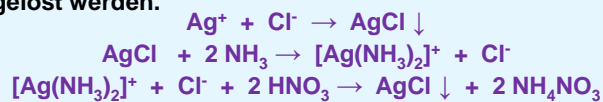
Dr. Christopher Anson: Analyse 4

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Silber-Nachweis als AgCl

Halogenid	Löslichkeitsprodukt [mol ² /L ²]	Farbe
AgCl	10 ⁻¹⁰	weiß
AgBr	10 ⁻¹²	hellgelb
AgI	10 ⁻¹⁶	gelb

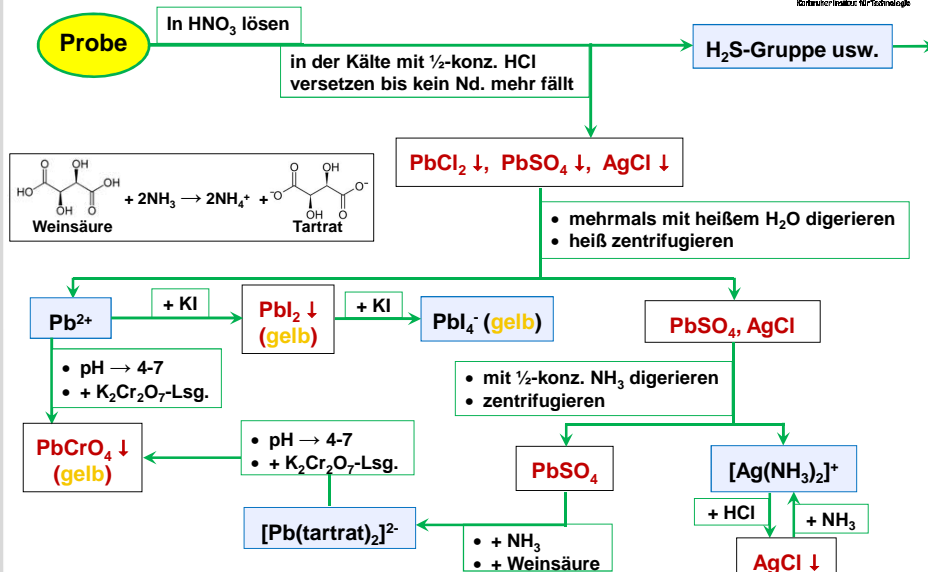
- Zu der salpetersauren Probelösung einige Tropfen halbkonz. HCl geben.
- Bildung einer milchigen Suspension oder eines weißen Niederschlags deutet auf Ag⁺ hin.
- Der AgCl-Niederschlag kann mit Ammoniak wieder gelöst werden.



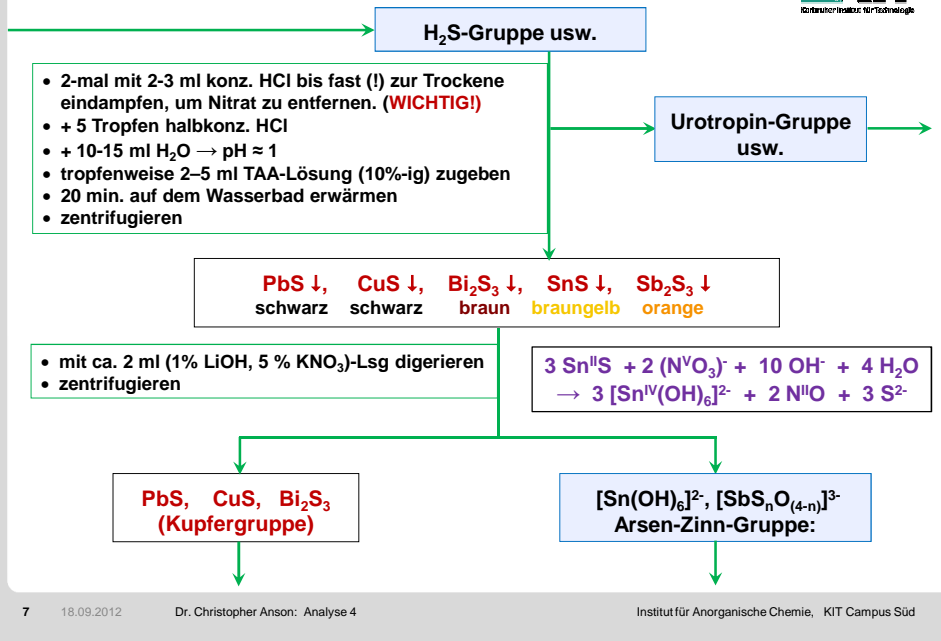
$3 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_3\text{N} + 5 \text{NH}_4^+ + 5 \text{OH}^-$
 Ammoniakalische Silbersalzlösungen vor dem Aufbewahren oder Entsorgen stets ansäuern!



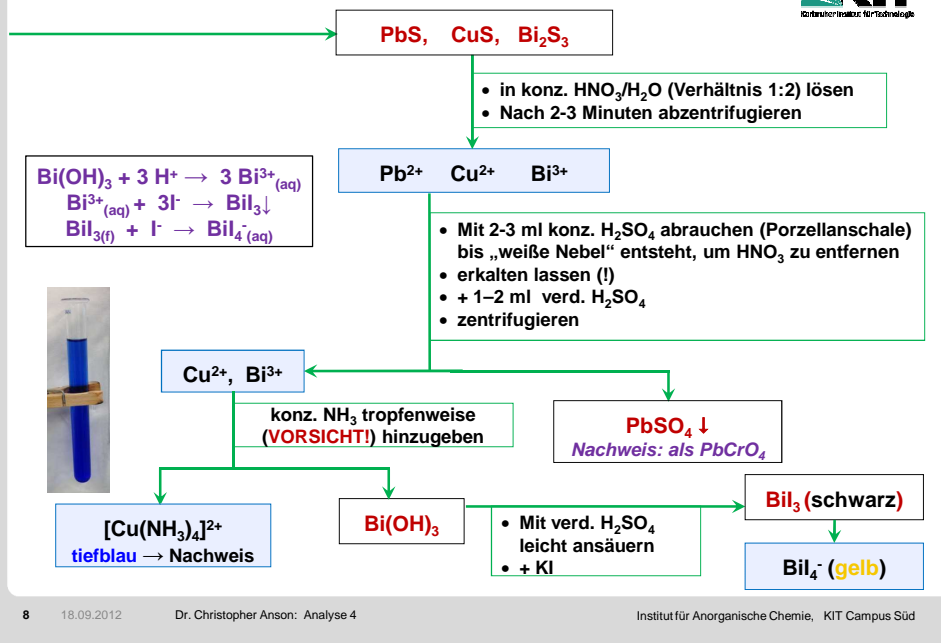
Trennungsgang der Salzsäure-Gruppe



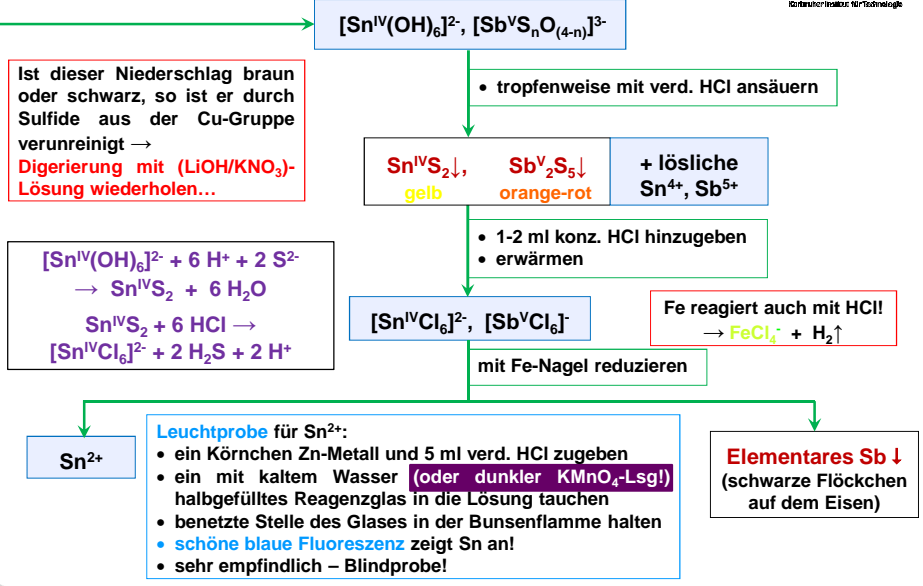
Trennungsgang der Schwefelwasserstoff-Gruppe



Trennungsgang der Kupfer-Gruppe



Trennungsgang der Arsen-Zinn-Gruppe



Fällung von Metallsulfiden mit H₂S



- Man kann die Kationen der H₂S-Gruppe schon bei pH = 0-3 mit H₂S als ihre Metallsulfide (PbS, CuS, SnS usw.) ausfällen.
- Aber die (NH₄)₂S-Gruppe (als MnS, ZnS, NiS, CoS) nur bei pH = 5-8.

Warum?

In einer gesättigten wässrigen Lösung eines Salzes M_aX_b gilt das **Löslichkeitsprodukt (K_L)**:

$$K_L(\text{M}_a\text{X}_b) = [\text{M}^{b+}]^a[\text{X}^{a-}]^b$$

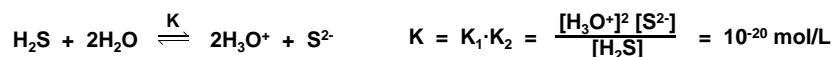
Für ein Metallsulfid MS: $K_L(\text{MS}) = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]$

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

Fällung von Metallsulfiden mit H₂S



Dissoziationsverhalten ("Protolyse") des H₂S 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 ([H₃O⁺] = 1): [S²⁻] = 10⁻²¹ mol/L

pH = 3 ([H₃O⁺] = 10⁻³): [S²⁻] = 10⁻¹⁵ mol/L

pH = 5 ([H₃O⁺] = 10⁻⁵): [S²⁻] = 10⁻¹¹ mol/L

pH = 8 ([H₃O⁺] = 10⁻⁸): [S²⁻] = 10⁻⁵ mol/L

Fällung von Metallsulfiden mit H₂S



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 H₂S:

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

H₂S-Gruppe
(z.B. PbS)

(NH₄)₂S-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: [S²⁻] = 10⁻²¹ mol/L

[Pb²⁺]_{max} = 3 × 10⁻⁷ mol/L

[Mn²⁺]_{max} = 7 × 10⁵ mol/L

pH = 3: [S²⁻] = 10⁻¹⁵ mol/L

[Pb²⁺]_{max} = 3 × 10⁻¹³ mol/L

[Mn²⁺]_{max} = 70 mol/L

pH = 5: [S²⁻] = 10⁻¹¹ mol/L

[Pb²⁺]_{max} = 3 × 10⁻¹⁷ mol/L

[Mn²⁺]_{max} = 7 × 10⁻⁵ mol/L

pH = 8: [S²⁻] = 10⁻⁵ mol/L

[Pb²⁺]_{max} = 3 × 10⁻²³ mol/L

[Mn²⁺]_{max} = 7 × 10⁻¹¹ mol/L