

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

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 Probe** *ohne Ursubstanz*.
Soll auf das nachzuweisende Ion negativ ausfallen!
⇒ **Ausschluss** verunreinigter Reagenzien
- **Gegenprobe:** Fällt eine **Nachweisreaktion negativ** aus, zur Kontrolle wiederholt man die **gleiche Probe** *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 mache 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!)

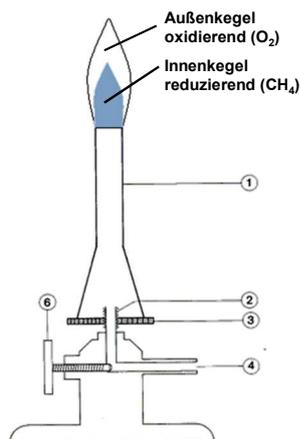
„Optische“ Analyse (charakteristische Farben oder Kristallformen?)

Mörsern der Substanzmischung

Lösen der Probe

- 
- 1) Wasser
 - 2) Erwärmen
 - 3) verdünnte Säuren
 - 4) konzentrierte Säuren (HNO_3)

Der Teclubrenner



Flammentypen:

- **Gelb-leuchtende Flamme**
Luftzufuhr ③ geschlossen
Gaszufuhr ⑥ 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 (und Schlauch) nur so anbringen, dass er **möglichst schnell entfernt** bzw. die Gaszufuhr rasch unterbrochen werden kann!



Umgang mit Zentrifugen

Abtrennung eines festen Niederschlags von einer Lösung.

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.

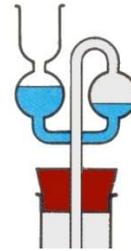
Die digerierte Mischung soll **heiß** zentrifugiert/filtriert werden.

Offt 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. H_2SO_4 wirkt sauer
 Konz. H_2SO_4 wirkt starksauer, aber auch oxidierend
 Diese Vorproben **im Abzug** durchführen!

Verhalten gegenüber verd. H_2SO_4 :

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

Verhalten gegenüber konz. H_2SO_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 BaCO_3

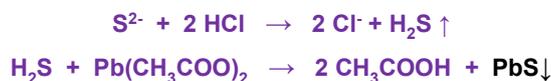
- Etwa 10 mg (Mikrospatelspitze) der Ursubstanz in ein kleines Reagenzglas geben, und mit ca. 10 Tropfen verd. HCl versetzen.
- Sofort ein mit frisch bereiteter, klarer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gefülltes Gärröhrchen aufsetzen.
- Das Reagenzglas dann im Wasserbad erwärmen. Das gebildete CO_2 wird in das Gärröhrchen übergetrieben.
- Die Bildung einer weißen Trübung innerhalb von 5 Minuten zeigt 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 H_2S (faulen Eier)!
- Gleich nach dem Zutropfen der HCl, das Gärröhrchen aufsetzen.
- Das Reagenzglas dann im Wasserbad erwärmen. Das gebildete H_2S wird in das Gärröhrchen übergetrieben.
- Die Bildung von schwarzem PbS zeigt H_2S an.



**H_2S ist giftig, und stinkt!
Nachweis im Abzug durchführen!**

Sodauszug

für Anionen, deren Nachweise durch Metallkationen gestört werden
(z. B. durch Bildung schwerlöslicher Substanzen: AgCl , BaSO_4)

 1 Spatelspitze (ca. 0,1g) Analysesubstanz werden mit der dreifachen Menge an wasserfreiem Na_2CO_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 Na_2CO_3 werden auch schwerlöslichen Verbindungen soweit gelöst, dass die entsprechenden Anionen freigesetzt und nachgewiesen werden können:

z.B. BaSO_4 und AgCl sind fast unlöslich.



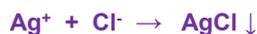
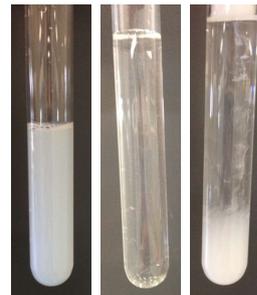
Prinzip von Le Châtelier :

„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 AgCl

- 1-2 ml des Sodauszugs zunächst mit einigen Tropfen verd. HNO_3 , dann mit einigen Tropfen konz. HNO_3 ansäuern.
- Nach Zugabe von einigen Tropfen AgNO_3 -Lösung zeigt ein weißer, „käsiger“ Niederschlag auf Cl^- .
- Der Niederschlag kann durch Behandeln mit NH_3 -Lösung wieder gelöst werden...
- ...und durch anschließendes Ansäuern mit HNO_3 wieder ausgefällt werden.

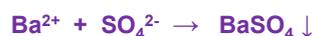


S^{2-} positiv? Angesäuerte Lösung im Abzug zunächst kochen lassen, H_2S zu entfernen: Ag_2S bildet einen schwarzen Niederschlag...

Ammonialkalische Silber-Abfälle müssen stets angesäuert werden, da sich sonst explosives „Knallsilber“ (Ag_3N) bilden kann!

Sulfat-Nachweis als BaSO₄

- 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 BaCl₂-Lösung bildet sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag von BaSO₄.
- Der Niederschlag löst sich nicht bei Zusatz von Säuren.



In zu konzentrierten Lösungen können Konzentrationsniederschläge auftreten.

Daher sollte man die BaCl₂-Lösung nur tropfenweise zugeben und die Lösung nicht mit konz. HCl ansäuern.

Konzentrationsniederschläge lösen sich beim Verdünnen der Lösung.

Nitrat-Nachweis mit FeSO₄ (Ringprobe)

- 1-2 ml des Sodauszugs im Reagenzglas mit verd. H₂SO₄ ansäuern.
- ca. 1 ml einer kalt gesättigten, mit 1 Tropfen verdünnter H₂SO₄ angesäuerten, FeSO₄-Lösung dazugeben.
- Diese Mischung vorsichtig mit 1 ml konz. H₂SO₄ 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⁻ bzw. I⁻ (vorher mit kalter gesättigter Ag₂SO₄-Lösung fällen lassen – nicht mit AgNO₃!).

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+}

Wasserlöslichkeit der Erdalkalimetall-Salze

Carbonate:

- BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 **unlöslich**
- MgCO_3 **schwerlöslich**

Chromate (bei pH > 2):

- BaCrO_4 **unlöslich**
- SrCrO_4 **relativ gut löslich**
- CaCrO_4 , MgCrO_4 **löslich**

Sulfate:

- BaSO_4 , SrSO_4 **unlöslich**
- CaSO_4 **relativ gut löslich**
- MgSO_4 **löslich**

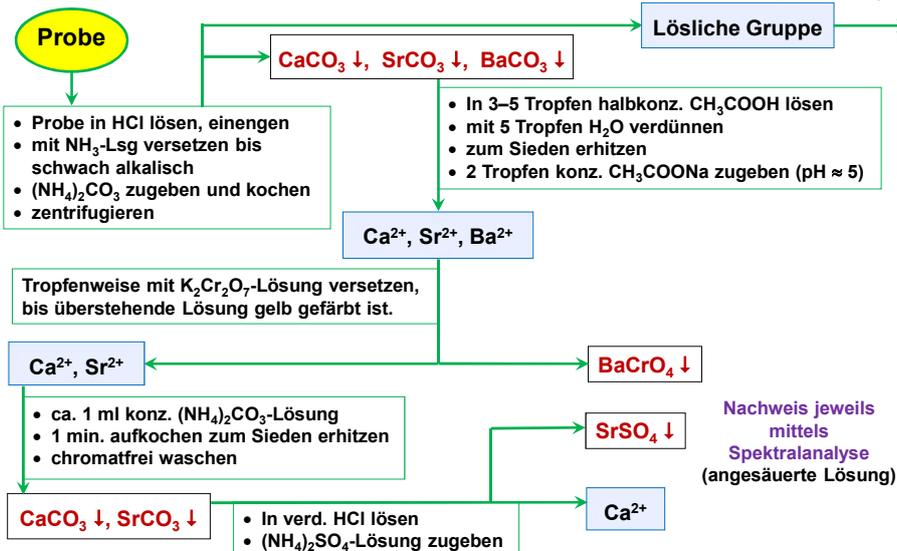
Hydroxide:

- Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 **löslich**
- Ca(OH)_2 **relativ gut löslich**
- Mg(OH)_2 **schwerlöslich**

Trend
umgekehrt!

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaOH , KOH
alle gut bis sehr löslich.

Trennungsgang der Ammoniumcarbonat-Gruppe



Lösliche Gruppe: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺

Chemische Nachweise für Na⁺ und K⁺ sind generell **weder empfindlich noch selektiv**.

Na⁺ und K⁺ (und auch Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) werden **spektroanalytisch** nachgewiesen:



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

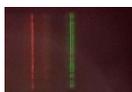
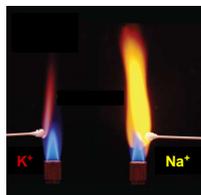
d.h. Na zeigt eine **intensive orange** Linie im **Emissionsspektrum**

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

Lösliche Gruppe: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺

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 **Linien**spektrum des Ions (bzw. der Ionen).
- Bitte den Brenner mit Probe-Substanz nicht verunreinigen!**

Spektrallinien im Spektroskop



Bitte beachten Sie:

- Die **orange Na-Linie** ist *sehr stark*.
- Die zwei schwache **rote K-Linien** können von der **Na-Linie** verdeckt werden. Der **Cobalt-Filter** hilft! 
- Sehr kleine Verunreinigungen von Na^+ (gibt es überall!) könnten eine starke **Na-Linie** verursachen.
- Man soll prüfen ob die Pt-Draht bzw. Magnesiastäbchen total frei von Na^+ ist. Zuerst **so lange ausglühen**, bis *keine gelbe Farbe mehr* gibt.
- Auch 3d-Kationen können Spektrallinien zeigen (z.B. Cu^{2+} : **fahlgrün + blau**).

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+

Mg^{2+} zeigt keine „gute“ Spektrallinien - wird als **Farblack** nachgewiesen.
Störung dieser Nachweise durch Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} !
Diese Schwermetalle müssen zuerst abgetrennt werden.

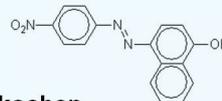
Zur Fällung von CaCO_3 , SrCO_3 und BaCO_3 wird $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ benutzt.
 CO_3^{2-} ($\text{pK}_B = 3,68$) ist eine stärkere Base als NH_3 ($\text{pK}_B = 4,74$),
damit liegt das Gleichgewicht in wässriger Lösung weitgehend rechts:



Diese CO_3^{2-} -Konzentration reicht, CaCO_3 , SrCO_3 bzw. BaCO_3 auszufällen,
aber ist zu gering, um MgCO_3 auszufällen.

Das Gruppe-II Erdalkali-Ion Mg^{2+} gehört daher zur „löslichen Gruppe“.

Nachweis mit *p*-Nitrobenzolato- α -naphthol („Magneson II“):



- Probelösung mit (NH₄)₂CO₃ versetzen und kurz kochen lassen. Evtl. CaCO₃, SrCO₃ oder BaCO₃ abfiltrieren.
- Einige Tropfen der Probelösung auf einer Tüpfelplatte mit 2 Tropfen Magneson-Lösung versetzen; 2 Tropfen NaOH-Lösung zugeben.
- Mit Mg²⁺ bildet sich eine **Blaufärbung** oder ein **blauer Niederschlag**

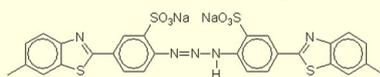
+ Mg²⁺



Blindprobe

Blindprobe wichtig!

Ähnlich mit „Titangelb“:



+ Mg²⁺

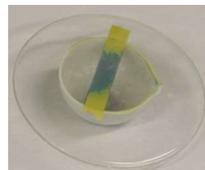


Blindprobe



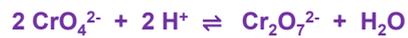
Trotz dessen hohe Löslichkeit wird ein Teil des gebildetes NH₃ als Gas freigesetzt...

- 5-10 mg gemörserte Probe mit 5 Tropfen NaOH-Lösung in einem kleinen Reagenzglas
- Anwesenheit von NH₄⁺ wird nachgewiesen von NH₃ (Geruch!).
- Angefeuchtetes Universalindikatorpapier wird durch NH₃ blau gefärbt (Vorsicht vor NaOH-Spritzen!)
- Neben einem (am Ende eines Glasstabs hängend) Tropfen konz. HCl, bildet NH₃-Gas einen weißen „Nebel“ von NH₄Cl:



Ammoniumcarbonat-Gruppe: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺

Nachweis von Barium:



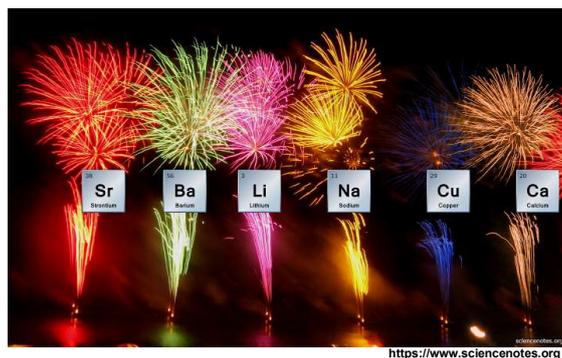
Vorsicht! Wegen dieses *Chromat-Dichromat-Gleichgewichts* ist BaCrO₄ in *starken Säuren* löslich.



Spektroanalytische Nachweise:

Ca ²⁺	$\lambda = 423 \text{ nm}$ (schwach tiefblau)	Sr ²⁺	$\lambda = 461 \text{ nm}$ (schwach blau)
	$\lambda = 553 \text{ nm}$ (grün)		$\lambda = 610 \text{ nm}$ (orange)
	$\lambda = 612, 640 \text{ nm}$ (orange)		$\lambda = 675 \text{ nm}$ (rot)
Ba ²⁺	$\lambda = 510\text{-}550 \text{ nm}$ (bis 4x grün) - Vorsicht Cu ²⁺ !		
	$\lambda = \text{ca. } 615 \text{ nm}$ (orange)		

Erste Analyse(n) erledigt!



Aber Chemiker sollen immer über Chemie nachdenken...