

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-Reaction
richtig ausgleichen und vervollständigen?

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

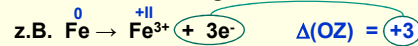
Oxidationszahlen (Oxidationsstufen)

- Atom im elementaren Zustand: OZ = 0.
- OZ eines einatomigen Ions = Ladung: OZ(Mn³⁺) = +III; OZ(Cl⁻) = -I
- Für ein neutrales Molekül: $\Sigma(\text{OZ aller Atome}) = 0$.
- Für ein polyatomiges Ion: $\Sigma(\text{OZ der Atome}) = \text{Gesamtladung}$
z.B. Sulfat: (S^{VI}O^{-II})₄²⁻: VI + (-II · 4) = -2
- Fluor in allen Verbindungen hat OZ = -I
- Sauerstoff hat in fast allen Verbindungen OZ = -II (Ausnahme: -I in H₂O₂)
- Wasserstoff hat in fast allen Verbindungen OZ = +I

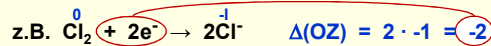
Redox-Reaktionen



Oxidation: Elektronenabgabe → **Zunahme der OZ**



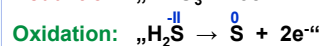
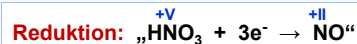
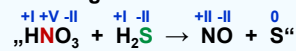
Reduktion: Elektronenaufnahme → **Abnahme der OZ**



Wird in einer Reaktion ein Atom **oxidiert**, muss ein anderes **reduziert** werden.
Reduktion und **Oxidation** können *nicht voneinander getrennt* ablaufen: „**Redox**“.
 Aber wir dürfen die **Reaktionsgleichung** in zwei **Teilgleichungen** trennen...

z.B. H_2S reagiert mit konz. HNO_3 unter Bildung von NO und elementarem S .

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



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

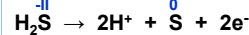
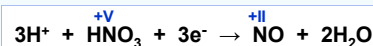
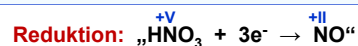
3

5/20/2022

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Redox-Reaktionen



- Die „überschüssigen“ O-Atome gelten als „ O^{2-} “, und (in saurer Lösung) werden durch H^+ als H_2O „abgewaschen“.
- (In alkalischer Lösung: $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{OH}^-$)
- Die H-Atome werden als H^+ „freigesetzt“ (oder 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 **Elektronabnahme** und **-zunahme übereinstimmen** (d.h. gleiche Anzahl der Elektronen auf beiden Seiten der Gesamtgleichung!), werden die Teilgleichungen durch entsprechende Koeffizienten multipliziert...

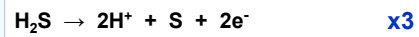
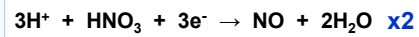
4

5/20/2022

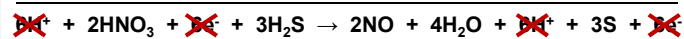
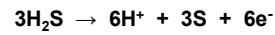
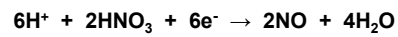
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

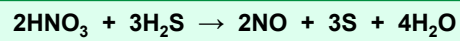
Redox-Reaktionen



und
zusammenzählen...



Zuletzt die Elektronen usw. aufheben.



Fertig: ausgeglichen und vollständig!

Aber eine letzte Prüfung der Stoff- sowie Ladungsbilanz
ist immer empfehlenswert!

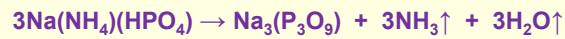


Urotropingruppe: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ,
und
Ammoniumsulfidgruppe: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

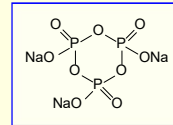
Vorproben: Phosphorsalzperle



- 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

5/20/2022

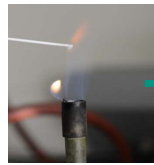
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Vorproben: Phosphorsalzperle



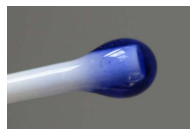
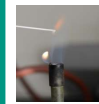
„Phosphorsalz“
 $\text{Na}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_4)$



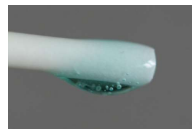
„Schmelzperle“



In Oxidationsflamme



Perle Co^{2+} warm



Perle Cu^{2+} kalt



Perle Cu^{2+} warm


8


5/20/2022

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Vorproben: Phosphorsalzperle





Außenkegel
oxidierend (O₂)

Innenkegel
reduzierend (CH₄)

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 |

9 5/20/2022 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 Na₂CO₃ und NaNO₃ auf einer Magnesiarinne vorsichtig aufschmelzen.
- Danach abkühlen lassen.


$$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2 \uparrow + \text{MnO}_4^{2-}$$
Manganat
 grüne bis blaugüne Schmelze

nach Auflösen der Schmelze in verd. HCl entsteht durch *Disproportionierung* rot-violette Permanganat:

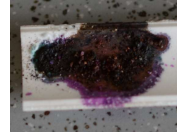
$$3 \text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_4^-$$
Permanganat



NaNO₃/Na₂CO₃/Probe (MnCl₂)



Glühen



nach Abkühlen

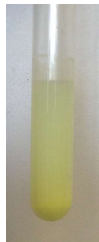
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2 \uparrow$$
gelbe Schmelze

10 5/20/2022 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 NH_4SCN -Lösung versetzen.
- Eine **blutrote Farbe zeigt Fe^{3+} an.**
- Bei Extraktion des gebildeten $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ in Ether erhöht sich die Empfindlichkeit.



CrO_4^{2-} -Nachweis als BaCrO_4

- Eine schwach angesäuerte gelbe Chromat-Lösung tropfenweise mit einer BaCl_2 -Lösung versetzen.
- Ein **gelber Niederschlag** von BaCrO_4 zeigt $(\text{CrO}_4)^{2-}$ an.



11 5/20/2022

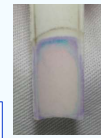
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Al-Nachweis als Thénards Blau



- Der gewaschene und getrocknete $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag auf einer Magnesiumrinne mit 1 Tropfen einer **sehr verdünnten** $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (**höchstens 0.1%-ig!**) versetzen.
- In der oxidierenden Zone der Brennerflamme **glühen**.
- Die beiden entstehenden Oxide reagieren unter Bildung des blauen CoAl_2O_4 : " CoO " + $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ **Thénards Blau**



- Ist die $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung **zu konzentriert**, entsteht schwarzes Co_3O_4 , welches das **Thénards Blau** überdeckt. Die im Labor ausstehende Lösung ist **viel zu konzentriert!**
- SiO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 geben ähnliche Reaktionen wie $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ **Blindprobe!**

Zn-Nachweis als Rinmanns Grün

- ZnS oder ZnCO_3 auf einer Magnesiumrinne durch Glühen in ZnO überführen.
- Mit 1 Tropfen einer **sehr verdünnten** $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzen.
- In der oxidierenden Zone der Brennerflamme **glühen**.
- Bildung des **grünen Mischoxids $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$** **Rinmanns Grün**



12 5/20/2022

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Co²⁺-Nachweis als [Co(SCN)₄]²⁻



- 1 mL einer essigsäuren Lösung mit 1 mL einer Lösung von NH₄SCN in Aceton versetzen.
- Eine **blaue Färbung** zeigt Co²⁺ an:

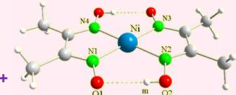
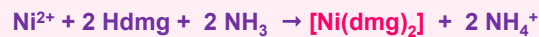
$$\text{Co}^{2+} + 4 \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-} + 4 \text{NH}_4^+$$
- Die blaue Farbe wird in eine Amylalkohol-Schicht extrahiert:
- **Ni²⁺ stört nicht.** Evtl. Fe³⁺ stört (→ Fe(SCN)₃).



Ni²⁺-Nachweis als [Ni(dmg)₂] (= [Ni(dado)₂])



- Eine essigsäure Lösung mit verd. NH₃ 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 [Ni(dmg)₂] zeigt Ni²⁺ an:
- **Co²⁺ stört nicht.**



13 5/20/2022

Dr. Christopher Anson: Analyse 3

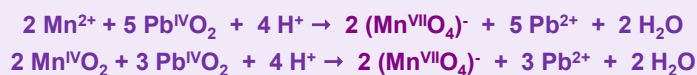
Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Mn-Nachweis als (MnO₄)⁻



Mangan in niedrigen Oxidationsstufen (Mn²⁺, Mn³⁺, Mn^{IV}O₂, Mn^{IV}O(OH)₂) wird zu Permanganat Mn^{VII}O₄⁻ oxidiert:

- 1 mL Probelösung (bzw. MnO(OH)₂-Suspension) mit 1-2 ml konz. HNO₃ und **Mn-freiem** Pb^{IV}O₂ (eine Spatelspitze) versetzen.
- Einige Minuten kochen, danach verdünnen und zentrifugieren.
- **Intensive violette Färbung** des Zentrifugats zeigt Permanganat-Ionen an:
- **Blindprobe wichtig!**

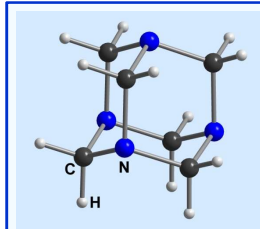


14 5/20/2022

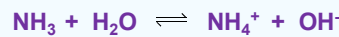
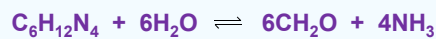
Dr. Christopher Anson: Analyse 3

Institut für Anorganische Chemie, KIT Campus Süd

Urotropin (Hexamethylentetramin, C₆H₁₂N₄)



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 CH₂O **verhindert Oxidation** von Mn²⁺.
- Mit **Acetat** als Base: Bildung von lösliches [Cr^{III}₃(O)(Ac)₆(OH₂)₃]⁺.
→ **HAc/Ac-Pufferlösung ungeeignet.**

Alkalischer Sturz



- Hydroxid-Niederschläge {Fe(OH)₃ + Al(OH)₃ + Cr(OH)₃} in wenig verd. HCl lösen.
- Die saure Lösung mit Na₂CO₃-Lösung abstumpfen.
- Eine frische Lösung aus 3 KOH-Plätzchen (ca. 0,6 g) und 5-10 Tropfen 30 %-H₂O₂ in 3 ml H₂O herstellen.
- Die abgestumpfte Lösung unter leichtem Erwärmen und Umrühren in die KOH/H₂O₂-Lösung gießen („**Alkalischer Sturz**“).



Fe(OH)₃ oder MnO(OH)₂ reagieren nicht!

- Der **braune Niederschlag** {Fe(OH)₃ bzw. MnO(OH)₂} abzentrifugieren, mit Wasser gut waschen, und aufbewahren.
- [Al(OH)₄]⁻ und (CrO₄)²⁻ (**löslich**) bleiben im Zentrifugat.
- Das Zentrifugat wird gekocht, um **H₂O₂-Reste zu zerstören**.

