

**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 $\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$

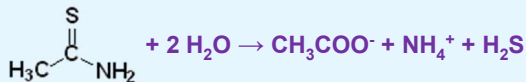


Vorsicht: H₂S ist sehr giftig (bei < 100 ppm).

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:

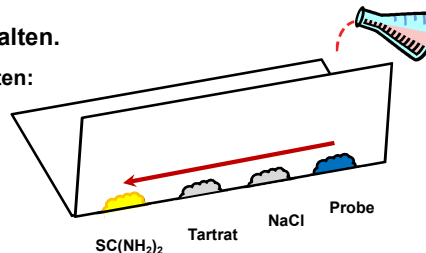
- kein lokaler Überschuss an H₂S, oder Übersättigung der Lösung
 - langsame *in situ* Bildung von H₂S in der *homogener Lösung*
- **Kompakte, mikrokristalline Niederschläge: gut filtrierbar und mit nur wenigen Verunreinigungen!**

Vorprobe: „Bismutrutsche“

Aus Filterpapier eine Rinne falten.

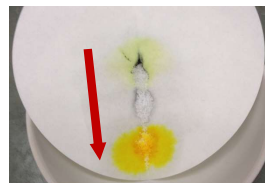
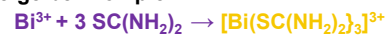
Auf dieser nacheinander von oben nach unten:

- 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 → Komplexierung von Sb³⁺ und Sn²⁺

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



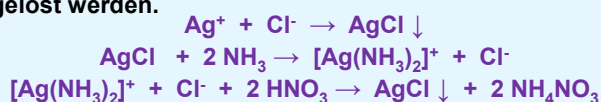
Blindprobe sehr wichtig!

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

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.

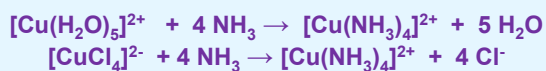


$3 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_3\text{N} + 5 \text{NH}_4^+ + 5 \text{OH}^-$
Ammoniakalische Silbersalzlösungen vor dem Aufbewahren oder Entsorgen stets ansäuern!



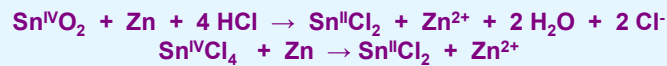
Kupfer-Nachweis als [Cu(NH₃)₄]²⁺

- Die saure Probelösung mit konz. NH₃-Lösung zuerst **vorsichtig** neutralisieren.
- NH₃-Lösung weiter zugeben.
- Ein hellblauer Niederschlag von Cu(OH)₂ löst sich wieder.
- Eine **tiefblaue Lösung** deutet auf Cu²⁺ hin.



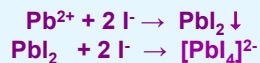
Zinn-Nachweis: „Leuchtprobe“

- Ein Körnchen Zn-Metall und 5 ml verd. HCl zur Probe zugeben.
- Ein mit einer kalten KMnO_4 -Lösung (dient nur als **dunkler Hintergrund!**) halbfülltes Reagenzglas in die Lösung tauchen.
- Die benetzte Stelle des Glases in die Bunsenbrennerflamme halten.
- Eine **schöne blaue Fluoreszenz** zeigt Sn^{2+} an!
- Oder ein MgO-Stäbchen in die Sn^{2+} -Lösung tauchen und dies in den reduzierenden Teil der Brennerflamme halten.
- **Sehr selektiv und empfindlich! Blindprobe!**

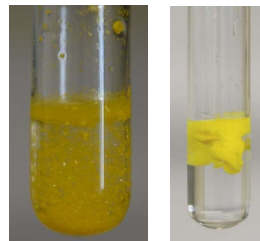


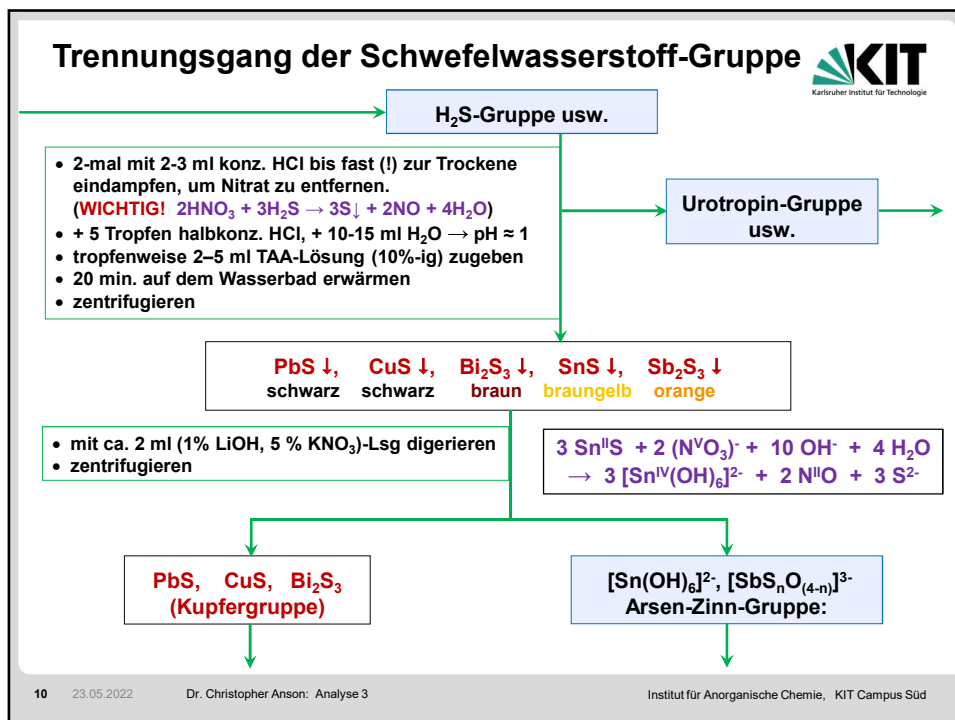
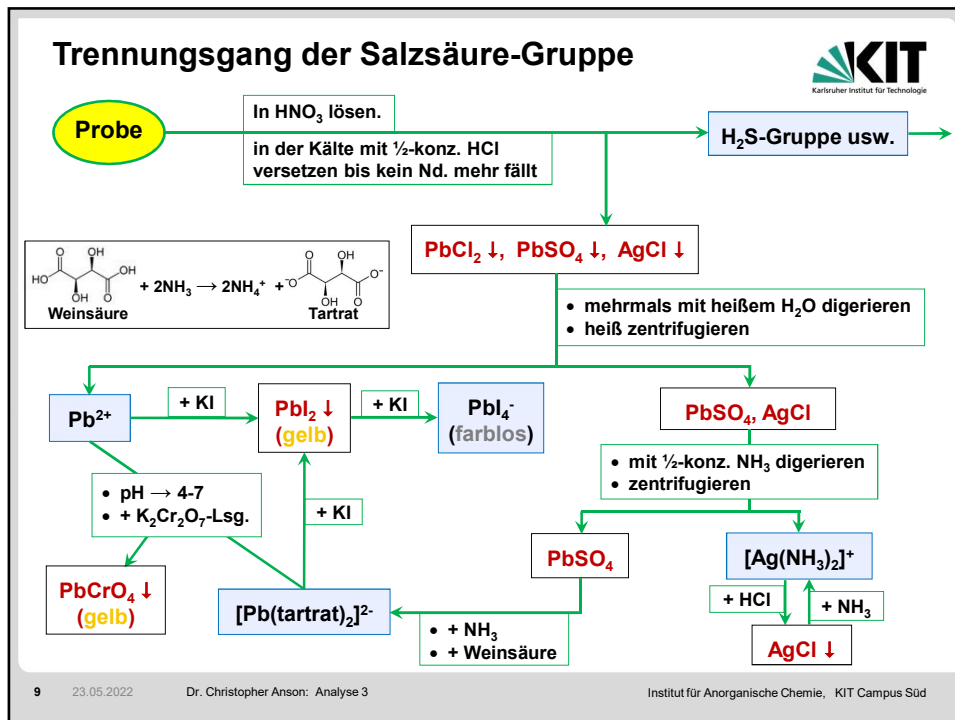
Blei-Nachweis als PbI_2 und $[\text{PbI}_4]^{2-}$

- Zu der neutralen Probelösung (Pb^{2+} oder $[\text{Pb}(\text{tartrat})_2]^{2-}$) wird wenig festes KI hinzugegeben und erwärmt, sodass sich das KI auflöst.
- Beim **Abkühlen** kristallisiert PbI_2 in **gelben glänzenden Plättchen (oder als Niederschlag)**.
- Bei Überschuss an KI entsteht der farblose, lösliche Komplex $[\text{PbI}_4]^{2-}$.

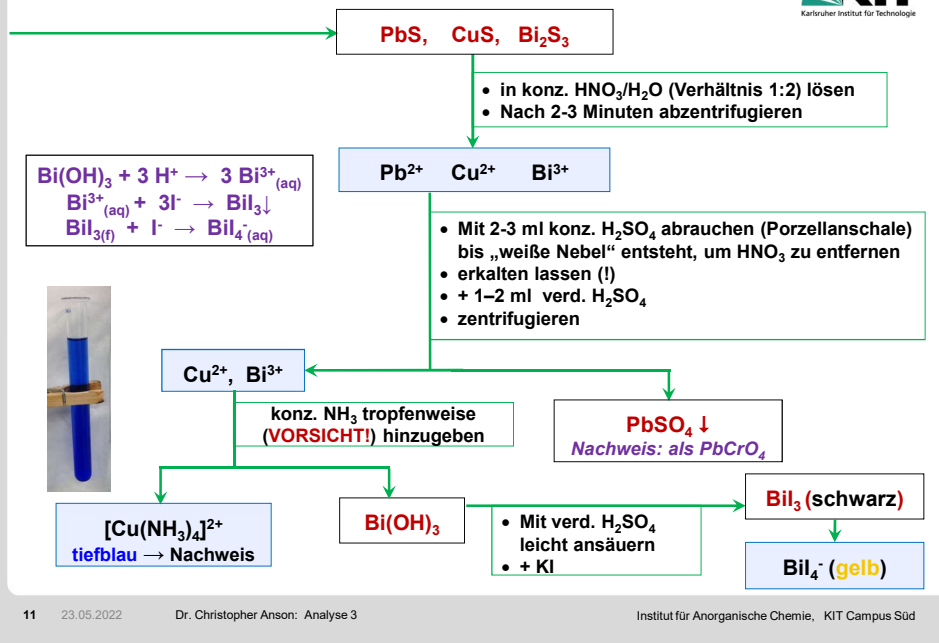


pH-Wert, Temperatur und Konzentration sind kritische Größen! Übung wichtig...

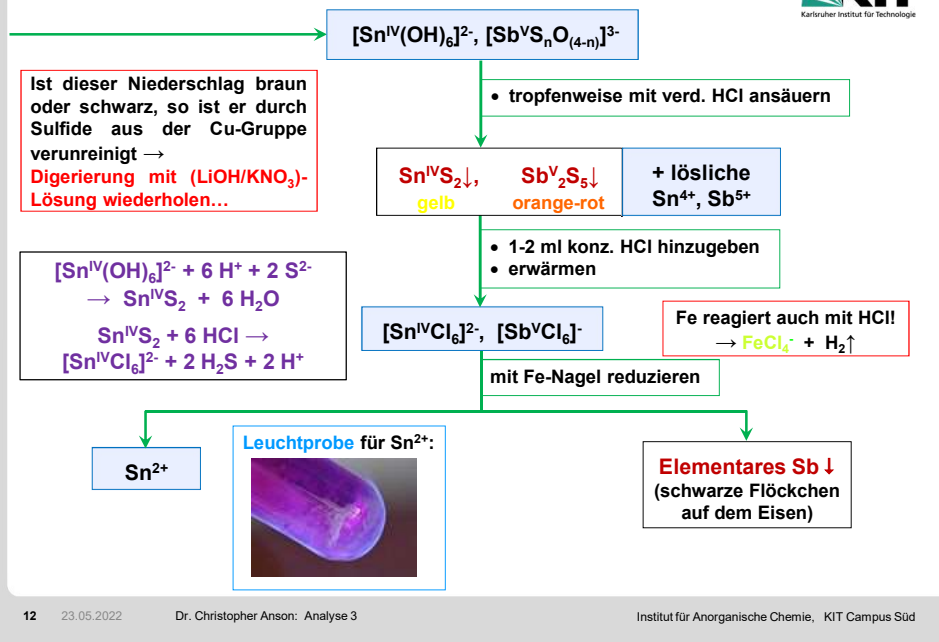




Trennungsgang der Kupfer-Gruppe



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)**:

$$K_L(M_aX_b) = [M^{b+}]^a [X^{a-}]^b$$

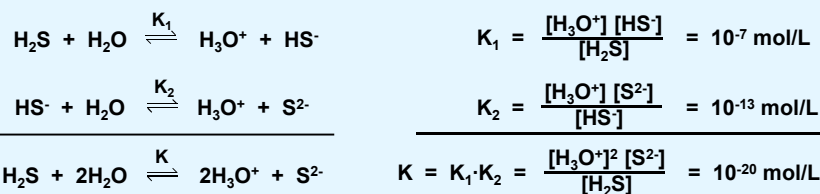
Für ein Metallsulfid MS: $K_L(MS) = [M^{2+}][S^{2-}]$

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

Wird K_L überschritten, fällt der Sulfid aus...

Fällung von Metallsulfiden mit H₂S

Dissoziationsverhalten ("Protolyse") des H₂S in Wasser:



$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot K}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad [\text{H}_2\text{S}]_{\text{gesättigt}} = 0,1 \text{ mol/L} \rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-21}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\text{pH} = 0 \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] = 1): \quad [\text{S}^{2-}] = 10^{-21} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 3 \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}): \quad [\text{S}^{2-}] = 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 5 \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}): \quad [\text{S}^{2-}] = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 8 \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8}): \quad [\text{S}^{2-}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Fällung von Metallsulfiden mit H₂S

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

Dies gilt für eine **gesättigte** Lösung.

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

Wenn diese Lösung auch von H₂S gesättigt wird (d.h. [S²⁻] bekannt):

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