

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*

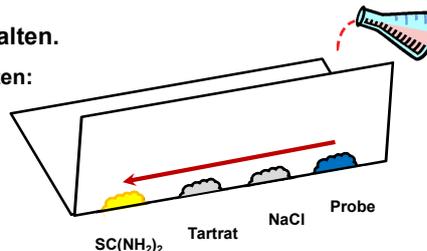
→ **Kompakte, mikrokristalline Niederschläge: gut filtrierbar und mit nur wenigen Verunreinigungen!**

## Vorprobe: „Bismutrutsche“

Aus Filterpapier eine Rinne falten.

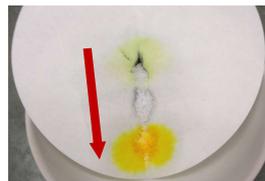
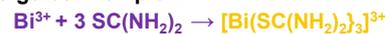
Auf dieser nacheinander von oben nach unten:

- 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:



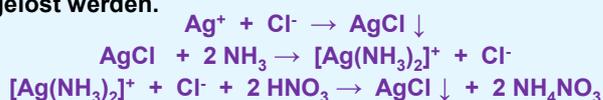
**Blindprobe sehr wichtig!**

**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!**

## 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.

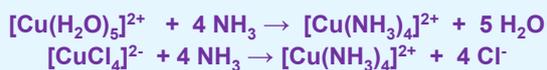


$3 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_3\text{N} + 5 \text{NH}_4^+ + 5 \text{OH}^-$   
Ammoniakalische Silbersalzlösungen vor dem Aufbewahren oder Entsorgen stets ansäuern!



## Kupfer-Nachweis als [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

- Die saure Probelösung mit konz. NH<sub>3</sub>-Lösung zuerst **vorsichtig** neutralisieren.
- NH<sub>3</sub>-Lösung weiter zugeben.
- Ein hellblauer Niederschlag von Cu(OH)<sub>2</sub> löst sich wieder.
- Eine **tiefblaue Lösung** deutet auf Cu<sup>2+</sup> hin.



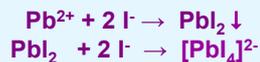
## Zinn-Nachweis: „Leuchtprobe“

- Ein Körnchen Zn-Metall und 5 ml verd. HCl zur Probe zugeben.
- Ein mit einer kalten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (dient nur als **dunkler Hintergrund!**) halbgefülltes Reagenzglas in die Lösung tauchen.
- Die benetzte Stelle des Glases in die Bunsenbrennerflamme halten.
- Eine **schöne blaue Fluoreszenz** zeigt  $\text{Sn}^{2+}$  an!
- Oder ein MgO-Stäbchen in die  $\text{Sn}^{2+}$ -Lösung tauchen und dies in den reduzierenden Teil der Brennerflamme halten.
- **Sehr selektiv und empfindlich! Blindprobe!**

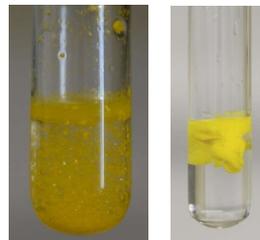


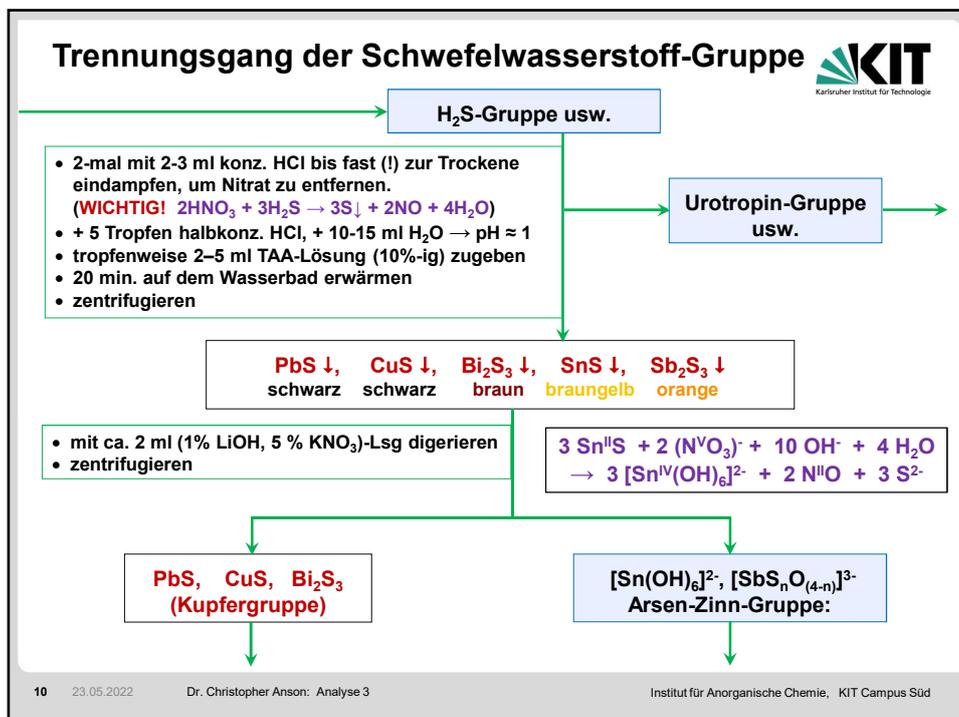
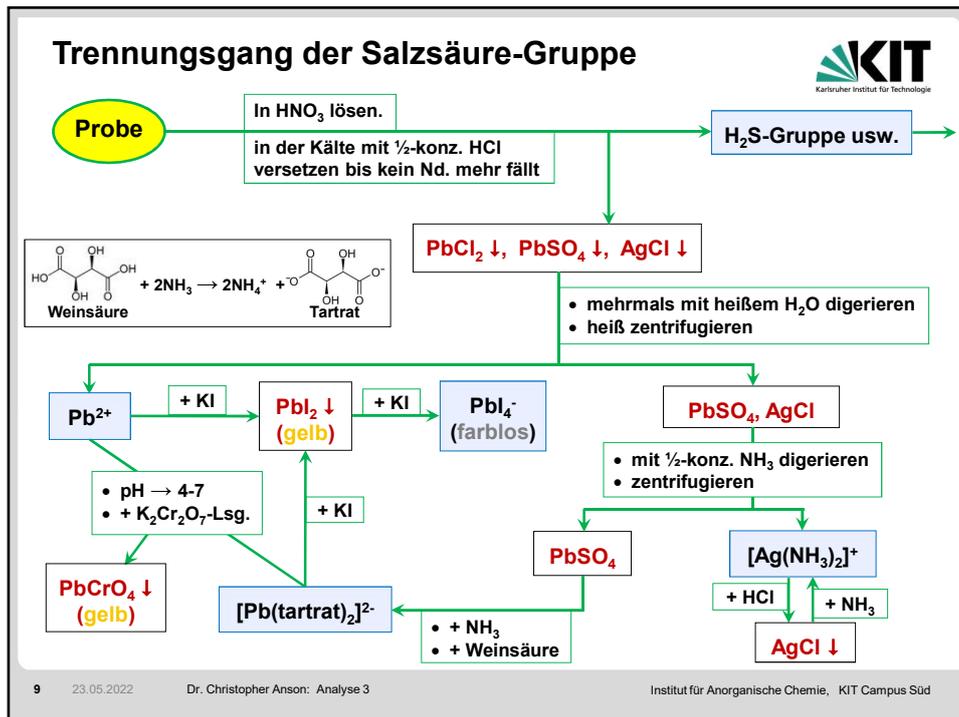
## Blei-Nachweis als $\text{PbI}_2$ und $[\text{PbI}_4]^{2-}$

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

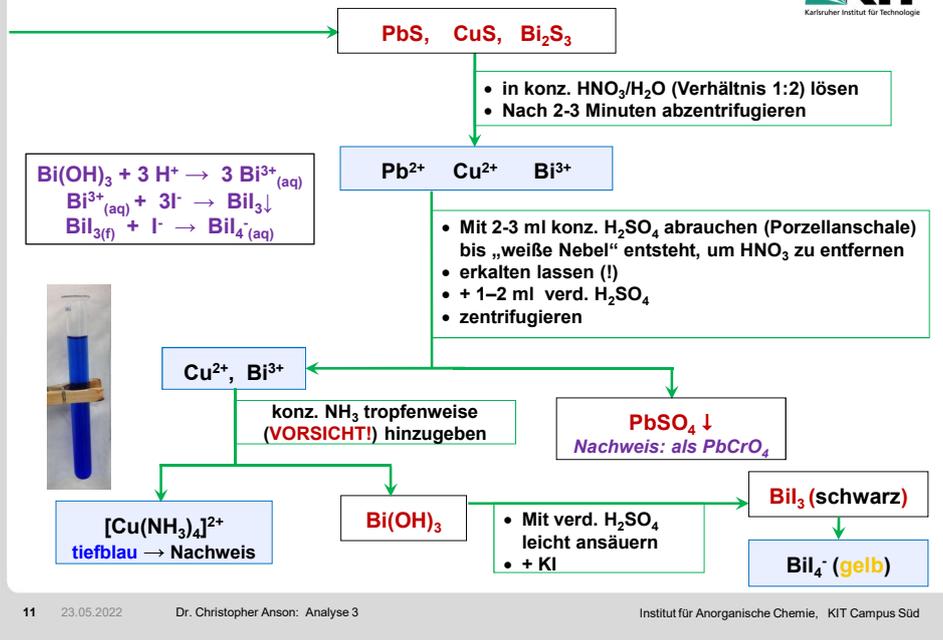


pH-Wert, Temperatur und Konzentration sind kritische Größen! Übung wichtig...

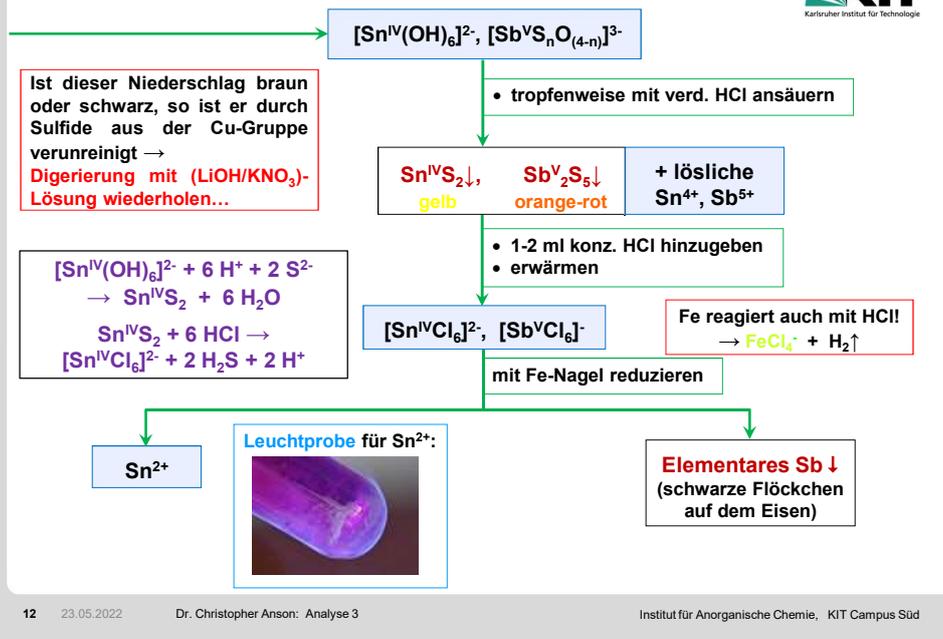




## Trennungsgang der Kupfer-Gruppe



## Trennungsgang der Arsen-Zinn-Gruppe



## Fällung von Metallsulfiden mit 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>)**:

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

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>

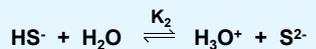
Wird K<sub>L</sub> überschritten, fällt der Sulfid aus...

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

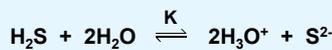
Dissoziationsverhalten ("Protolyse") des H<sub>2</sub>S in Wasser:



$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$



$$K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-13} \text{ mol/L}$$



$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S] \cdot K}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_2S]_{\text{gesättigt}} = 0,1 \text{ mol/L} \rightarrow [S^{2-}] = \frac{10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\text{pH} = 0 \quad ([H_3O^+] = 1): \quad [S^{2-}] = 10^{-21} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 3 \quad ([H_3O^+] = 10^{-3}): \quad [S^{2-}] = 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 5 \quad ([H_3O^+] = 10^{-5}): \quad [S^{2-}] = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 8 \quad ([H_3O^+] = 10^{-8}): \quad [S^{2-}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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

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 H<sub>2</sub>S gesättigt wird (d.h. [S<sup>2-</sup>] bekannt):

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