

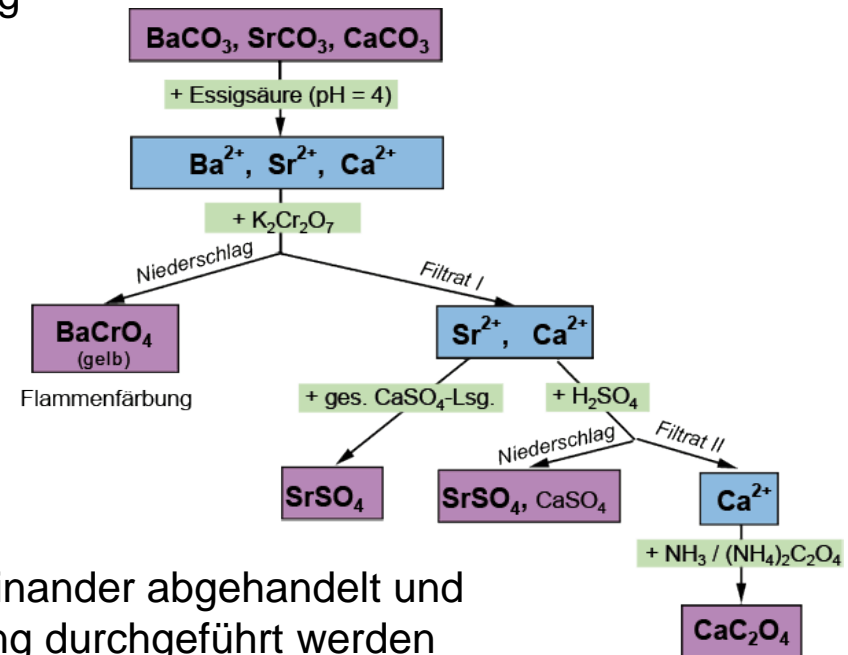
# Der Trennungsgang

Der **systematische Gang** einer qualitativen Analyse (Vollanalyse) gliedert sich in die folgenden Abschnitte:

- Vorproben → z.B.: Spektralanalyse
- ~~Nachweis störender Anionen~~ → im Nebenfachpraktikum nicht notwendig
- Nachweise aus der Ursubstanz → z.B.: Carbonat-Nachweis
- Nachweise der Anionen aus dem Sodaauszug
- Lösen der Analysensubstanz
- Kationentrennungsgang

Der Kationentrennungsgang ist gegliedert in:

- Lösliche- &  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe
- HCl- &  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe
- Urotropin & Ammoniumsulfid-Gruppe



Die Gruppen werden in Praktikum nacheinander abgehandelt und es muss kein vollständiger Trennungsgang durchgeführt werden (Ausnahme Lebensmittelchemiker)

# Lösliche Gruppe: Alkalimetalle

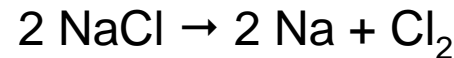
## Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

- *arab.* „al kalja“ für „Pottasche“, alte Bezeichnung für aus Holzaschen gewonnenes Kaliumcarbonat;
- **Vorkommen:** häufig, jedoch nicht elementar, sondern in Form gelöster oder ungelöster Salze: NaCl (Mineral oder im Meerwasser, s. Chloride), KCl (Sylvin),  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Kalifeldspat)
- **Biologische Bedeutung:** essentiell (ca. 100 g pro 70 kg Körpergewicht), Konzentrationen innerhalb und außerhalb der Zellen unterschiedlich  $\Rightarrow$  Membranpotential (überlebenswichtig!), wichtig für Reizleitung in Nervenzellen, Enzymreaktionen, HCl-Bildung und viele weitere Funktionen.
- **Verwendung:** Konservierung und Düngemittel (als Nitrat), Grundchemikalie in Form der Hydroxide (Seifenherstellung), Streusalz.  
Kochsalz als Gewürz, empfohlene Tagesdosis : ca. 3 g NaCl

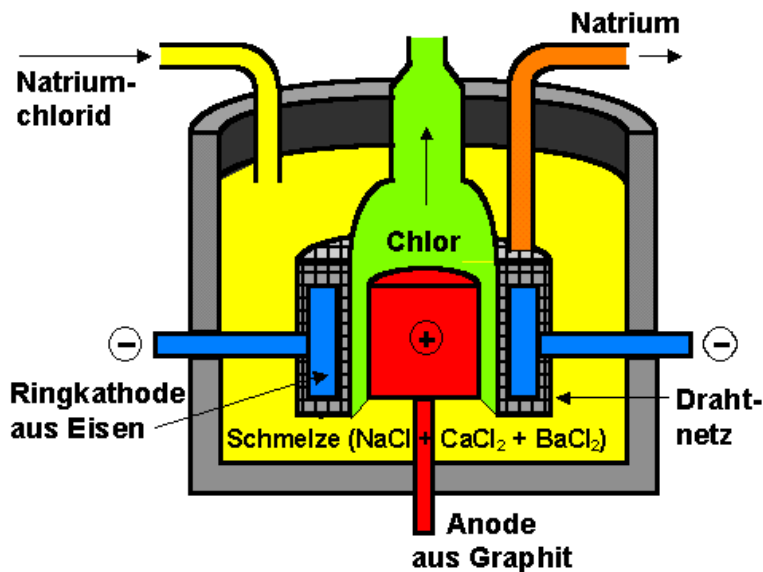
# Lösliche Gruppe: Alkalimetalle

## Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Darstellung der Elemente:



Schmelzflußelektrolyse



### Downs-Verfahren

- $T \approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$
- $U = 6-7 \text{ V}$
- $I = 40000 \text{ A}$
- ca. 60 % CaCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> als Flussmittel zur Schmelzpunkterniedrigung

# Lösliche Gruppe: Alkalimetalle

## Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Reaktion mit Wasser:  $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

Spektralanalytische Nachweise:

Natrium

$\lambda = 589 \text{ nm}$  (gelb)

(bereits sehr geringe Mengen!)

Kalium

$\lambda = 768 \text{ nm}$  (rot)

$\lambda = 404 \text{ nm}$  (violett)



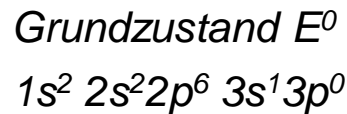
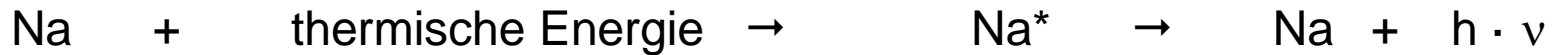
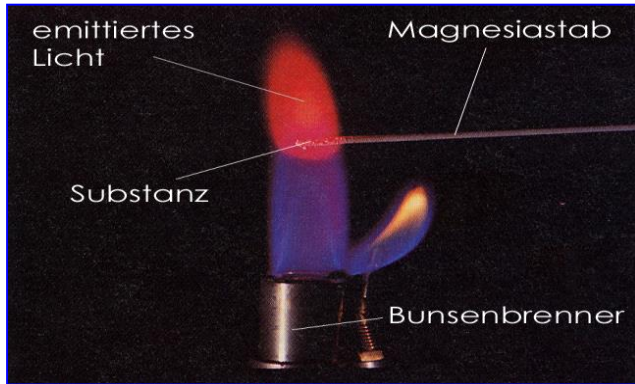
Weitere Nachweise:

$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  wird durch fast alle anderen Metallionen gestört (nicht selektiv)

$\text{KClO}_4$ ; nicht sehr empfindlich (**verboten**)

$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; wird durch  $\text{NH}_4^+$  gestört

# Flammenfärbung bzw. Spektralanalyse

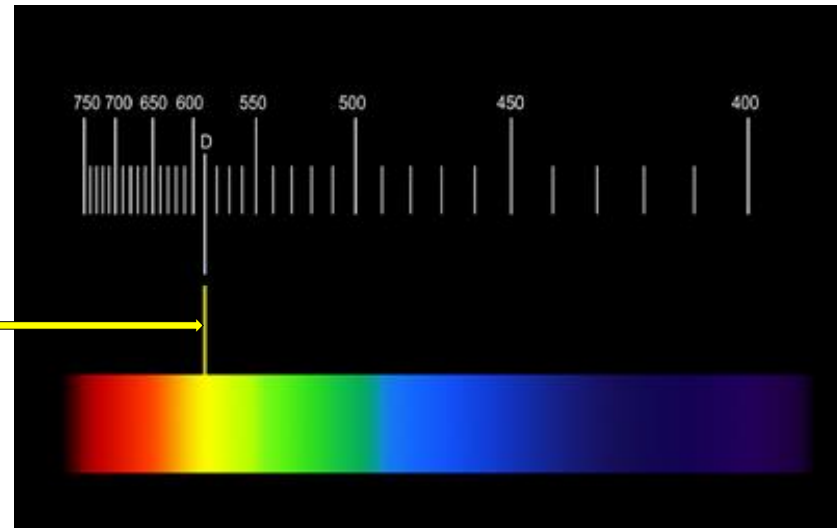


# Spektroskopischer Nachweis von Natrium

$$\Delta E = E^* - E^0 = h \cdot \nu$$

$$\lambda = c / \nu = 589 \text{ nm (gelb)}$$

aufgespalten in 2 Unterniveaus durch Spin-Bahn-Kopplung



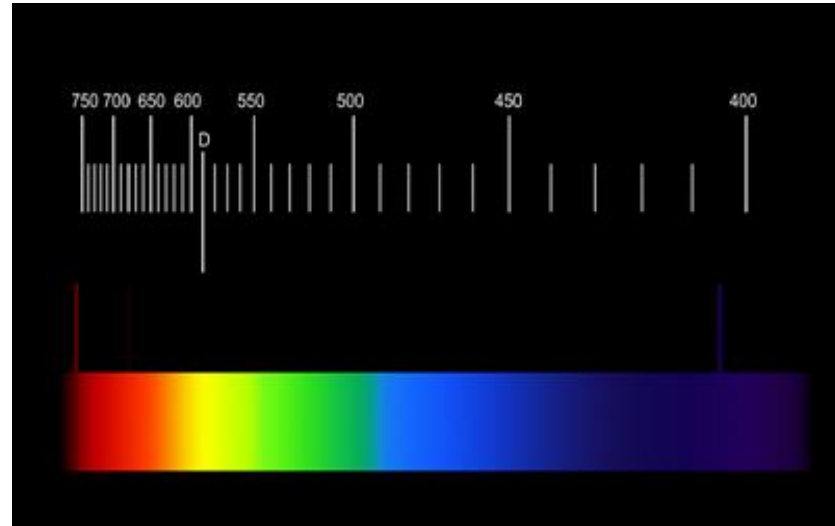
Intensive Gelbfärbung der entleuchteten Brennerflamme, wird bereits von geringsten Na-Mengen verursacht;  $\Rightarrow$  Flammenfärbung sollte für einen positiven Nachweis mindestens eine Minute lang anhalten.

# Spektroskopischer Nachweis von Kalium

Typische Linien bei:

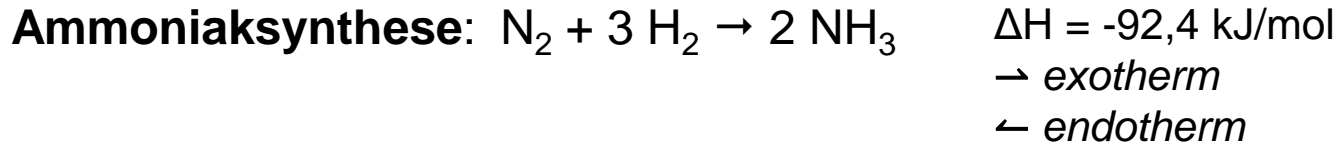
$\lambda = 768 \text{ nm}$  (rot)

$\lambda = 404 \text{ nm}$  (violett)



Geringe Spuren von Kalium färben die entleuchtete Brennerflamme violett. Mit einem Cobaltglas (  $\Rightarrow$  Assistent) lässt sich der häufig dominierende gelbe Farbanteil (Verunreinigungen mit Natrium) herausfiltern.

## Lösliche Gruppe: Ammonium $\text{NH}_4^+$



Syntheseparameter (**Haber-Bosch-Verfahren**):

- $p = 250 - 350 \text{ bar}$
- $T = 450 - 550 \text{ °C}$  (Katalysatorwirksamkeit steigt mit T)
- Katalysator ( $\alpha\text{-Fe}$ ) aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Zusätze von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- ⇒ ca. 17 Vol%  $\text{NH}_3$  im Reaktionsgemisch
- ständige Entfernung von  $\text{NH}_3$  aus dem Reaktionssystem



# Lösliche Gruppe: Ammonium $\text{NH}_4^+$

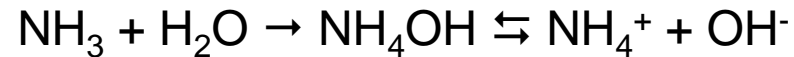


*Ohne die industrielle Synthese von Ammoniak könnte ein Großteil der heutigen Weltbevölkerung nicht ernährt werden.*

*Geschätzt stammt jedes zweite Stickstoff-Atom in unserem Körper aus dem Haber-Bosch-Prozess.*

# Lösliche Gruppe: Ammonium $\text{NH}_4^+$

Reaktion mit Wasser:



Löslichkeit: ca. 700 l  $\text{NH}_3$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$



Reaktion mit Säuren:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$



Nachweis :  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

- Geruch
- Nebelbildung mit HCl
- feuchtes Indikatorpapier reagiert farblich alkalisch

## Lösliche Gruppe: Magnesium Mg

Reaktion mit NaOH oder Ammoniak:  $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$

Reaktion mit Ammoniak und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\rightarrow$  keine Fällung



Massenwirkungsgesetz

# Massenwirkungsgesetz



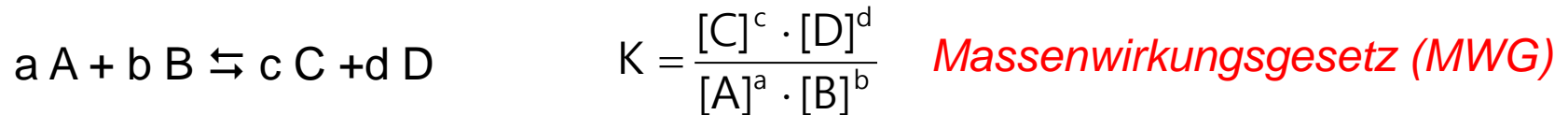
Reaktionsgeschwindigkeiten:  $v_{\text{hin}} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$       $v_{\text{rück}} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

Im Gleichgewicht:  $v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Massenwirkungsgesetz (MWG)  $\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

# Chemisches Gleichgewicht



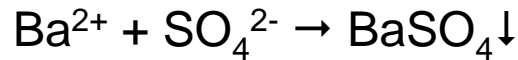
Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist nur abhängig von der Reaktionstemperatur, also nicht von den Konzentrationen oder vom Druck.

$K \gg 1$ : Reaktion verläuft nahezu vollständig in Richtung der Endprodukte ( $\rightarrow$ ).

$K \sim 1$ : Reaktionspartner liegen in vergleichbar großen Konzentrationen vor.

$K \ll 1$ : Reaktion läuft praktisch nicht ab, es liegen überwiegend die Ausgangsstoffe vor ( $\leftarrow$ ).

# Löslichkeitsprodukt



MWG

$$K = \frac{[\text{BaSO}_4]}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{BaSO}_4]}{K} = \text{const.} = K_L \quad \text{p}K_L = -\log K_L$$

Das **Löslichkeitsprodukt**  $K_L$  gibt das Produkt der Konzentrationen der Ionen eines Elektrolyten in seiner gesättigten Lösung an.

## Lösliche Gruppe: Magnesium Mg

Reaktion mit NaOH oder Ammoniak:  $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$

Reaktion mit Ammoniak und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\rightarrow$  keine Fällung



**Massenwirkungsgesetz**

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Bei gegebener  $\text{NH}_3$ -Konzentration wird durch Erhöhung der  $\text{NH}_4^+$ - die  $\text{OH}^-$ -Konzentration verringert.

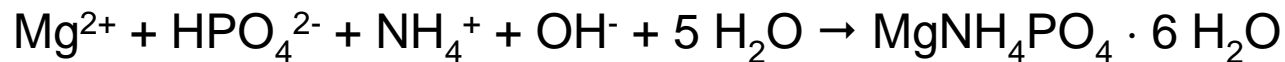
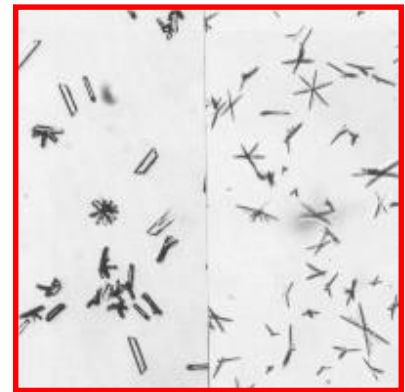
Zusätzlich: Verringerung der  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration durch Bildung löslicher Mg-Komplexe in ammoniumsalzhaltiger Lösung.

$\Rightarrow$  **Löslichkeitsprodukt**  $K_L = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$  wird nicht überschritten.

# Magnesium-Nachweise

Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat:

Zu der schwach sauren Probelösung gibt man 1 Tropfen 2,5 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung und versetzt dann mit ca. 5 Tropfen halbkonz. Ammoniaklösung. Innerhalb von 5 Minuten fällt beim Erwärmen im Wasserbad  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Form sargdeckel-ähnlicher, bei schneller Kristallisation sternförmiger Kristalle aus ( $\Rightarrow$  Jander/Blasisus, 283, Abb. 13.13).



Andere Kationen, wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ , ergeben ebenfalls Fällungen mit Phosphat.



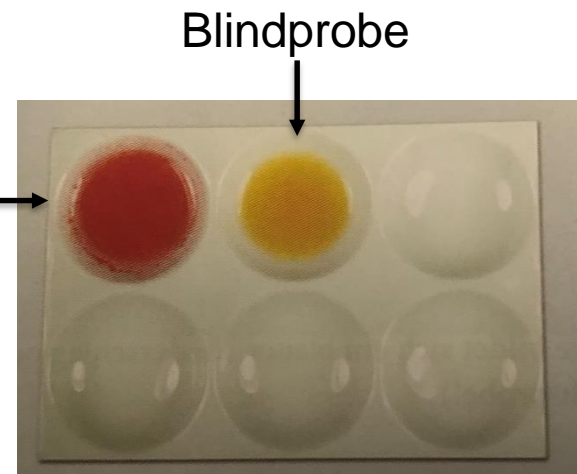
# Magnesium-Nachweise

Nachweis als Farblack:

Auf einer Tüpfelplatte versetzt man einige Tropfen der Probelösung mit 1 – 2 Tropfen Reagenzlösung. Danach gibt man tropfenweise verd. NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Es bildet sich ein tiefblauer Farblack mit Magneson oder Chinalizarin und ein roter mit Titangelb, bei geringer  $Mg^{2+}$ -Konzentration nur eine entsprechende Färbung.

Positiver Nachweis:

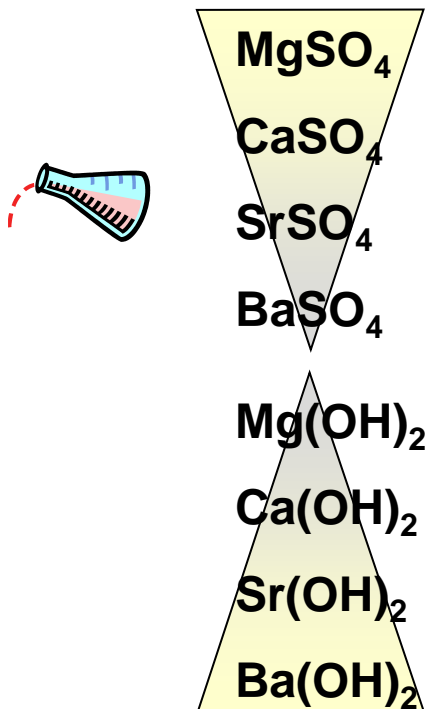
Roter Magnesium-Titangelb-Farblack



Auf jeden Fall **Blindprobe** durchführen!

# Löslichkeit von Salzen

- Gitterenergie (bei der „Auflösung“ aufzubringende Energie)
- Hydratationsenthalpie der Ionen (freigesetzte Energie)



Gitterenergien ändern sich nur wenig, da das Sulfation viel größer als die Kationen ist  $\Rightarrow$   
 Löslichkeit  $\sim$  Hydratationsenthalpie der Kationen

Gitterenergien hängt von der Kationengröße ab  $\Rightarrow$   
 Löslichkeit  $\sim$  Radius der Kationen

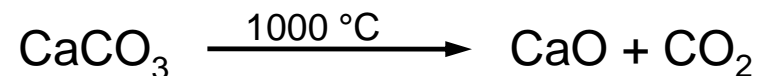
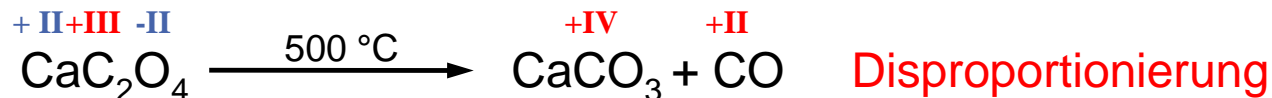
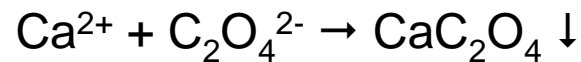
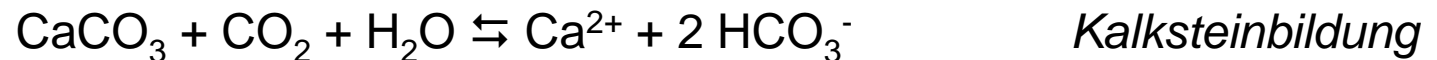
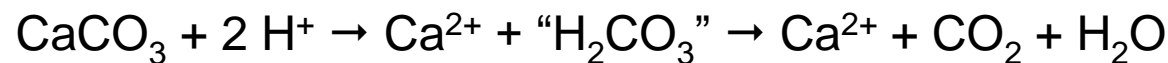
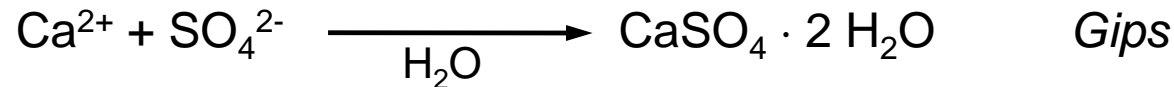
# Ammoniumcarbonatgruppe: Erdalkalimetalle

## Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

- Name abgeleitet von benachbarten Hauptgruppen: Alkalimetalle (1. HG), Erdmetalle (3. HG)
- **Vorkommen:** Mg und Ca häufig, in Form von Carbonaten, Silikaten und Sulfaten häufig, z. B. als  $\text{CaCO}_3$  (Marmor, Kalkstein, Kreide),  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  (Dolomit),  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$  (Olivin),  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserit),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Gips), u. v. a.
- **Biologische Bedeutung:** Bei der Physiologie von Pflanzen und Tieren haben sie wichtige Funktionen (Magnesium und Calcium); z. B. Chlorophyll-Molekül mit zentralem  $\text{Mg}^{2+}$ .  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  spielen bei Tieren in der Muskelphysiologie entscheidende Rolle.  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ) bilden wichtige Knochenbestandteile. Lösliche Ba-Verbindungen sind toxisch.
- **Verwendung:** Mg (Legierungsbestandteile), Ca (Reduktionsmittel in der Metallurgie, Baustoffe, Füllstoffe), Sr (Leuchtstoffbestandteil), Ba (Legierungsbestandteile)

# Ammoniumcarbonatgruppe: Erdalkalimetalle

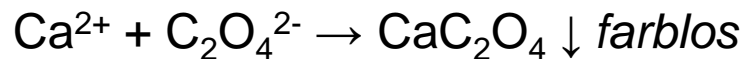
Be, Mg, **Ca**, Sr, Ba, Ra



# Ammoniumcarbonatgruppe: Erdalkalimetalle

## Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

Nachweis von Calcium:



in ammoniakalischer oder schwach essigsaurer Lösung

Störung:  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  fallen ebenfalls als Oxalate.

Abhilfe:  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  durch Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  vorher entfernen.

$$K_L(\text{CaSO}_4) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$K_L(\text{SrSO}_4) \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$K_L(\text{BaSO}_4) \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Nachweis von Strontium:

$\text{Sr}^{2+}$ -haltige Lösung wird mit gesättigter (!)  $\text{CaSO}_4$ -Lösung versetzt

⇒ langsame Fällung von  $\text{SrSO}_4$ , meist nur als Trübung der Lösung.

Störung:  $\text{Ba}^{2+}$  fällt ebenfalls als Sulfat.

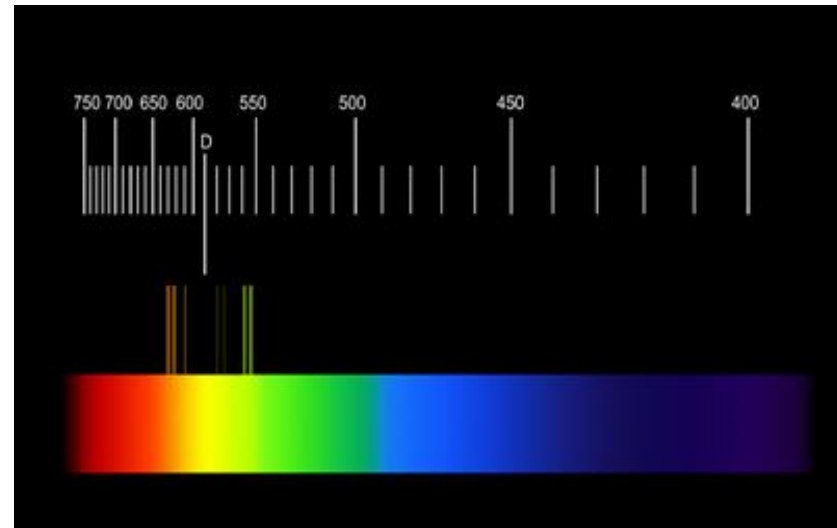
Abhilfe:  $\text{Ba}^{2+}$  durch Fällung als  $\text{BaCrO}_4$  im schwach Sauren vorher entfernen.

# Spektroskopischer Nachweis von Calcium

Typische Linien bei:

$\lambda = 622 \text{ nm}$  (rot)

$\lambda = 553 \text{ nm}$  (grün)



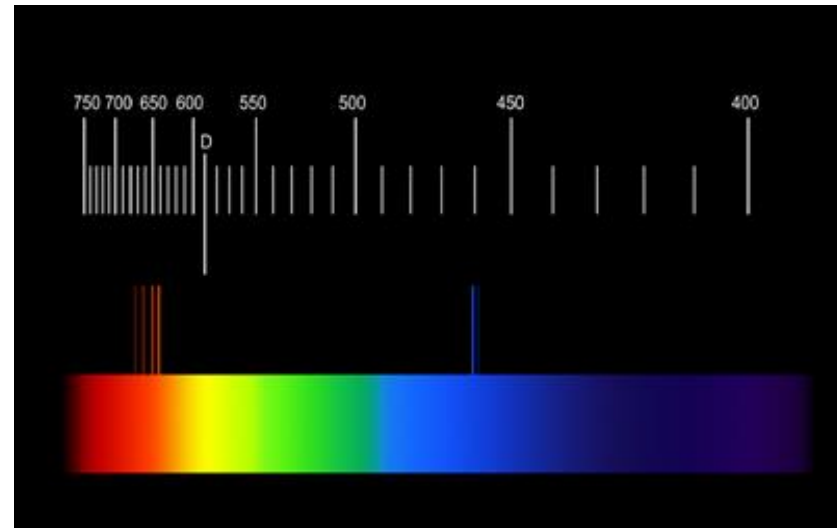
Calciumverbindungen zeigen eine ziegelrote Flammenfärbung.

# Spektroskopischer Nachweis von Strontium

Typische Linien bei:

$\lambda = 600 - 670 \text{ nm}$  (mehrere rote)

$\lambda = 461 \text{ nm}$  (blau),  
nicht immer sichtbar



Die intensive karminrote Flammenfärbung durch Strontium-Salze ist sehr charakteristisch.

# Ammoniumcarbonatgruppe: Erdalkalimetalle

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra



Nachweis von Barium:

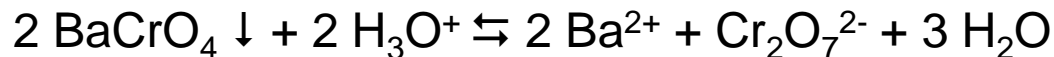


Störung: keine,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  geben unter den Bedingungen keinen Niederschlag



$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

d. h. über den pH-Wert lässt sich die  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  einstellen; diese ist Neutralen bzw. Basischen groß genug für die Fällung von  $\text{CaCrO}_4$  und  $\text{SrCrO}_4$  und im stark Sauren für die Fällung von Bariumchromat zu gering.



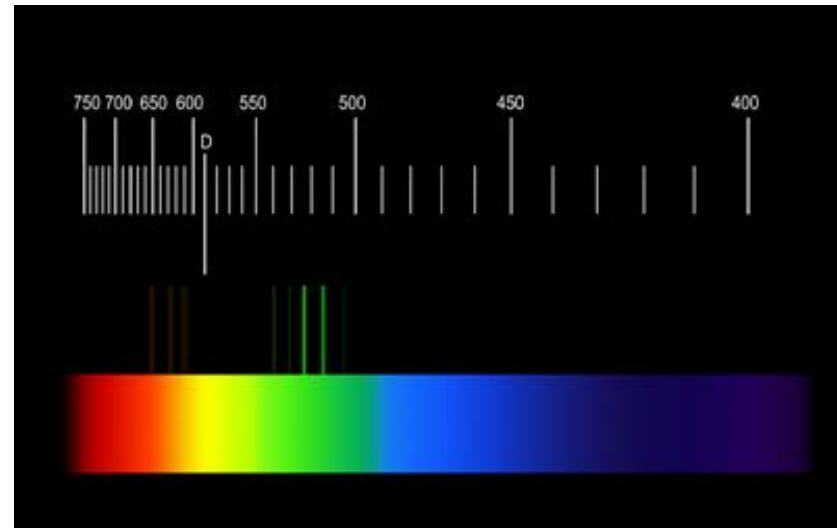


# Spektroskopischer Nachweis von Barium

Typische Linien bei:

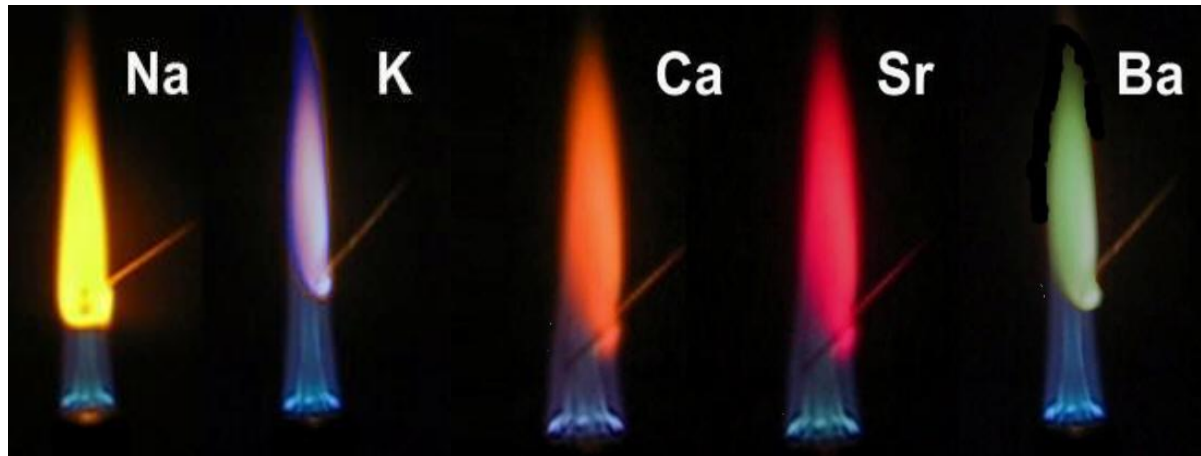
$\lambda = 514 \text{ nm}$  (grün)

$\lambda = 524 \text{ nm}$  (grün)



Bariumverbindungen zeigen eine fahlgrüne Flammenfärbung (mehrere grüne Linien).

# Flammenfärbungen im Überblick



siehe auch: **Spektraltafel**, *Jander /Blasius, Anorganische Chemie I*, **2016**, 18, 641

# Trennungsgang der Ammoniumcarbonat-Gruppe



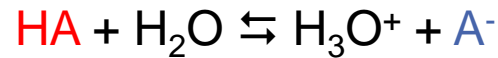
Nachweis als  
 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
 oder „Farblack“



- In 3 – 5 Tropfen halbkonz.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  lösen
- mit 5 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnen
- zum Sieden erhitzen
- 2 Tropfen konz.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  zugeben ( $\text{pH} \approx 5$ )

# Puffersysteme

Puffersysteme bestehen aus einer schwachen Säure (Base) und einem Salz dieser schwachen Säure (Base).



$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

**Puffergleichung**

***Henderson-Hasselbalch-Gleichung***

# Puffersysteme

Wirksamer Puffer liegt vor, wenn das Stoffmengen- bzw. (molare) Konzentrationsverhältnis Säure/Base im Bereich zwischen 1:10 und 10:1 liegt.

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Beispiel:

Essigsäure-Puffer;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_s = 4,75$

Säurezugabe:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{H}_2\text{O}$

Basenzugabe:  $\text{OH}^- + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$

$\Rightarrow$  pH bleibt weitgehend konstant.

# Trennungsgang der Ammoniumcarbonat-Gruppe

