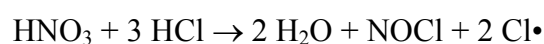


## 2 Analytik

### 2.1 Lösungsvorgänge, Aufschlüsse und Vorproben

#### 2.1.1 Das Lösen einer Analysesubstanz

Die zu analysierende Substanz im qualitativen Grundpraktikum ist ein Gemisch aus mehreren Verbindungen oder Elementen (z.B.: *Zn, Fe, Sn, ...*). Hierbei können sowohl salzartige Verbindungen (z. B.: *NaCl, BaCO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...*), wie auch Stoffe mit hohem kovalenten Bindungsanteil sein (z.B.: *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ...*). Die salzartigen Verbindungen lösen sich meist mehr oder minder gut in H<sub>2</sub>O, bis auf diejenigen mit einem niedrigen Löslichkeitsprodukt. Hierbei kann das Erwärmen bis zum Sieden manchmal eine Hilfe sein. Die Elementoxide werden in saure und basische Oxide unterschieden. Die sauren Oxide (meist die Nichtmetalloxide wie SiO<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, etc. aber auch Metalloxide höherer Oxidationsstufen, wie CrO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, etc.) werden durch Zugabe von H<sub>2</sub>O zur Säure, sie werden daher auch **Säureanhydride** genannt (z.B.:  $P_4O_{10} + 6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_4$  (*Phosphorsäure*),  $WO_3 + H_2O \rightarrow H_2WO_4$  (*Wolframsäure*), ...). Die basischen Oxide (meist die Metalloxide niedriger Oxidationsstufen, wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, etc.) werden durch Wasserzugabe zur Base und werden daher auch **Basenanhydride** genannt (z.B.:  $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ ,  $TiO_2 + 2 H_2O \rightarrow Ti(OH)_4$ , ...). Generell gilt für eine Element, das mehrere Oxide bilden kann, dass immer dasjenige mit der höchsten Oxidationsstufe am sauersten ist (z.B.: *CrO (Oxidationsstufe des Chroms +II) ⇒ basisches Oxid, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oxidationsstufe des Chroms +III) ⇒ amphoterer Oxid, CrO<sub>3</sub> (Oxidationsstufe des Chroms +VI) ⇒ saures Oxid*). Beim Lösen der sollte man daher beachten, dass sich die sauren Oxide am besten in Laugen und die basischen Oxide am besten in Säuren lösen. Die **amphoterer** Oxide lösen sich in beidem (z.B.:  $ZnO + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$  und  $ZnO + 2 OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ ). Da man bei den sog. Kationenanalysen davon ausgeht, dass nicht wenige der Kationen als Oxid in der Analyse vorliegen bietet es sich an dem Lösungsversuch mit H<sub>2</sub>O einen Lösungsversuch mit verdünnter und ggf. auch konzentrierter Salzsäure anzuschließen. Sollten auch mit halbstündigem Kochen in konzentrierter Salzsäure noch nicht alle Verbindungen in Lösung gehen, bietet es sich an das Lösen in verdünnter und ggf. mit konzentrierter Salpetersäure zu versuchen, da diese durch ihre oxidierende Wirkung es möglicherweise vermag die entsprechende Verbindung in Lösung zu bringen. Reicht die Oxidationskraft der Salpetersäure nicht aus, muss Königswasser verwendet werden, da dies durch die Entstehung von atomarem Chlor eine deutlich größere Oxidationskraft besitzt:



Reihenfolge der Lösungsmittel:

1. H<sub>2</sub>O (erst kalt, dann siedend)
2. verd. HCl<sub>aq</sub> (erst kalt, dann siedend)
3. konz. HCl<sub>aq</sub> (erst kalt, dann siedend, bis hin zu 30 min "kochen")
4. verd. HNO<sub>3</sub> (erst kalt, dann siedend)
5. konz. HNO<sub>3</sub> (erst kalt, dann siedend)
6. Königswasser (3 Teile HCl<sub>aq</sub> + 1 Teil HNO<sub>3</sub>)

Bis auf den mit Wasser sollten alle Löseversuche im Abzug durchgeführt werden, da beim Erhitzen von Salzsäure gasförmiges HCl aus dem Wasser austritt, beim Lösen mit HNO<sub>3</sub> Stickoxide entstehen könnten und beim Lösen in Königswasser elementares Chlor aus der Reaktionsmischung in die Gasphase übergeht.

### 2.1.2 Aufschlußmethoden

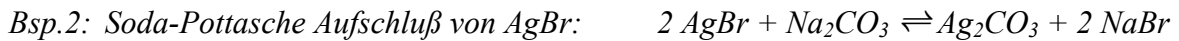
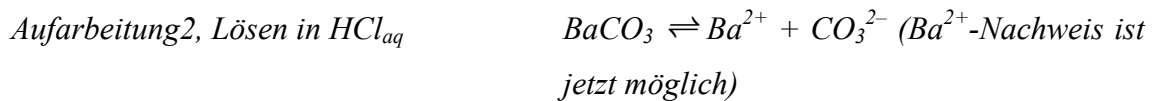
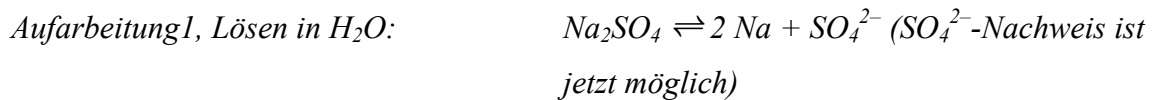
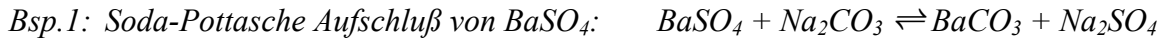
Sollte trotz aller Lösungsversuche dennoch ein oder mehrere schwerlösliche Rückstände verbleiben, bleibt noch die Möglichkeit diese aufzuschließen. Mögliche schwerlösliche Rückstände könnten sein:

Farbe	mögliche Verbindung	Aufschlußmethode
weiß / farblos	Oxide mit <i>nicht</i> -farbigem Kation	je nach dem ob es sich um ein basisches oder ein saures Oxid handelt den umgekehrten Aufschluß, also für basische Oxide den sauren Aufschluß und für saure Oxide den basischen Aufschluß (Soda-Pottasche-Aufschluß).
	Erdalkalimetall- oder Bleisulfat,	Soda-Pottasche Aufschluß
	Zr <sub>3</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub>	Soda-Pottasche Aufschluß
	Silberhalogenide	Soda-Pottasche Aufschluß
	Silicate	Soda-Pottasche Aufschluß
	SnO <sub>2</sub>	Freiberger Aufschluß
gelb	WO <sub>3</sub>	Lösen in NaOH
rot	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	saurer Aufschluß
grün	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxidationsschmelze
schwarz	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxidationsschmelze

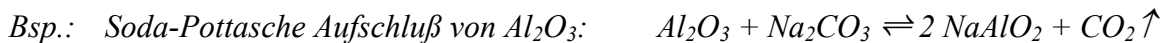
### 2.1.2.1 Der Soda-Pottasche Aufschluß (basischer Aufschluß)

Der schwerlösliche Rückstand wird mit der ca. 10-fachen Menge eines 1:1 Gemisches aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf dem Brenner erhitzt. Die Mischung der beiden Carbonate führt zu einem **Eutektikum**, d.h. der Schmelzpunkt der Salzmischung ist niedriger als die Schmelzpunkte der beiden einzelnen Verbindungen. Dieser Aufschluß kann auf zwei Arten wirken:

1. Ionenaustauschreaktion:



2. Das Carbonat als Lieferant für Oxid-Anionen:



### 2.1.2.2 Der saure Aufschluß

Der saure Aufschluß ist wichtig für die basischen Metalloxide. Der schwerlösliche Rückstand wird hierbei mit der ca. 6-fachen Menge an  $\text{KHSO}_4$  versetzt und über dem Bunsenbrenner erhitzt. Bei Temperaturen bis zu  $250^\circ\text{C}$  entweicht hierbei zuerst Wasser unter Bildung des Disulfats (sog. **Kondensationsreaktion**):



Das Disulfat zerlegt sich dann in Sulfat und  $\text{SO}_3$  (das Anhydrid der Schwefelsäure), welches eine starke Lewis-Säure darstellt:



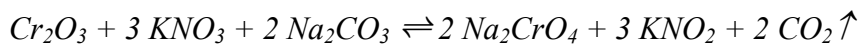
Die starke Lewis-Säure  $\text{SO}_3$  reagiert mit dem basischen Metalloxid unter Bildung des Metallsulfats.



### 2.1.2.3 Die Oxidationsschmelze

Bei der Oxidationsschmelze wird der schwerlösliche Rückstand mit einer 1:1-Mischung aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  versetzt und dann über dem Bunsenbrenner erhitzt. Hierbei gehen schwerlösliche oxidierbare Verbindungen in einen leichter löslichen, aber höher oxidierten Zustand über.

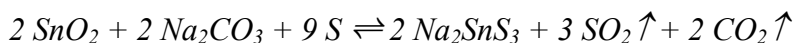
Bsp.: Oxidationsschmelze von  $Cr_2O_3$ :



### 2.1.2.4 Der Freiburger Aufschluß

Beim Freiburger Aufschluß wird der schwerlösliche Rückstand mit einer 1:1 Mischung aus elementarem Schwefel und Natriumcarbonat umgesetzt. Der Freiburger Aufschluß schließt Substanzen auf, die lösliche Thiosalze bilden.

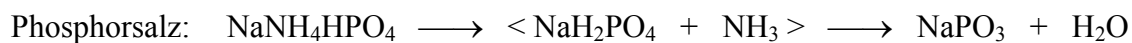
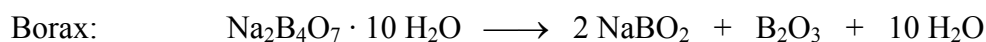
Bsp.: Freiburger Aufschluß von  $SnO_2$  (Zinnstein)



## 2.1.3 Vorproben

### 2.1.3.1 Die Borax- oder Phosphorsalzperle

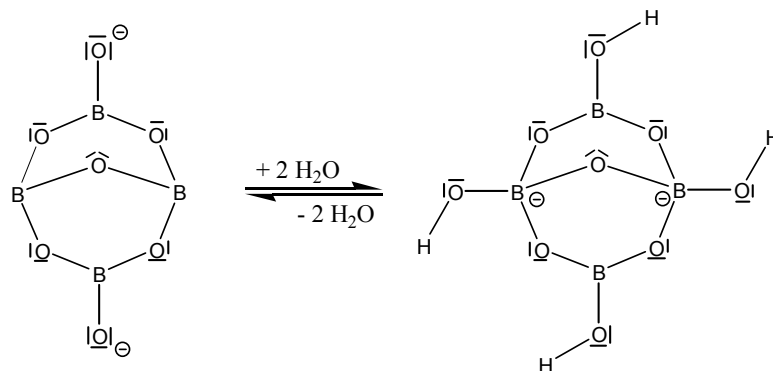
Borax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ ) oder Phosphorsalz ( $NaNH_4HPO_4$ ) zerlegen sich in der Hitze zu den jeweiligen *meta*-Boraten bzw. *meta*-Phosphaten, entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen:



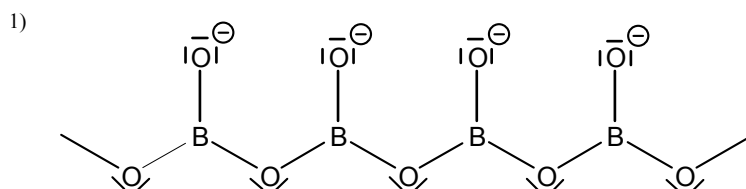
$NaBO_2$  ist das Natrium-*meta*-Borat,  $NaPO_3$  ist das Natrium-*meta*-Phosphat.

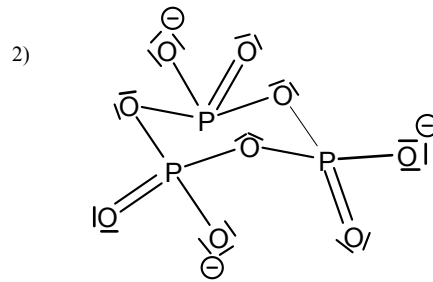
(*meta* ist die Bezeichnung für die wasserärmere Form einer Säure, die wasserreichste Form einer Säure wird *ortho* genannt; Bsp.:  $H_3PO_4$  ist die *ortho*-Phosphorsäure,  $HPO_3$  ist die *meta*-Phosphorsäure; die Oxidationsstufe des zentralen Kations (hier: P) ändert sich dabei nicht).

Struktur von Borax:

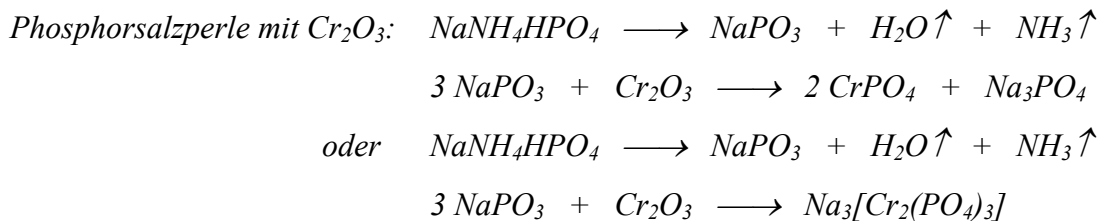
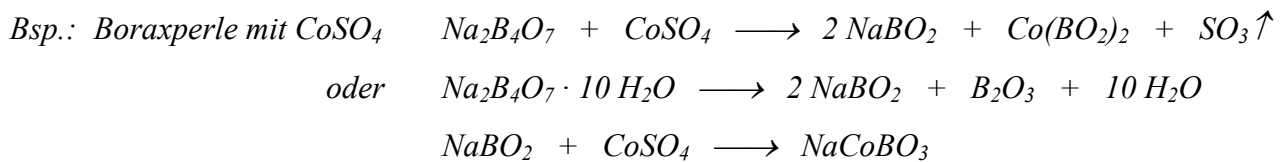


Strukturen des *meta*-Borat<sup>1)</sup> und des *meta*-Phosphat<sup>2)</sup>:





Wird etwas Borax oder Phosphorsalz an einem Magnesiastäbchen geschmolzen findet die oben beschriebene Reaktion statt. Wird nach dem Erkalten der Schmelze das Stäbchen mit etwas (geringste Mengen reichen aus) der zu testenden Substanz versetzt und nochmals geschmolzen entstehen aus dem oben beschriebenen **oligomeren** bzw. **polymeren** Anionen in der Hitze deren koordinativ nicht abgesättigte Monomere (das monomere  $[\text{BO}_2]^-$  weist anstelle der zuvor gezeigten Koordinationszahl 3 eine 2er-Koordination auf, das monomere  $[\text{PO}_3]^-$  eine 3 statt der oben gezeigten 4er-Koordination), welche sehr gut zum entsprechenden farbigen Metallborat bzw. -phosphat reagieren können.

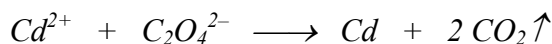


Für die charakteristischen Färbungen der Perlreaktionen siehe Folie 2.1a.

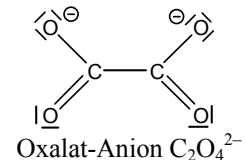
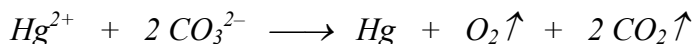
### 2.1.3.2 Erhitzen im Glühröhrchen

Salze leicht flüchtiger Säuren oder Basen können durch das Erhitzen im Glühröhrchen ebenso ausgetrieben werden, wie leicht flüchtige Metalle (z.B.:  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$ , ...) nach deren Reduktion zum Element. Die besten Resultate mit dem Glühröhrchen werden für die Vorprobe von  $\text{Cd}$  unter Zugabe von Oxalat und  $\text{Hg}$  unter Zugabe von Carbonat erhalten.

Bsp.: Glühröhrchenversuch mit  $\text{Cd}$  und Oxalat:



Glühröhrchenversuch mit  $\text{Hg}$  und Carbonat:



### 2.1.3.3 Flammenfärbung und Spektroskopie

Elemente mit einer niedrigen 1. Ionisierungsenergie lassen sich durch die Bunsenflamme elektronisch anregen, d.h. ein Elektron der äußeren Schale wird durch Energiezufuhr in eine höhere Schale ( $\equiv$  auf ein höheres energetisches Niveau angehoben). Beim Zurückkehren aus diesem **angeregten Zustand** in den **Grundzustand** ( $\equiv$  beim Zurückfallen des Elektrons in seine ursprüngliche Schale) wird diese Energie in Form von Licht wieder abgegeben ( $\equiv$  **emittiert**), dies ist die charakteristische Flammenfärbung. In einem Spektroskop sind dabei die für dieses Element typischen verschiedenen Linien ( $\equiv$  Energiestufen) zu betrachten, das sog. **charakteristische Spektrum**. Hierbei handelt es sich um ein **Emissionsspektrum** ( $\equiv$  Licht wird ausgesendet beim "Zurückfallen" der Elektronen) im Gegensatz zur Färbung bei den Komplexen, wobei aus weißem Licht die Wellenlänge "herausgefiltert" wird, die zur Anregung der Elektronen notwendig ist und dabei die entsprechende **Komplementärfarbe** zu betrachten ist.

Im Praktikum ist die Flammenfärbung v.a. wichtig für die Elemente Lithium, Natrium (einziger Nachweis), Kalium, Calcium, Strontium und Barium. Dabei wird in der Bunsenflamme das vorliegende Metallkation  $M^{x+}$  zuerst zum elementaren (und bei dieser Temperatur auch gasförmigen) Metall reduziert, welches dann das charakteristische Spektrum aussenden kann.

## 2.2 Anionennachweise I – Die Kationenanalysen

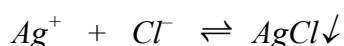
### 2.2.1 Der Soda-Auszug

Um auch die Anionen der schwerlöslichen Salze zu erhalten, wird die Ursubstanz mit einer relativ konzentrierten Soda-Lösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung) ca. 20 min. "gekocht". Hierbei werden die vorliegenden Verbindungen in ihre Carbonate überführt, die nachzuweisenden Anionen gehen in Lösung. In den Kationenanalysen handelt es sich dabei um die folgenden nachzuweisenden Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

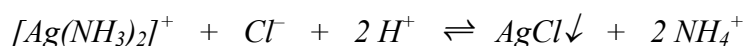
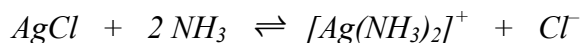
### 2.2.2 Das $\text{Cl}^-$ -Anion

Das Chlorid-Anion (Cl in der Oxidationsstufe  $-1$ ) ist als das Säure-Anion des Chlorwasserstoffs zu bezeichnen, welcher bei Zimmertemperatur eine starke, gasförmige BRØNSTEDT-Säure ist und sich bis zu max. 42% in Wasser löst. Die Lösung ist die Salzsäure. Chlorid ist ein schwaches Reduktionsmittel, vermag jedoch beispielsweise im HCl-Auszug Chromat zu Cr(III) unter Entwicklung von elementarem Chlor zu reduzieren. Die wenigen schwerlöslichen Chloride ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ) lösen sich nicht in starken Säuren, allerdings wird durch Zugabe eines Oxidationsmittels (am besten Königswasser)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{HgCl}_2$  überführt.  $\text{AgCl}$  kann sich bei Zugabe von HCl durch Komplexbildung ( $\text{AgCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^-$ ) lösen, oder auch bei Zugabe von  $\text{NH}_3$  unter Bildung des Diamminsilber(I)-Komplexes ( $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ ).

**Nachweis von  $\text{Cl}^-$ :** Der Soda-Auszug wird mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und mit wenigen Tropfen Silbernitrat-Lösung versetzt. Es fällt weißes Silber(I)chlorid aus.

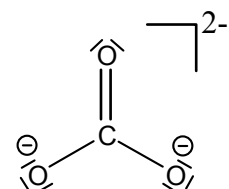


Bei Zugabe von Ammoniak-Lösung löst sich dieser Niederschlag wieder auf, bei erneuter Zugabe von Salpetersäure fällt  $\text{AgCl}$  wieder aus.



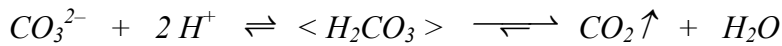
### 2.2.3 Das $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion

Das Carbonat-Anion ist das Säure-Anion der unbeständigen Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , die zu einem verschwindend geringen Prozentsatz beim Lösen ihres gasförmigen Anhydrids  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht. Bei der Kohlensäure handelt es sich um eine schwache Säure, welche mit einer

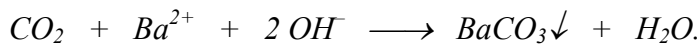


starken Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, ...) aus ihren Salzen vertrieben werden kann und dabei auch gleich in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Nachweis von  $\text{CO}_3^{2-}$ :** Ein wenig der Ursubstanz wird in einem Gasprüfröhrchen mit Säure versetzt. Dabei wird das Carbonat in  $\text{CO}_2$  überführt, welches sich, da gasförmig, aus der Reaktionsmischung entfernt.

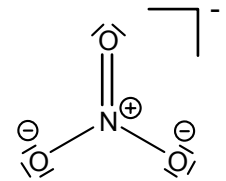


Das freiwerdende  $\text{CO}_2$  wird durch eine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung geleitet in der dabei dann weißes/farbloses  $\text{BaCO}_3$  ausfällt.



## 2.2.4 Das $\text{NO}_3^-$ -Anion

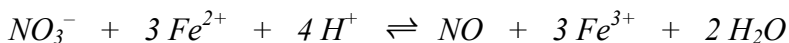
Das Nitrat-Anion ist das Säure-Anion der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ , die nicht nur eine starke Säure, sondern auch ein gutes Oxidationsmittel ist. Alle Nitratsalze sind leicht löslich, so können die entsprechenden Nitrat-Nachweise, sowohl aus dem Soda-Auszug, als auch aus wässriger Lösung durchgeführt werden.



Es ist jedoch anzuraten die Nitrat-Nachweise aus dem Soda-Auszug durchzuführen, da hierin eventuell vorhandene Störionen durch Bildung der entsprechenden Carbonate beseitigt werden. Je nach Potential und Konzentration des Reduktionsmittels, pH-Wert und Konzentration der Nitrat-Lösung, kann vom Nitrat (Stickstoff in der Oxidationsstufe +V) zum Nitrit (Stickstoff in der Oxidationsstufe +III), zum NO (Stickstoffmonoxid, Stickstoff in der Oxidationsstufe +II) oder gar zum Ammoniak (Stickstoff in der Oxidationsstufe -III) reduziert werden.

### **Nachweis von $\text{NO}_3^-$ : 1. Ringprobe**

Der Soda-Auszug oder die wässrige Lösung wird mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ - oder mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung versetzt. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Hierbei entsteht allerdings noch kein sichtbares Produkt. Unterschichtet man jetzt die Reaktionsmischung vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man zwei Phasen (unten die dichtere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Phase, oben die weniger dichte  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase) und an der Phasengrenze ist ein braunvioletter (auch: amethystfarbener) Ring zu sehen, der von der Bildung des Pentaquanitrosyleisen(II)-Kations herrührt:

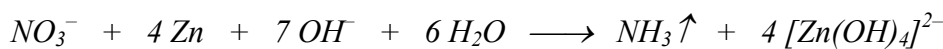


Hierbei wird durch die hygroskopische Wirkung der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dem Hexaquaeeisen(II)-Komplex ein Wasser-Ligand entzogen und dieser durch einen Nitrosyl-Liganden ersetzt.

Ohne, dass es von außen erkennbar wäre findet nach Bildung des Pentaquanitrosyleisen(II)-Komplexes noch eine intramolekulare Redoxreaktion statt, worin das Fe von der Oxidationsstufe +II auf +III oxidiert wird und der Nitrosyl-Ligand (NO, Stickstoffmonoxid) zum  $\text{NO}^-$  (Nitroxyl-Anion) reduziert wird. Somit ist der  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ -Komplex als Pentaquanitroxyleisen(III)-Komplex zu bezeichnen.

## 2. Reduktion zum $\text{NH}_3$

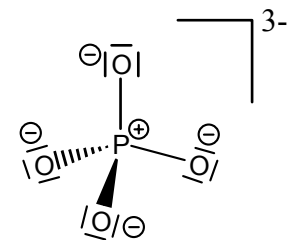
Der Soda-Auszug oder die wässrige Lösung wird mit NaOH alkalisch gemacht und mit etwas elementarem Zink versetzt. In alkalischer Lösung wird Zn zu  $\text{Zn}^{2+}$  oxidiert und reagiert dabei mit 4  $\text{OH}^-$ -Anionen zum Tetrahydroxozinkat(II)-Komplex, während  $\text{NO}_3^-$  zum  $\text{NH}_3$  reduziert wird:



Der freiwerdende Ammoniak kann über Geruch oder die Grünfärbung eines darüber gehaltenen feuchten Indikatorpapiers nachgewiesen werden.

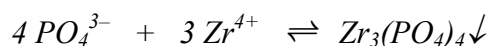
### 2.2.5 Das $\text{PO}_4^{3-}$ -Anion

Das Phosphat-Anion ist das Säureanion der dreiprotonigen Phosphorsäure (besser *ortho*-Phosphorsäure), die in ihrer ersten Protolysestufe als starke Säure wirkt. So ist es auch hier nicht allzu leicht möglich die Phosphorsäure durch Zugabe einer starken Säure aus den Phosphaten zu erhalten. Die Phosphorsäure zeichnet sich durch ihre Fähigkeit aus Kondensationsreaktionen einzugehen (z.B.  $3 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  ( $\equiv \text{HPO}_3$ , *meta*-Phosphorsäure, s. Kapitel 2.1.3.1), was eine wichtige biologische Bedeutung besitzt (Energieförderer für den Menschen und andere Säugetiere).



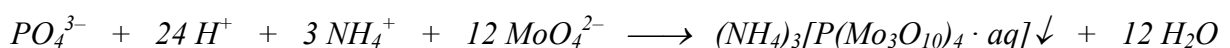
#### Nachweis von $\text{PO}_4^{3-}$ : 1. Nachweis als $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$

Der Soda-Auszug wird mit konz. Salzsäure stark angesäuert und mit einer  $\text{ZrOCl}_2$ -Lösung versetzt. Es fällt nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag von  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  aus:



#### 2. Nachweis als Ammoniummolybdatphosphat

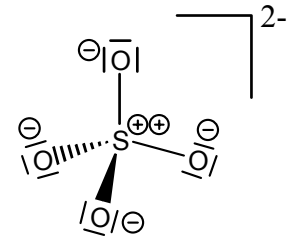
Der Soda-Auszug wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. (Das feste  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (Ammoniumheptamolybdat) löst sich im alkalischen unter Bildung des monomeren Molybdat-Anions  $\text{MoO}_4^{2-}$ :  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 8 \text{OH}^- \rightleftharpoons 7 \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Mit dem  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anion bildet das Molybdat-Anion das gelbe  $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$ -Anion (Molybdatophosphat-Anion) einer sog. **Heteropolysäure**:



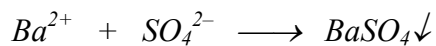
*Dieser Nachweis ist recht empfindlich, da für die Bildung des Heteropolysäure-Anions nur ein P-Atom auf 12 Mo-Atome benötigt wird.*

### 2.2.6 Das $\text{SO}_4^{2-}$ -Anion

Das Sulfat-Anion ist das Säure-Anion der zweiprotonigen Schwefelsäure, deren beide Protolysestufen als stark zu bezeichnen sind. Daher ist es meist auch nicht möglich Sulfate durch Säurezugabe aus ihren Salzen auszutreiben. Die Schwefelsäure besitzt ein geringes Oxidationspotential und kann bei Zugabe eines Reduktionsmittels zum  $\text{SO}_2$  reduziert werden.



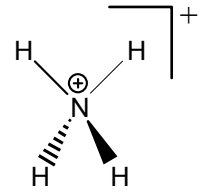
**Nachweis von  $\text{SO}_4^{2-}$ :** *Der Soda-Auszug wird mit Salzsäure angesäuert und mit wenigen Tropfen einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt. Es ist ein weißer Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$  zu beobachten, der sich auch bei Zugabe von konzentrierter Salzsäure nicht wieder auflöst:*



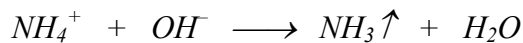
## 2.3 Die lösliche Gruppe

### 2.3.1 Das $\text{NH}_4^+$ -Kation

Das Ammonium-Kation ist das Basen-Kation des Ammoniaks. Es ist daher auch leicht aus seinen Salzen durch Umsetzung mit starken Basen (NaOH, KOH, etc.) aus einen Salzen auszutreiben. Die Größe des  $\text{NH}_4^+$ -Ions entspricht ungefähr derjenigen des  $\text{K}^+$ -Ions, stört also dessen Nachweise und muss daher durch Abrauchen aus der Ursubstanz entfernt werden.



**Nachweis von  $\text{NH}_4^+$ :** *Etwas Ursubstanz wird mit etwas Wasser und einer NaOH-Perle versetzt und ggf. erhitzt. Das Ammonium-Kation reagiert zum gasförmigen Ammoniak welcher sich aus der Reaktionsmischung entfernt:*



*Zum Nachweis kann jetzt entweder die Nase dienen oder ein Streifen feuchtes Indikatorpapier an der Unterseite eines Uhrglases, das sich beim auftreffen des Ammoniaks nach grün verfärbt. Eventuell auftreffende Spritzer der in der Reaktionsmischung vorhandenen Natronlauge können das Indikatorpapier ebenfalls grün färben.*

### 2.3.2 Das Lithium

Das Lithium steht mit  $6 \cdot 10^{-3}$  Massenprozent Anteil an der Erdkruste an 27. Stelle der Elementhäufigkeiten. Lithium kommt zumeist in komplexanionischen Mineralen, wie Silicaten, Phosphaten oder Aluminaten vor. Elementares Lithium führt mit einem Standardpotential von  $-3,045$  V die Liste der besten Reduktionsmittel an. Das Lithium-Kation ist nach dem  $\text{H}^+$  das kleinste Kation. Ein wässriger Lithium-Ionen-Komplex wird daher max. eine Koordinationszahl von vier besitzen und nicht die sechs, wie die anderen Alkalimetall-Kationen. Lithium-Kationen bilden nur mit  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen relativ schwerlösliche Salze, die zum Nachweis dienen könnten. Charakteristisch für  $\text{Li}^+$  ist die karminrote Flammenfärbung, die allerdings nur recht kurz bestehen bleibt.

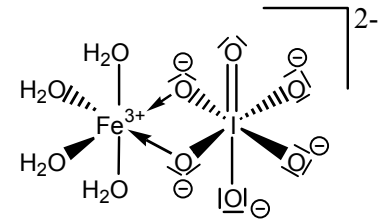
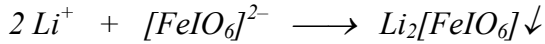
**Nachweise von  $\text{Li}^+$ :** *1. Nachweis als Lithiumphosphat  $\text{Li}_3\text{PO}_4$*

*Ein wenig Probelösung wird mit NaOH und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung versetzt und erhitzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , der in Säuren löslich ist (daher Zugabe von NaOH).*



## 2. Nachweis als Lithiumeisenperiodat $\text{Li}_2[\text{FeIO}_6]$

Ein wenig Probelösung wird mit einer alkalischen Ammoniumeisenperiodat-Lösung versetzt. Es entsteht ein weißgelber Niederschlag von Lithiumeisenperiodat  $\text{Li}_2[\text{FeIO}_6]$ :



Struktur des Eisenperiodat-Komplexanions

### 2.3.3 Das Natrium

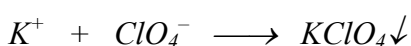
Das Natrium steht mit 2,64 Massenprozent Anteil an der Erdkruste an 6. Stelle der Elementhäufigkeiten. Die verbreitetsten Natriumminerale sind Feldspäte (Natronfeldspat  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  und Kalknatronfeldspat), aber auch Steinsalz  $\text{NaCl}$ , Soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Glaubersalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Chilesalpeter  $\text{NaNO}_3$ . Elementares Natrium ist ein weiches, schnittfähiges Metall, das an feuchter Luft und in Wasser sofort oxidiert:  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$ . Das Natrium-Kation liegt in wässriger Lösung als oktaedrischer Hexaquanatrium(I)-Komplex vor.  $\text{Na}^+$ -Salze sind fast alle leicht löslich mit Ausnahme des Natriumhexahydroxoantimonats  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , und des Tetrakaliumnatriumhydrogendekavanadats(V)  $\text{K}_4\text{NaHV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Zum Nachweis des Natriums eignet sich daher fast ausschließlich die Flammenfärbung (s. Kapitel 2.1.3.3).

### 2.3.4 Das Kalium

Das Kalium steht mit 2,4 Massenprozent Anteil an der Erdkruste nach dem Natrium an 7. Stelle der Elementhäufigkeiten. Die verbreitetsten Kaliumminerale sind ebenfalls Feldspäte (Kalifeldspat  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) und Kaliglimmer (Muskovit  $\text{KAl}_2(\text{OH},\text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ), aber auch Sylvit  $\text{KCl}$  (auch als Doppelsalz z.B. Carnallit  $\text{KMgCl}_3$ ) und Kaliumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Elementares Kalium ist ebenfalls ein weiches, schnittfähiges Metall, das an feuchter Luft und im Wasser sofort und deutlich heftiger als Natrium oxidiert:  $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$ . Auch das Kalium-Kation liegt in wässriger Lösung als oktaedrischer Hexaquakalium(I)-Komplex vor. Kalium-Kationen bilden nur wenige schwerlösliche Salze, beispielsweise das Kaliumperchlorat  $\text{KClO}_4$  und das Kaliumnatriumhexanitrocobaltat(III)  $\text{KNa}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , die beide auch zum Nachweis des  $\text{K}^+$ -Kations verwendet werden können.

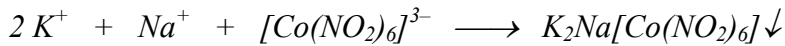
#### Nachweise von $\text{K}^+$ : 1. Nachweis als Kaliumperchlorat $\text{KClO}_4$

Zur Probelösung wird etwas  $\text{HCl}$  und einige Tropfen  $\text{HClO}_4$  zugefügt. Es fällt ein weißer Niederschlag in Form von farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen aus, die auch unter dem Mikroskop gut zu erkennen sind.



## 2. Nachweis als Kaliumnatriumhexanitrocobaltat $K_2Na[Co(NO_2)_6]$

Die neutrale oder schwach essigsäure Probelösung (nicht zu verdünnt, sonst etwas eindampfen) wird mit frisch bereiteter, gesättigter Natriumhexanitrocobaltat(III)-Lösung versetzt. Es ist ein gelboranger Niederschlag zu beobachten:



### 2.3.5 Das Magnesium

Das Magnesium steht mit 1,94 Massenprozent Anteil an der Erdkruste nach dem Natrium und Kalium an 8. Stelle der Elementhäufigkeiten. Als magnesium-haltige Mineralien seien hier hauptsächlich die Carbonate (Bitterspat  $MgCO_3$  und Dolomit  $CaMg(CO_3)_2$ ) und die Silicate genannt (z.B.: Olivin  $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ ) wobei auch oxidische oder chloridische Doppelsalze nicht selten sind (z.B.: Spinell  $MgAl_2O_4$ ). Magnesium ist ein silberglänzendes Metall, dass sich an Luft schnell mit einer Oxidschicht überzieht und dann eher weißsilbrig aussieht. Das Magnesium-Kation liegt in wässriger Lösung ebenfalls als oktaedrischer Hexaquamagnesium(II)-Komplex vor. Schwerlösliche Magnesiumverbindungen sind, in Analogie zum Lithium (**Schrägbeziehungen**), das Magnesiumhydroxid, -carbonat und -phosphat. Daher ist es durchaus möglich, dass der Rückstand des Sodauszuges eventuell in der Analyse vorhandenes Magnesium enthält, welches daraus auch nachgewiesen werden kann. Als schwerlöslicher Rückstand in der Analysesubstanz könnte hochgeglühtes Magnesiumoxid  $MgO$  vorliegen.

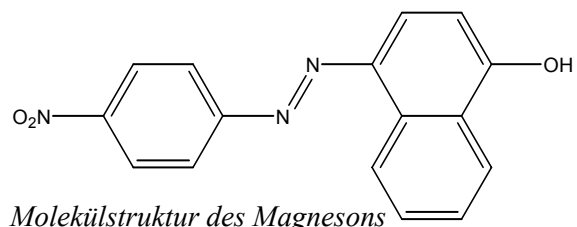
#### Nachweise von $Mg^{2+}$ : 1. Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat

Die Probelösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit  $NaNH_4HPO_4$ -Lösung versetzt. Es ist ein weißer Niederschlag zu beobachten.



#### 2. Nachweis als Magneson-Farblack

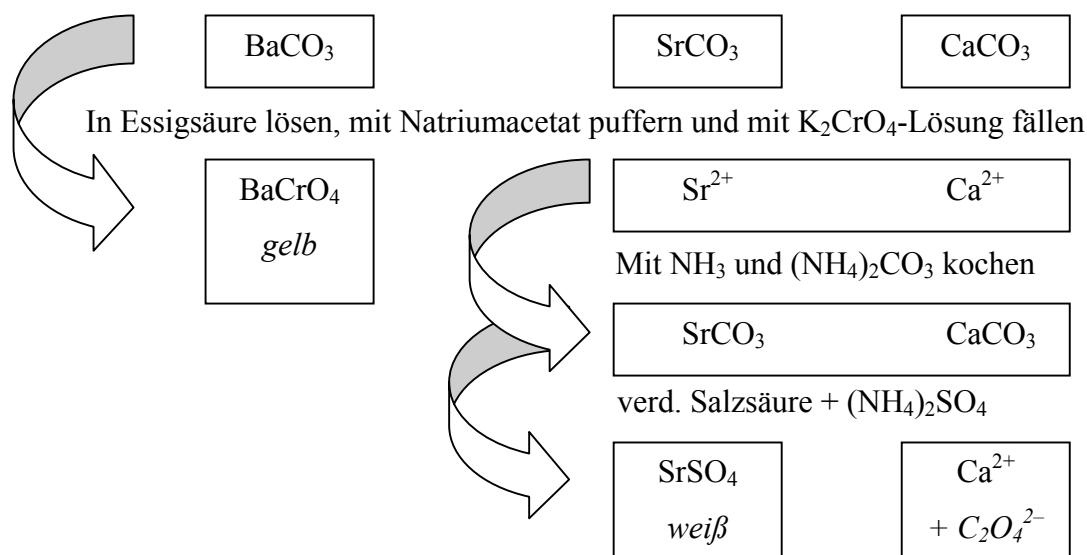
Die leicht alkalische Probelösung wird mit einigen Tropfen Magneson-Lösung [4-(4-Nitrophenylazo)-naphtol-(1)] versetzt. Es bildet sich ein blauer Niederschlag.



## 2.4 Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

### 2.4.1 Trennungsgang

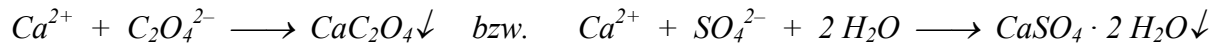
Die Abtrennung der Ionen des Ammoniumcarbonat-Trennungsganges beruht auf der Bildung von schwerlöslichen Carbonaten der Elemente Calcium, Strontium und Barium in ammoniakalischer Lösung. Magnesium bildet zwar auch ein schwerlösliches Carbonat, welches sich allerdings in ammoniakalischer Lösung unter Bildung des entsprechenden Amminpentaquakomplexes  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$  wieder auflöst. Die weitere Trennung innerhalb der Ammoniumcarbonatgruppe erfolgt entsprechend des Schemas:



### 2.4.2 Das Calcium

Das Calcium ist mit 3,39 Massenprozent Anteil an der Erdkruste das dritthäufigste Metall und steht 5. Stelle der Elementhäufigkeiten. Die hauptsächliche Calciumverbindung ist das Carbonat in den Mineralien Kalkstein, Kreide, Marmor (alle  $\text{CaCO}_3$ ) und Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Darüber hinaus wichtige Mineralien sind die Sulfate (Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ ), die Phosphate  $\text{Ca}_5(\text{OH},\text{F})[\text{PO}_4]_3$  (Apatit), die Silicate (z.B.: Granate) und das Calciumfluorid, der Fluorit oder Flußspat  $\text{CaF}_2$ . Ebenso wie Magnesium überzieht sich elementares Calcium an Luft schnell mit einer Oxidschicht und besitzt daher einen silbrig-weißen Glanz. Das Calcium-Kation liegt in wässriger Lösung als Hexaquacalcium(II)-Komplex vor.

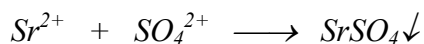
**Nachweis von  $\text{Ca}^{2+}$ :** Fällung mit Oxalat  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  oder Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  (nur nach vorheriger Abtrennung von  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ ). Die neutrale Probelösung wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Es ist ein weißer feinkristalliner Niederschlag (im Fall von  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) bzw. die Bildung von nadelförmigen Gipskristallen zu beobachten.



### 2.4.3 Das Strontium

Das Strontium steht mit einem Massenanteil an der Erdkruste von 0,014 % lediglich an 22. Stelle der Elementhäufigkeiten. Die hauptsächlichen Strontiumminerale sind das Coelestin  $\text{SrSO}_4$  und der Strontianit  $\text{SrCO}_3$ .  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen bilden im Wasser, wie die übrigen Erdalkalimetalle auch den oktaedrischen Hexaquastrontium(II) Komplex  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Zum Nachweis eignet sich, neben der Flammenfärbung, hauptsächlich die Fällung mit Sulfat, nach Abtrennung des Bariums.

**Nachweis von  $\text{Sr}^{2+}$ :** Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird mit etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt. Es ist ein weißer kristalliner Niederschlag zu beobachten



### 2.4.4 Das Barium

In der Liste der Elementhäufigkeiten steht das Barium noch vor dem Strontium auf dem 18. Platz mit einem Massenanteil an der Erdkruste von 0,026%. Wie auch beim Strontium sind die hauptsächlichen Mineralien das Sulfat (Baryt oder Schwerspat  $\text{BaSO}_4$ ) und das Carbonat (Witherit,  $\text{BaCO}_3$ ). Barium bildet außer mit  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  auch mit dem Chromat-Anion  $\text{CrO}_4^{2-}$  einen schwerlöslichen Niederschlag, der zum Nachweis und zur Abtrennung der  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen verwendet werden kann.

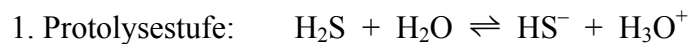
**Nachweis von  $\text{Ba}^{2+}$ :** Die neutrale bzw. schwach essigsaure Probelösung wird mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung versetzt. Es ist ein gelber Niederschlag zu beobachten, der sich in starken Säuren wieder auflöst. Analog verläuft die Fällung mit  $\text{SO}_4^{2-}$ , mit dem Unterschied, dass dieser Niederschlag sich nicht in Säuren löst.



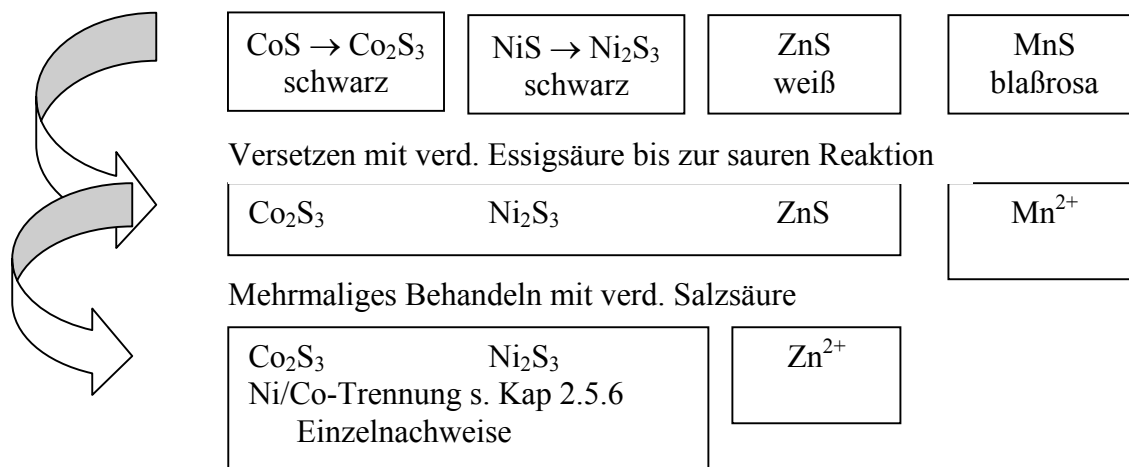
## 2.5 Die $\text{NH}_4\text{HS}$ -Gruppe

### 2.5.1 Trennungsgang

Der Trennungsgang der Ammoniumsulfidgruppe beruht auf der Bildung schwerlöslicher Sulfide der Elemente Nickel, Cobalt, Mangan und Zink in ammoniakalischer Lösung. Das dem Löslichkeitsprodukt der verschiedenen Salze vorgeschaltete Säure-Base Gleichgewicht des Fällungsreagenzes  $\text{H}_2\text{S}$ :



bewirkt im alkalischen eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte (auf die Seite des  $\text{S}^{2-}$ -Anions) und die dadurch bedingte Konzentrationserhöhung der Sulfid-Ionen sorgt dafür, dass die Elementsulfide mit mittleren Löslichkeitsprodukt ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{pK}_L = 21,7$ ;  $\text{MnS}$ ,  $\text{pK}_L = 15,2$ ;  $\text{CoS}$ ,  $\text{pK}_L = 21,3$ ;  $\text{NiS}$ ,  $\text{pK}_L = 20,5$ ). Die weitere Abtrennung innerhalb der  $\text{NH}_4\text{HS}$ -Gruppe kann dem folgendem Schema entnommen werden:



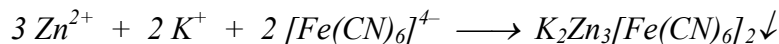
### 2.5.2 Das Zink

Elementares Zink (Häufigkeit 0,012%, Platz 24) besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^2$ , von denen nur die zwei s-Elektronen abgegeben werden. Das Standardpotential ist mit  $-0,76\text{V}$  in saurer und  $-1,22\text{V}$  in alkalischer Lösung recht niedrig, Zink ist daher ein gutes Reduktionsmittel. Elementares Zink besitzt zudem amphoteren Charakter, es löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung und in Basen ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des Tetrahydroxozinkat(II)-Komplexanions  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Das wichtigste Zinkerz ist das Zinksulfid  $\text{ZnS}$ , welches in zwei Modifikationen vorkommt, der kubische Sphalerit (Zinkblende) und der hexagonale Wurtzit.

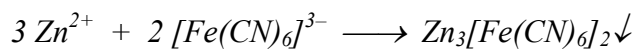
$Zn^{2+}$  vermag sowohl tetra- als auch oktaedrische Komplexe zu bilden, z.B.  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  (Hexaqua-zink(II)),  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  (Tetramminzink(II), liegt zu Beginn der  $NH_4HS$ -Fällung vor) oder  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  (Tetracyanozinkat(II)). Das in der Ammoniumsulfid-Gruppe gefällte  $ZnS$  ist farblos.

**Nachweise von  $Zn^{2+}$ : 1. Fällung mit "Blutlaugensalzen"**

Die salzsaure Probelösung wird mit einer Lösung des "gelben Blutlaugensalzes"  $K_4[Fe(CN)_6]$  versetzt. Es ist ein schmutzig-weißer Niederschlag zu beobachten (am besten auf dem dunklen Cobaltglas).

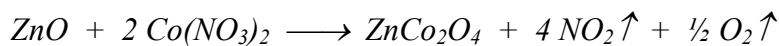


Bei Verwendung einer Lösung des "roten Blutlaugensalzes"  $K_3[Fe(CN)_6]$  wird ein braungelber Niederschlag beobachtet, der sich in Säuren nicht löst:



**2. Nachweis als RINMANN'S Grün**

Auf einer Magnesianrinne wird etwas Probelösung mit einem Tropfen einer verdünnten  $Co(NO_3)_2$ -Lösung versetzt und in der Bunsenbrennerflamme geglüht. Es ist eine Grünfärbung zu beobachten, die von  $ZnCo_2O_4$  herrührt, einem Salz im Spinell-Typ:



Bei einem Überschuß von  $Co(NO_3)_2$  entsteht analog  $CoCo_2O_4$  ( $\equiv Co_3O_4$ ), welches schwarz ist und die grüne Farbe überdeckt.

### 2.5.3 Das Mangan

Elementares Mangan (Häufigkeit 0,085%, Platz 14) besitzt die Elektronenkonfiguration  $[Ar]3d^54s^2$  und kann in folgenden Oxidationsstufen vorkommen:

+2  $[Ar]3d^54s^0$  in wässriger Lösung  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  Hexaquamangan(II), blaßrosa

+3  $[Ar]3d^44s^0$  in wässriger Lösung  $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$  Hexaquamangan(III), granatrot,  
sehr oxidationsempfindlich

+4  $[Ar]3d^34s^0$  in  $H_2O$  schwerlöslich (Braunstein  $MnO_2$  bzw.  $MnO(OH)_2$ ), braunschwarz

+5  $[Ar]3d^24s^0$  als Anion  $[MnO_4]^{3-}$  (Tetraoxo)Manganat(V), hellblau, disproportioniert leicht

+6  $[Ar]3d^14s^0$  als Anion  $[MnO_4]^{2-}$  (Tetraoxo)Manganat(VI), dunkelgrün, disproportioniert leicht

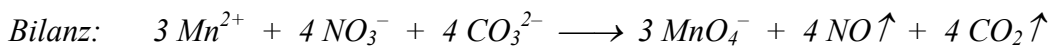
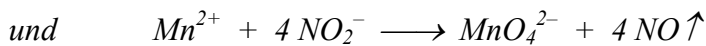
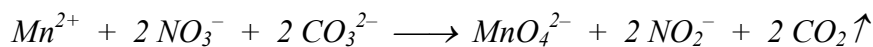
+7  $[Ar]3d^04s^0$  als Anion  $[MnO_4]^-$  (Tetraoxo)Manganat(VII) oder Permanganat, tiefviolett,  
stabil in wässriger Lösung, aber gutes Oxidationsmittel

Das Permanganat-Anion lässt sich leicht reduzieren in alkalischer Lösung zum Braunstein ( $\epsilon_0 = 0,59V$ ) und in saurer Lösung zum Mangan(II) ( $\epsilon_0 = 1,51V$ ). Dieser Umstand (und natürlich die tiefviolette Farbe) lassen sich zum nachweisen vorhandener  $MnO_4^-$ -Anionen gut nutzen, wobei die Fragestellung eher dahin geht, wie sich  $Mn^{2+}$  bzw.  $Mn^{4+}$ -Verbindungen nachweisen lassen können.

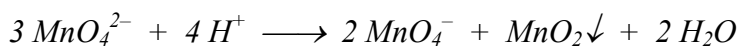
Zu Beginn der Ammoniumsulfidfällung liegt der oktaedrische Hexamminmangan(II)-Komplex  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  vor aus dem sich bei der Fällung mit  $\text{NH}_4\text{HS}$  das fleischfarbene  $\text{MnS}$  (mit Steinsalz-Struktur) bildet, welches langsam in das grüne  $\text{MnS}$  (mit Sphalerit-Struktur) übergeht.  $\text{Mn}^{2+}$  geht mit fast allen Liganden (Ausnahme sind nur die ganz starken) *high-spin*-Komplexe ein, wobei auch tetraedrische  $\text{Mn}^{2+}$ -Komplexe bekannt sind. Hierbei besitzen die oktaedrischen Komplexe eine blaßrosa Farbe, die tetraedrischen eine grüne Farbe.

### Nachweise von $\text{Mn}^{2+}$ : 1. Oxidationsschmelze

Ein wenig Ursubstanz wird mit einer Mischung aus  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf der Magnesiumrinne geschmolzen. Es ist eine Grünfärbung zu beobachten, die von der Bildung des  $\text{MnO}_4^{2-}$ -Anions herrührt:

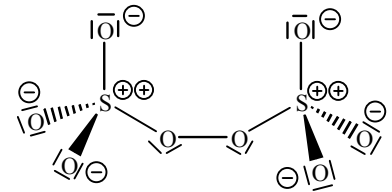


Wird die Rinne mit wenigen Tropfen Eisessig versetzt findet eine Disproportionierungsreaktion vom dunkelgrünen  $\text{MnO}_4^{2-}$  zum braunschwarzen  $\text{MnO}_2$  und zum violetten  $\text{MnO}_4^-$  statt.

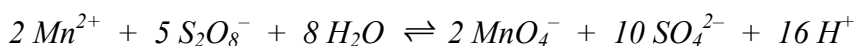


### 2. Oxidation mit Peroxodisulfat oder $\text{PbO}_2$ in saurer Lösung

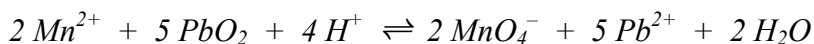
Zur sauren, chloridfreien Probelösung wird ein Tropfen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (katalytische Wirkung) und etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung gegeben. Es wird eine Violettfärbung der Lösung beobachtet, die von der Bildung des  $\text{MnO}_4^-$ -Anions herrührt:



Struktur des Peroxodisulfat-Anions

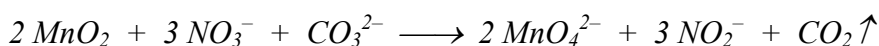


Die gleiche Beobachtung wird beim Versetzen der sauren Probelösung mit  $\text{PbO}_2$  gemacht:



### Nachweis von $\text{Mn}^{4+}$ : Oxidationsschmelze

Ein wenig Ursubstanz oder des schwerlöslichen schwarzen Rückstands wird mit einer Mischung aus  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf der Magnesiumrinne geschmolzen. Es ist eine Grünfärbung zu beobachten, die von der Bildung des  $\text{MnO}_4^{2-}$ -Anions herrührt:



Wird die Rinne auch hier mit wenigen Tropfen Eisessig versetzt findet ebenfalls eine Disproportionierungsreaktion vom dunkelgrünen  $\text{MnO}_4^{2-}$  zum braunschwarzen  $\text{MnO}_2$  und zum violetten  $\text{MnO}_4^-$  statt.



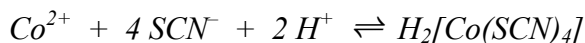
### 2.5.4 Das Cobalt

Elementares Cobalt (Häufigkeit 0,0037%, Platz 29) besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^74s^2$  und kommt bevorzugt in den Oxidationsstufen +2 ( $[\text{Ar}]3d^74s^0$ ) und +3 ( $[\text{Ar}]3d^64s^0$ ) vor. Die bekanntesten Cobalterze sind Cobaltglanz (Cobaltit)  $\text{CoAsS}$ , Cobaltkies (Linneit)  $\text{Co}_3\text{S}_4$  und Speiscobalt (Smaltit)  $\text{CoAs}_{2-3}$ . Cobalt ist für den Menschen als zentraler Bestandteil des Vitamins  $\text{B}_{12}$  lebenswichtig.  $\text{Co}^{2+}$  bildet sowohl oktaedrische (JAHN-TELLER-Effekt im *low-spin*-Fall), als auch tetraedrische und auch quadratisch-pyramidale Komplexe. Als Beispiel für die letzteren sind v.a. die Pentacyanocobaltat(II)-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  die zur Wahrung einer oktaedrischen Geometrie am Zentralatom eine Dimerisierung zum zweikernigen Cluster Decacyanodicobaltat(II)  $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$  durchführen können. Diese Co-Co-Bindung ist nicht besonders stark und so können einige Lewis-Basen dazwischen eingelagert werden, z.B. das Peroxid-Anion  $\text{O}_2^{2-}$  (s. Kapitel 2.5.6) oder selbst elementarer Sauerstoff.  $\text{Co}^{3+}$  bevorzugt hingegen die oktaedrische *low-spin* Koordination mit ebenso fast allen Liganden. Vor der Ammoniumsulfidfällung liegt der oktaedrische  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplex (Hexammincobalt(II)) vor, aus dem bei Zugabe von  $\text{NH}_4\text{HS}$  das schwarze  $\text{CoS}$  ausfällt, welches an der Luft allmählich zum  $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$  oxidiert wird ( $2\text{CoS} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ ), welches bei einem Überschuß an Ammoniumsulfid weiter zum säureunlöslichen  $\text{Co}_2\text{S}_3$  reagiert ( $2\text{Co}(\text{OH})\text{S} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{Co}_2\text{S}_3 + 2\text{OH}^-$ ). Als Vorprobe für Cobalt eignet sich die Boraxperle (Phosphorsalzperle) sehr gut, aufgrund der charakteristischen tiefen Blaufärbung des entsprechenden Cobaltborats (-phosphats).

**Nachweis von  $\text{Co}^{2+}$ :** Die neutrale oder essigsaurer Probelösung wird mit einer Spatelspitze  $\text{KSCN}$  oder  $\text{NH}_4\text{SCN}$  versetzt. In neutraler Lösung findet folgende Reaktion statt:



In saurer Lösung ergibt sich:



Beide Verbindungen führen zu einer Rosafärbung der wässrigen und einer Blaufärbung der organischen Phase, bei Überschichtung mit Amylalkohol, Ether, etc.

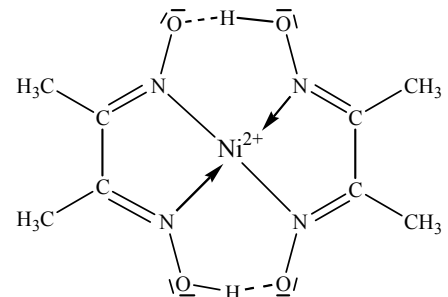
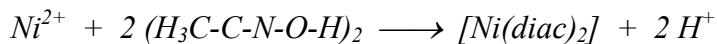
### 2.5.5 Das Nickel

Elementares Nickel (Häufigkeit 0,015%, Platz 21) besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^84s^2$  und kommt bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 ( $[\text{Ar}]3d^84s^0$ ) vor. Erwähnenswerte Nickelerze sind Gelbnickelkies (Nickelblende, Millerit)  $\text{NiS}$ , Rotnickelkies (Nickelit)  $\text{NiAs}$  und Weißnickelkies (Chloanthit)  $\text{NiAs}_{2-3}$ .  $\text{Ni}^{2+}$  bildet im *high-spin* Fall oktaedrische Komplexe, mit starken Liganden (*low-spin*) jedoch quadratisch-planare. Sowohl mit  $\text{H}_2\text{O}$ , als auch mit  $\text{NH}_3$  bildet  $\text{Ni}^{2+}$  oktaedrische

Komplexe, den grünen Hexaquanickel(II)-  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und den blauen Hexamminnickel(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Aus dieser Lösung fällt mit  $\text{NH}_4\text{HS}$  das schwarze  $\text{NiS}$ , welches dem gleichen Alterungsprozeß unterworfen ist, wie das Cobaltsulfid. Abgesehen von der Fällung als  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  (s. Kapitel 2.5.6), ist der beste Nachweis für Nickel, die Fällung als Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)-Komplex (Bis(diacetyldioximato)nickel(II)-Komplex).

### Nachweis von $\text{Ni}^{2+}$ : Fällung mit Diacetyldioxim

Die ammoniakalische, neutrale oder essigsäure Probelösung wird auf einer Tüpfelplatte mit 1-2 Tropfen einer alkoholischen Diacetyldioxim versetzt. Es ist ein (himbeer-)roter Niederschlag zu beobachten, der vom quadratisch-planaren  $[\text{Ni}(\text{diac})_2]$ -Komplex herrührt:



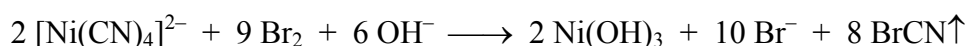
## 2.5.6 Die Ni/Co-Trennung

Die gefällten Nickel- und Cobaltsulfide werden durch ansäuern in Lösung gebracht, mit Natronlauge neutralisiert und mit  $\text{KCN}$  versetzt. Es entstehen die entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Cyanokomplexe  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (Tetracyanonickelat(II)-Komplex, quadratisch-planar) und  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  (Pentacyanocobaltat(II)-Komplex, quadratisch-pyramidal, dimerisiert leicht, s. Kapitel 2.5.4). Als nächster Schritt wird die Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, um den Cobalt(II)-Komplex zum Cobalt(III)-Komplex zu oxidieren, der Tetracyanonickelat(II)-Komplex reagiert nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

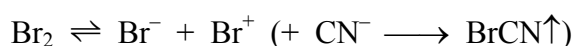


Die erste Stufe dieser Oxidation ist die Anlagerung der Peroxid-Gruppe zwischen zwei der Pentacyanocobaltat(II)-Komplexe:  $[(\text{CN})_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ , zur Bildung des Decacyanoperoxodicyanocobaltat(II)-Komplexes. Der nach der Oxidation vorliegende Hexacyanocobaltat(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  enthält Cobalt in seiner höchstmöglich-stabilen Oxidationsstufe mit einem sehr starken und daher für die  $3d^6$ -Elektronenkonfiguration des  $\text{Co}^{3+}$ -Ions sehr gut stabilisierenden Liganden und nimmt daher an der folgenden Reaktion nicht mehr teil.

Zur Fällung des  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  wird die verbleibende Lösung nun mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{Br}_2$  versetzt:



Das zur Reaktion zugegebene elementare Brom oxidiert einerseits das  $\text{Ni}^{2+}$  zum  $\text{Ni}^{3+}$  und geht andererseits mit den freiwerdenden Cyanid-Anionen eine Disproportionierungsreaktion zum  $\text{Br}^-$  und zum  $\text{BrCN}$  (sehr giftig) ein:

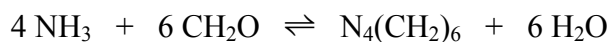


## 2.6 Die Urotropin-Gruppe

### 2.6.1 Trennungsgang

Die Urotropinfällung beruht einerseits auf der Schwerlöslichkeit der Metallhydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (gelb),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (weiß),  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (grün) und  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (weiß) und andererseits auf der Bildung der schwerlöslichen Eisentetraoxometallate  $\text{Fe}(\text{VO}_4)$  (rotbraun) und  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  (rotbraun). Die Fällung könnte zwar auch mit Ammoniak-Lösung durchgeführt werden, die Verwendung von Urotropin  $\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{12} \equiv \text{N}_4(\text{CH}_2)_6$  bringt folgende Vorteile:

1. Urotropin ist ein Kondensationsprodukt aus Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  und unterliegt folgenden Bildungs- bzw. Zerfallsgleichgewicht:



In wässriger Lösung findet die Umkehrung der Kondensation statt und durch den dabei freiwerdenden Ammoniak werden die bei der Hydroxidfällung entstehenden  $\text{H}^+$ -Ionen abgefangen:

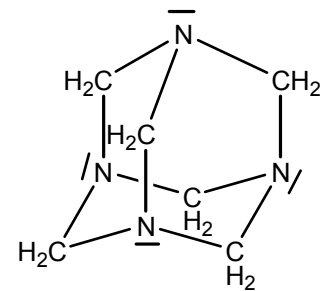


Die Hydrolyse von Urotropin findet daher sukzessive statt, da das  $\text{NH}_3$  durch die Bildung von  $\text{NH}_4^+$  ständig dem Gleichgewicht entzogen wird. Durch vermehrtes Entstehen von Formaldehyd wird aber auch die Kondensationsreaktion zum Urotropin hin wieder bevorzugt, so dass in der Bilanz die Konzentration an Ammoniak immer recht niedrig gehalten wird und bei Anwesenheit von  $\text{NH}_4^+$ -Kationen ein pH-Wert von 5 – 6 nicht überschritten wird.

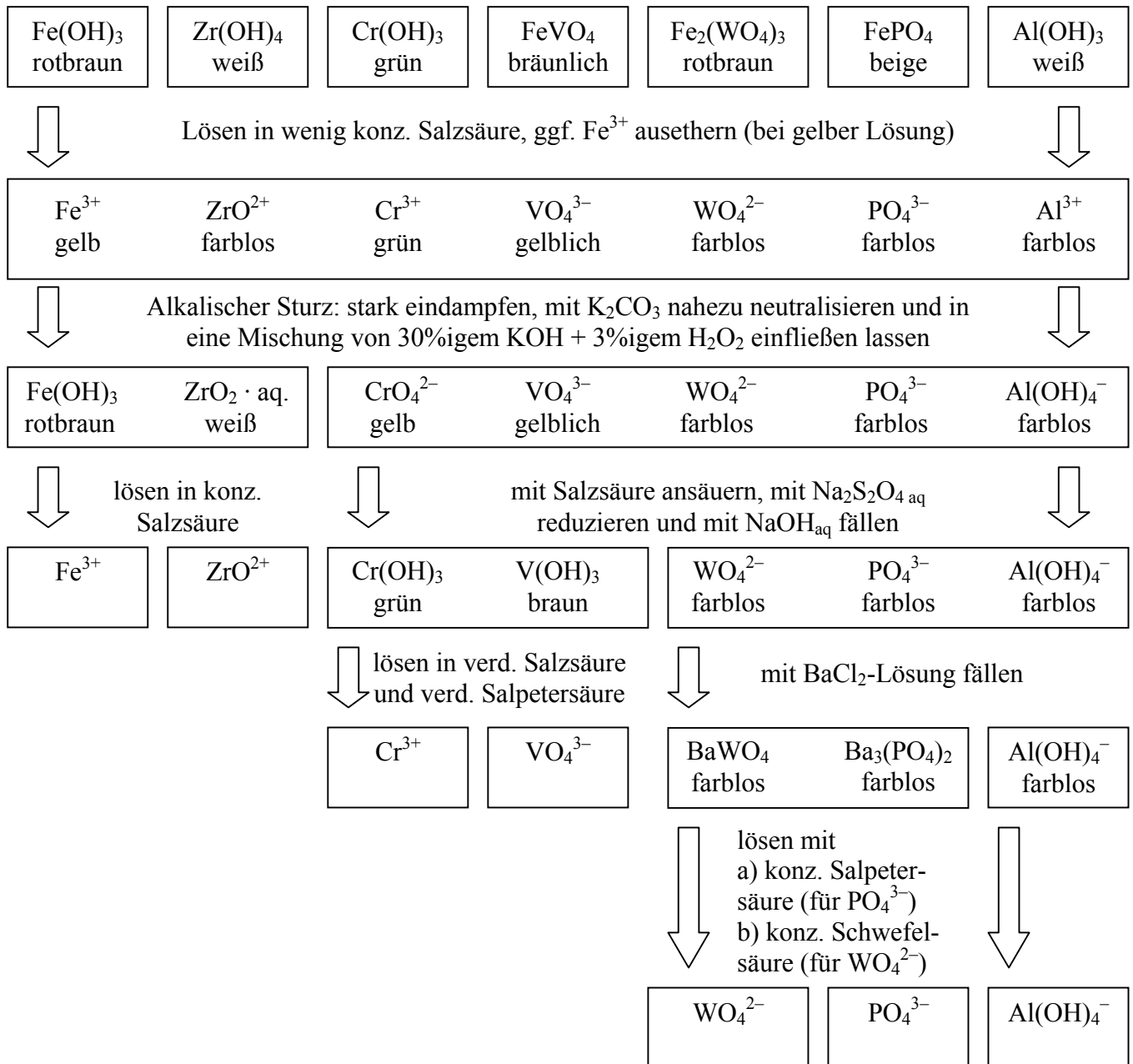
2. Die reduzierende Wirkung des Formaldehyds und die Beibehaltung des niedrigen pH-Werts sorgen dafür, dass beispielsweise  $\text{Mn}(\text{II})$  nicht zu  $\text{Mn}(\text{IV})$  oxidiert wird und als Braunstein ausfällt.
3. Die Urotropinlösung ist im Gegensatz zu älteren Ammoniaklösungen frei von Carbonat und Silicat.
4. Geschieht die Fällung aus homogener Lösung entsteht ein grobkörniger gut filtrierbarer Niederschlag.

Zu Beachten vor der Urotropinfällung ist, dass der pH-Wert von 5,5 eingehalten wird und dass die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  überprüft wurde. Falls kein  $\text{Fe}^{3+}$  zugegen ist, bietet es sich an die Analysenlösung mit einem  $\text{Fe}^{3+}$ -Salz zu versetzen damit eine vollständige Urotropin-Fällung erhalten wird (incl.  $\text{FeVO}_4$  und  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ).

Der weitere Trennungsgang der Urotropin-Gruppe kann folgendem Schema entnommen werden.



Struktur des Urotropin-Moleküls



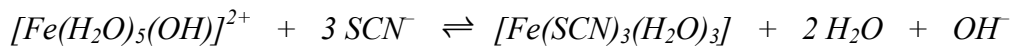
## 2.6.2 Das Eisen

Eisen ist mit 4,7% Elementhäufigkeit, das vierhäufigste Element in der Erdkruste und das zweithäufigste Metall. Elementares Eisen besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^64s^2$  und kommt bevorzugt in den Oxidationsstufen +2 ( $[\text{Ar}]3d^64s^0$ ) und +3 ( $[\text{Ar}]3d^54s^0$ ) vor. Die wichtigsten Eisenminerale sind Magnetit (Magnetit)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Rot- und Brauneisenstein (Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rot) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  (braun)) und Eisenkies (Pyrit  $\text{FeS}_2$ ). In wässriger Lösung (schwaches Ligandenfeld, *high-spin*-Komplexe) bietet das  $\text{Fe}^{3+}$  die energetisch günstigste Konfiguration, beim Übergang zu starken Liganden mit hoher Feldaufspaltung (*low-spin*-Komplexe) ist das  $\text{Fe}^{2+}$  das deutlich stabilere. Physiologisch wichtig ist Eisen in der Oxidationsstufe +2, das im Blut den elementaren

Sauerstoff komplexiert und ihn an den Stellen an denen er benötigt wird wieder abgibt. Gelangt ein starker Komplexligand in die Blutbahn (CO, CN<sup>-</sup>), bildet dieser einen sehr stabilen Eisen(II)-Komplex, blockiert die Hämoglobinmoleküle und der Sauerstoff wird nicht mehr transportiert (der Tod tritt ein). Die wässrige Lösung von Fe<sup>2+</sup>, der [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex, besitzt eine grüne Farbe. Die wässrige Lösung von Fe<sup>3+</sup> besitzt aufgrund der Bildung des Pentaquahydroxoeisen(III)-Komplexes [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup> (und höher polymerisierter Aggregate, sog. Isopolyoxo-Kationen) eine gelbe Farbe. Der Hexaquaeeisen(III)-Komplex [(Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> ist mit einem pK<sub>S</sub>-Wert von 2,46 noch fast als starke Säure zu bezeichnen und existiert nur bei einem pH-Wert < 0 mit blaßvioletter Farbe. Das Redoxsystem Fe<sup>2+</sup> ⇌ Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> ist ein im Praktikum sehr beliebtes System (vgl. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nachweis) welches auch in alkalischer Lösung ein recht hohes Normalpotential besitzt. In saurer Lösung ist es möglich, mit Hilfe von Luftsauerstoff Fe<sup>2+</sup> in Fe<sup>3+</sup> zu überführen, so dass nach den Löseversuchen im sauren Medium zu Beginn der Urotropin-Fällung nur noch Fe<sup>3+</sup> in der Lösung vorliegt.

### **Nachweise für Fe<sup>3+</sup>: 1. Komplexbildung mit SCN<sup>-</sup>**

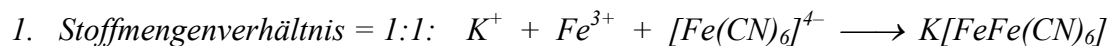
Die schwach saure Probelösung wird mit wenig NH<sub>4</sub>SCN versetzt. Es ist eine blutrote Färbung zu beobachten, die vom neutralen Triaquatritiocyanatoeisen(III)-Komplex herrührt:



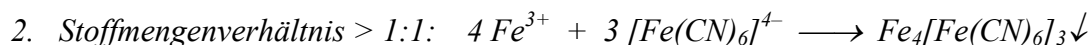
In geringerer Menge sind noch die ebenfalls blutroten Komplexe mit geringerem **Ligandenaustausch** vorhanden [Fe(SCN)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> und [Fe(SCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

### **2. "Berliner Blau" (früher auch "Preußisch Blau")**

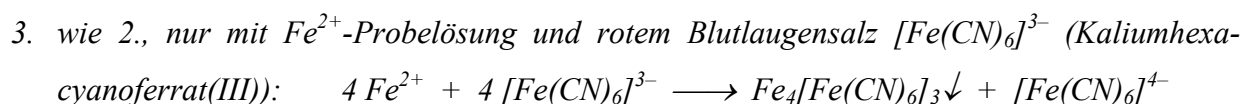
Bei der Zugabe einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Kaliumhexacyanoferrat(II)) zur schwach sauren Probelösung ist eine Blaufärbung zu beobachten. Der Name der entsprechenden Verbindung hängt von der Zusammensetzung des entsprechenden Salzes ab, die wiederum vom Stoffmengenverhältnis von Fe<sup>3+</sup>- zu [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Ionen abhängt:



kolloid gelöstes "lösliches Berliner Blau"



Niederschlag, "unlösliches Berliner Blau"



Niederschlag, "unlösliches TURNBULLS Blau"

### 2.6.3 Das Aluminium

Aluminium ist mit 7,6% Elementhäufigkeit in der Erdkruste das häufigste Metall und das dritthäufigste Element. Da es in der dritten Hauptgruppe positioniert ist, kommt Aluminium ausschließlich in der Oxidationsstufe +III vor. Die wichtigsten aluminiumhaltigen Mineralien sind die Feldspäte und Glimmer (beides Alumosilicate), Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kryolith  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Das technisch wichtige Bauxit, ist ein Gestein, das aus Aluminiumoxiden und -hydroxiden besteht. Elementares Aluminium ist amphoter und bildet beim Lösen in Laugen den tetraedrischen Tetrahydroxoaluminat(III)-Komplex  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . In Wasser bildet  $\text{Al}^{3+}$  den oktaedrischen Hexaquaaluminium(III)-Komplex  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

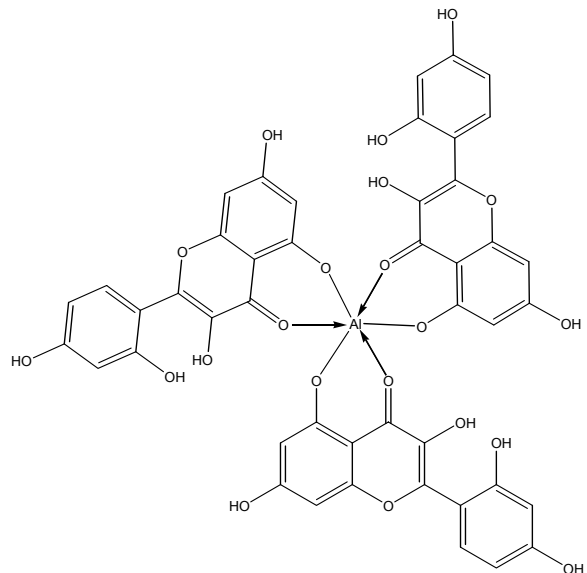
#### Nachweise von $\text{Al}^{3+}$ : 1. THÉNARDS Blau

Ein wenig des schwerlöslichen weißen Rückstandes oder der Probelösung wird mit 1-2 Tropfen einer verdünnten  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung auf einer Magnesiumrinne versetzt und über dem Bunsenbrenner erhitzt. Es ist eine Blaufärbung zu beobachten, die von der Bildung des Doppeloxids  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  im Spinell-Typ herrührt (vgl. RINMANN'S Grün, Kap. 2.5.4)



#### 2. Nachweis als fluoreszierende Morin-Komplexverbindung:

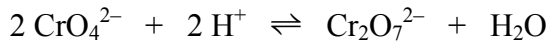
Auf einer Tüpfelplatte wird ein wenig der alkalischen (KOH verwenden, da NaOH auch mit Morin fluoresziert) Probelösung mit 1-2 Tropfen einer methanolischen Morin-Lösung (3,5,7,2',4'-Pentahydroxy-flavon) versetzt. Es entsteht ein gelbgrüner Farblack, der im UV-Licht fluoresziert und dessen Fluoreszenz bei Zugabe von konz.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  wieder verschwindet.



### 2.6.4 Das Chrom

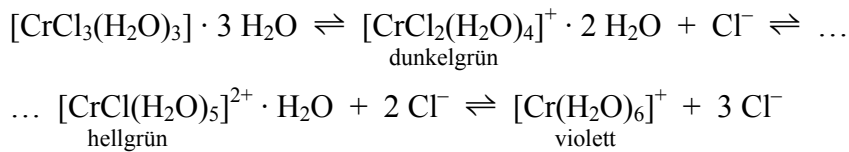
Chrom nimmt mit einem Prozentsatz von 0,019% den 20. Platz der Elementhäufigkeiten in der Erdkruste an. Die wichtigsten Chromminerale sind Chromeisenstein  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromit, im Spinell-Typ) und Rotbleierz  $\text{PbCrO}_4$  (Krokoit). Die Elektronenkonfiguration von elementarem Chrom ist  $[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^1$ , trotzdem ist die Oxidationsstufe +1 sehr selten. Die beliebtesten Oxidationsstufen des Chroms sind +III  $[\text{Ar}]3\text{d}^34\text{s}^0$  und die Oxidationsstufe +VI  $[\text{Ar}]3\text{d}^04\text{s}^0$ . In dieser Oxidationsstufe wirkt Chrom als sehr gutes Oxidationsmittel. In der Oxidationsstufe +VI liegt haupt-

sächlich das gelbe Tetraoxochromat(VI)-Anion vor (Chromat  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) welches bei Säurezugabe eine **Kondensationsreaktion** eingeht und zum orangenen Dichromat-Anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  wird:



Die hohe Stabilität der Oxidationsstufe +III ist hauptsächlich darauf zurückzuführen dass die  $3d^3$ -Elektronenkonfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld sehr gut stabilisiert wird. Der im Wasser vorhandene violette Hexaquaachrom-Komplex  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ist fast nie zu beobachten, da schon der Austausch eines Wasserliganden gegen einen anderen Liganden (z.B.:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) eine Grünfärbung der Komplexe hervorruft. Der hier ablaufende Vorgang ist die sog. **Hydratisomerie**.

In einer Lösung von  $\text{CrCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  beispielweise finden folgende Ligandenaustauschprozesse statt:

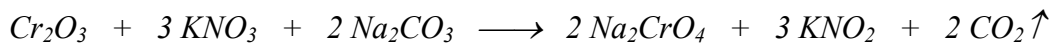


Die verschiedenen Möglichkeiten der Ligandenanordnung und deren Benennung sind den Folien 2.6a zu entnehmen.

### **Nachweise von $\text{Cr}^{3+}$ (immer unter Oxidation zum Cr(VI))**

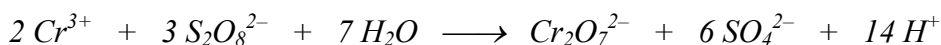
#### **1. Oxidationsschmelze**

Ein wenig Urschmelze oder des schwerlöslichen grünen Rückstands wird mit einer Mischung aus  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf der Magnesiumrinne geschmolzen. Es ist eine Gelbfärbung zu beobachten, die von der Bildung des  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Anions herrührt:

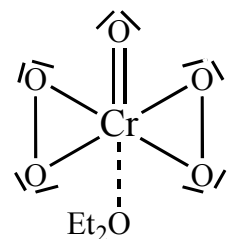
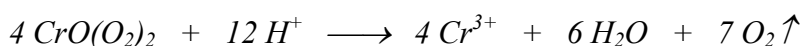
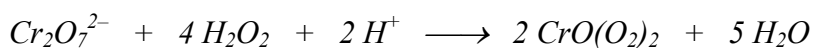


#### **2. Nachweis als Chromperoxid $\text{CrO}_5$ ("Chromschmetterling")**

$\text{Cr}^{3+}$  kann in saurer Lösung durch Peroxodisulfat  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  und in alkalischer Lösung durch Wasserstoffperoxid zum Chromat bzw. Dichromat oxidiert werden.



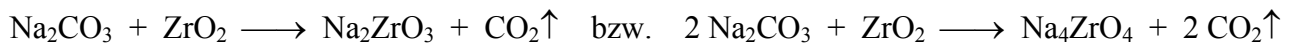
Dichromat bildet in saurer Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  das blaue Chromperoxid  $\text{CrO}_5$ , welches durch Diethylether stabilisiert wird und bei weiterer Säurezugabe zum  $\text{Cr}^{3+}$  reduziert wird.



Struktur des Chromperoxids

## 2.6.5 Das Zirconium

Das Zirconium besitzt eine Häufigkeit von 0,021% der Erdkruste und nimmt damit vor Chrom den 19. Platz ein. Das Element besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]4d^25s^2$  und kommt fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +4 vor. Die hauptsächlichen Zirconiumminerale sind der Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$  und die Zirkonerde  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyit). Beim Soda-Pottasche Aufschluß des schwerlöslichen  $\text{ZrO}_2$  werden die entsprechenden Natriumzirconate  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  bzw.  $\text{Na}_4\text{ZrO}_4$  erhalten.



Zirconium kann Koordinationszahlen bis hin zur 8 annehmen, meist jedoch 4 oder 6.

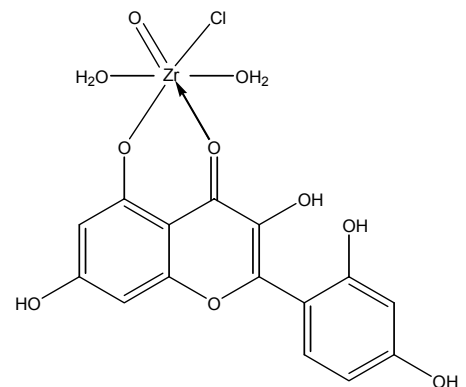
### Nachweise von $\text{Zr}^{4+}$ : 1. Fällung mit $\text{PO}_4^{3-}$

Selbst aus stark saurer Probelösung fällt bei Zugabe von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen (nach einigem Warten) ein weißer flockiger Niederschlag mit der annähernden Zusammensetzung  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$



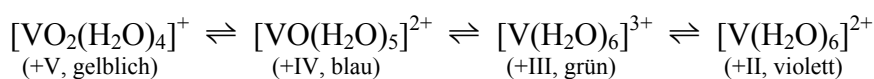
### 2. Nachweis als fluoreszierende Morin-Komplexverbindung

Auf einer Tüpfelplatte wird ein wenig der HCl-sauren Probelösung mit 1-2 Tropfen einer methanolischen Morin-Lösung (3,5,7,2',4'-Pentahydroxy-flavon) versetzt. Es entsteht ein gelbgrüner Farblack, der im UV-Licht fluoresziert.



## 2.6.6 Das Vanadium

Mit 0,014% Häufigkeit in der Erdkruste nimmt das Vanadium den 23. Platz ein. Elementares Vanadium besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^34s^2$  und kommt in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +5 vor. Die wichtigsten vanadiumhaltigen Mineralien sind der Patronit  $\text{VS}_4$  und der Vanadinit  $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$  (isomorph zum Apatit  $\text{Ca}_5(\text{OH},\text{F})(\text{PO}_4)_3$ ). In jeder der vier Oxidationsstufen wird die oktaedrische Koordination bevorzugt, aber auch tetraedrische und trigonal-bipyramidale Strukturen sind zu beobachten. Die Oxidationsstufe +V bildet in wässriger Lösung das Vanadylkation  $\text{VO}_2^+$ , dass noch von vier zusätzlichen Wasserliganden letztlich oktaedrisch koordiniert wird. Dieses Kation kann reduziert werden, wobei sich die Farbe je nach Oxidationsstufe des Vanadiums ändert:

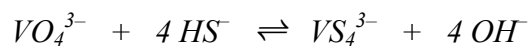


An Luft wird dann  $\text{V}^{2+}$  wieder allmählich oxidiert und die Farbspiele verlaufen rückwärts.

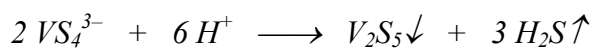
In der qualitativen Analyse wird hauptsächlich Vanadium in der Oxidationsstufe +V nachgewiesen. Das Vanadat  $\text{VO}_4^{3-}$  geht beim ansäuern Kondensationsreaktionen ein, erst zum gelben Divanadat  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$  ( $2 [\text{VO}]_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{V}_2\text{O}_7]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ , analog dem Phosphat), dann über das orange-gelbe Tetravanadat  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  und Dekavanadat  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  (sog. **Isopolysäuren**) hin zum hellgelben  $\text{VO}_2^+$ -Kation als Tetrahydrat.

### **Nachweise von $(\text{VO}_4)^{3-}$ : 1. mit $\text{H}_2\text{S}$**

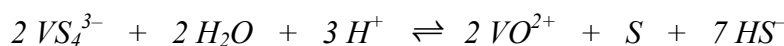
*In die ammoniakalischen oder neutralen Probelösung wird etwas  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Es ist eine braune bis rotviolette Färbung des Thiovanadats zu erkennen:*



*Beim Ansäuern fällt braunes  $\text{V}_2\text{S}_5$  aus:*



*Dabei findet in geringem Maß auch die Reduktion  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{4+}$  (zum  $\text{VO}^{2+}$ -Kation) statt, das Zentrifugat ist daher blau:*



### **2. Nachweis als Peroxovanadium(V)**

*In saurer Lösung liegt Vanadium(V) hauptsächlich als  $[\text{VO}_2]^+$  und  $[\text{VO}]^{3+}$ -Ionen vor. Die letzteren bilden bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die rötlich-braunen  $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ -Kationen, welche bei weiterer Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die schwach gelbe Peroxovanadiumsäure  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]$  übergehen:*



## **2.6.7 Das Wolfram**

Das Wolfram nimmt mit einem Anteil von 0,0064% in der Erdkruste den 26. Platz der häufigsten Elemente ein. Das elementare Wolfram besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$  und unterscheidet sich dabei von seinem "kleinen Bruder" Chrom, der mit einer  $d^5s^1$ -Konfiguration aufwarten kann. Der Grund hierfür ist die zu höheren Perioden hin größer werdende Energiedifferenz zwischen den  $xd$  und den  $(x+1)s$ -Orbitalen, so dass Wolfram zur halben Füllung seiner d-Orbitale nun nicht mehr ein Elektron aus dem s-Orbital verwenden kann. Die bekanntesten Wolframminerale sind der Wolframit  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$  und der Scheelit  $\text{CaWO}_4$  in denen Wolfram jeweils seine bevorzugte Oxidationsstufe +VI annimmt. Das entsprechende Oxid  $\text{WO}_3$  (gelb) ist ein saures Oxid und löst sich entsprechend in Alkalilaugen zum farblosen Wolframat  $\text{WO}_4^{2-}$ , welches ebenso wie Chromat und Molybdat in der Lage ist durch Kondensationsreaktionen **Isopolysäuren** zu bilden, bzw. molybdat-analog beispielsweise mit Phosphat oder Periodat auch Heteropolysäuren bildet.

**Nachweis von  $WO_4^{2-}$ : Reduktion zu "Wolframblau"**

Zur neutralen bzw. schwach sauren Probelösung wird eine geringe Menge eines Reduktionsmittels z.B.:  $SnCl_2$ , Zn, etc. gegeben. Es ist eine tiefe Blaufärbung und allmählich ein blauer Niederschlag zu beobachten. Die genaue Zusammensetzung des Wolframblaus ist noch nicht restlich aufgeklärt. Klar ist jedoch, dass es sich bei dieser Verbindung um eine **gemischtvalente** Verbindung handelt, bei der Wolfram in zwei verschiedenen Oxidationsstufen (+VI und vermutlich +IV) vorkommt und die daher intensiv dunkel gefärbt ist (vgl. Berliner Blau,  $Co_3O_4$ ).

**Einschub: Das HSAB-Prinzip (Das PEARSON-Konzept)**

Das HSAB-Prinzip ("Hard and Soft Acids and Bases") gibt einen Überblick darüber, welches Teilchen bei LEWIS-Säure-Base-Reaktionen eine Koordinationsverbindung miteinander eingehen. Entscheidend dabei ist die Größe der Elektronenhülle der jeweiligen Teilchen, die Ladung und die damit verbundene **Polarisierbarkeit** der entsprechenden LEWIS-Säuren oder -Basen. Ist ein Teilchen leicht polarisierbar, spricht man von einem "weichen" Teilchen, bei geringer Polarisierbarkeit wird es als "hartes" Teilchen bezeichnet. Das PEARSON-Konzept besagt dabei, dass "harte" Säuren mit "harten" Basen bevorzugt eine Verbindung eingehen und "weiche" Säuren mit "weichen" Basen. Verbindungen von "harten" Säuren mit "weichen" Basen und umgekehrt sind dagegen nicht so stabil.

"Harte" Säuren: besitzen eine hohe positive Ladung, eine kleine räumliche Ausdehnung und keine *nicht*-bindenden Valenzelektronenpaare. (Bsp.:  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , etc.)

"Weiche" Säuren: besitzen eine kleine positive Ladung und *nicht*-bindende Valenzelektronenpaare (Bsp.:  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ , etc.)

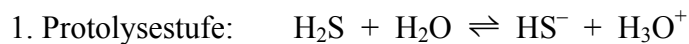
Die Donoratome der Basen sind im allgemeinen umso härter, je kleiner ( $S^{2-}$  härter als  $I^-$ ), je elektronegativer ( $Cl^-$  härter als  $S^{2-}$ ) bzw. je höher oxidiert ( $SO_3^{2-}$  härter als  $S^{2-}$ ) sie sind.

Bei Umsetzungen von verschiedenen LEWIS-Säuren mit verschiedenen LEWIS-Basen entstehen bevorzugt Produkte von "harten" Säuren mit "harten" Basen und von "weichen" Säuren mit "weichen" Basen.

## 2.7 Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

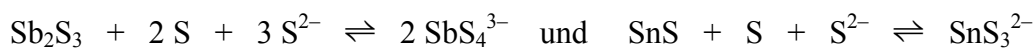
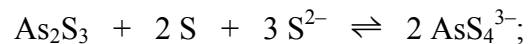
### 2.7.1 Trennungsgang

Der Trennungsgang der H<sub>2</sub>S-Gruppe beruht auf der Bildung schwerlöslicher Elementarsulfide, analog zur NH<sub>4</sub>HS-Gruppe, jedoch bei einem pH-Wert von 0 – ~3,5. Die Sulfidionenkonzentration ist, wie bereits in Kapitel 2.3.1 geschildert über die folgenden Gleichungen mit dem pH-Wert verknüpft und kann somit auch über diesen gesteuert werden:



Da H<sub>2</sub>S in wässriger Lösung eine schwache Säure ist, ist die Sulfidionenkonzentration schon bei pH = 7 entsprechend gering und sinkt immens bei sinkendem pH-Wert, so dass bei pH = 0 nur noch extrem wenige S<sup>2-</sup>-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Dies reicht jedoch völlig aus um die schwerlöslichen Elementarsulfide der folgenden Elemente in dieser Reihenfolge zu fällen:

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (gelb), SnS<sub>2</sub> ("zitronengelb"), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (orange), HgS (schwarz), PbS (schwarz), CuS (schwarz), SnS (braun), Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (braun) und nach Verdünnung (= Erhöhung des pH-Werts auf ~3) CdS (gelb). Nach der Fällung mit H<sub>2</sub>S wird der Niederschlag in der Wärme mit Ammoniumpolysulfid (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (auch "gelber Schwefelammon": ein Addukt aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S und elementarem Schwefel, wobei sich unterschiedlich lange Polysulfidketten S<sub>x</sub><sup>2-</sup> bilden, in denen die *nicht*-terminalen Schwefelatome die Oxidationsstufe 0 besitzen) digeriert. Dabei bilden sich durch Oxidation der Elemente As (von +III auf + V), Sb (von +III auf + V) und Sn (von +II auf + IV) deren entsprechende Thiokomplexe:



HgS, PbS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CdS reagieren nicht mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, so dass hierbei eine Trennung in die sog. Arsen- oder Arsen-Zinn-Gruppe und in die sog. Kupfergruppe stattfindet.

### 2.7.2 Trennungsgang der Arsen-Gruppe

Die AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup> und SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> enthaltende Lösung wird mit verd. HCl<sub>aq</sub> versetzt, dabei fallen neben viel Schwefel die Elementarsulfide As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und SnS<sub>2</sub> aus, wobei die beiden letztgenannten beim "kochen" mit konz. HCl<sub>aq</sub> wieder in Lösung gehen. Das As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> wird mit NH<sub>3</sub><sub>aq</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Bildung von AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> wieder in Lösung gebracht und kann dann nachgewiesen werden. In der verbleibenden, Sn und Sb enthaltenden Lösung kann das Sb mit einem Eisennagel reduziert werden (schwarze Abscheidung von elementarem Sb am Eisennagel) und dann das übrige Sn nachgewiesen werden.

### 2.7.3 Trennungsgang der Kupfergruppe

Der aus HgS, PbS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und CdS bestehende Niederschlag wird mit 4 molarer HNO<sub>3</sub> versetzt, wobei Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> und Cd<sup>2+</sup> in Lösung verbleiben. Nach deren Abtrennung kann das HgS dann mit Königswasser gelöst um dann nachgewiesen werden. Zur restlichen Lösung wird konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und diese zum Sieden erhitzt um noch vorhandene HNO<sub>3</sub> durch Wasserentzug abzurauchen ( $2 \text{ HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow < \text{N}_2\text{O}_5 > \longrightarrow 2 \text{ NO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$ ). Hierbei fällt noch kein PbSO<sub>4</sub> aus, da bei Anwesenheit einer zu hohen Konzentration von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> der Disulfatoplumbat(II)-Komplex [Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> entsteht. Bei Zugabe von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt dann weißes PbSO<sub>4</sub> aus, welches mit einer ammoniakalischen Weinsäure bzw. Tartrat-Lösung unter Bildung des Ditartratoplumbat(II)-Chelatkomplexes wieder gelöst und dann nachgewiesen werden kann. Zur verbleibenden Lösung wird NH<sub>3(aq)</sub> im Überschuß gegeben, wobei einerseits Bi<sup>3+</sup> als Bi(OH)<sub>3</sub> ausfällt und andererseits die Amminkomplexe von Cu<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> gebildet werden. Dabei zeigt eine Blaufärbung den Tetramminkupfer(II)-Komplex [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> an. Nach seiner Abtrennung wird das Bi(OH)<sub>3</sub> in HCl gelöst und kann dann nachgewiesen werden.

In der Lösung verbleiben der blaue [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>- und der farblose [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex.

#### Cu / Cd-Trennung:

Versetzen mit CN<sup>-</sup> in alkalischer Lösung:

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 4 \text{ CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ , wobei der Komplex so weit in Einzelionen dissoziiert ist, dass das Cadmium mit H<sub>2</sub>S wieder gefällt werden kann.

$2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 10 \text{ CN}^- \rightleftharpoons 2 [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} + 8 \text{ NH}_3 + (\text{CN})_2 \uparrow$ , wobei dieser Komplex (Tetracyanocuprat(I)) so stabil ist, dass das Kupfer hierbei NICHT mit H<sub>2</sub>S gefällt werden kann. Das Arbeiten im Alkalischen ist hierbei nötig, damit das entweichende giftige Dicyan (CN)<sub>2</sub> analog den Halogenen (sog. **Pseudohalogene**) eine Disproportionierungsreaktion eingeht:



#### Einschub: Pseudohalogene

Definition: Als Pseudohalogene werden diejenigen Atomgruppen X bezeichnet, die sich wie Halogene verhalten. Zu den Pseudohalogenen gehören die folgenden Atomgruppen:  
X = N<sub>3</sub>, CN, OCN, CNO, SCN, SeCN.

Die Ähnlichkeit zu den Halogenen drückt sich auf verschiedenen Weise aus:

1. Analog den Halogenwasserstoffsäuren HF, HCl, HBr und HI existieren die entsprechenden Pseudohalogenwasserstoffsäuren HN<sub>3</sub> (Stickstoffwasserstoffsäure, N<sub>3</sub><sup>-</sup> = Azid), HCN

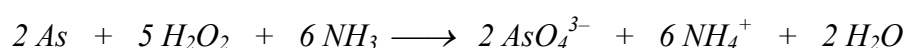
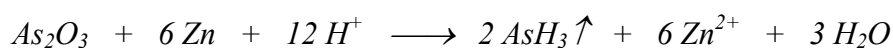
- (Cyanwasserstoff,  $\text{HCN}_{\text{aq.}}$  = Blausäure),  $\text{HOCN}$  (Cyansäure,  $\text{OCN}^-$  = Cyanat),  $\text{HCNO}$  (Knallsäure,  $\text{CNO}^-$  = Fulminate),  $\text{HNCS}$  (Thiocyansäure,  $\text{SCN}^-$  = Thiocyanat, Rhodanid).
2. Analog den Halogenid-Anionen bilden auch die Pseudohalogenid-Anionen schwerlösliche Silber(I)-, Quecksilber(I)- und Blei(II)-Salze.
  3. Durch Überschuß an Pseudohalogenid-Anionen entstehen aus Metall-Pseudohalogeniden  $\text{MX}_y$  Metallpseudohalogenid-Komplexe  $[\text{MX}_4]^{y-}$  oder  $[\text{MX}_6]^{y-}$  ebenfalls analog zu den Halogeniden.
  4. Durch geeignete Oxidationsmittel lassen sich die Pseudohalogenid-Anionen analog den Halogeniden zu dimeren Spezies oxidieren (entspricht den elementaren Halogenen): Dicyan  $(\text{CN})_2$ , Dirhodan  $(\text{NCS})_2$ , etc., nicht jedoch  $\text{N}_6$  als Dimeres von  $\text{N}_3$ . Entsprechend den Interhalogenverbindungen sind auch hier die Interpseudohalogenverbindungen bekannt, ebenso wie Interhalogenpseudohalogenverbindungen.
  5. Ebenso wie die Halogene reagieren die dimeren Pseudohalogene in Alkalilaugen unter Disproportionierung (Bsp.: s. oben).

### 2.7.4 Das Arsen

Das Arsen nimmt mit einem Anteil von  $5,5 \cdot 10^{-4} \%$  in der Erdkruste den 45. Platz der häufigsten Elemente ein. Seine bevorzugten Oxidationsstufen sind +5, +3 und etwas seltener -3. Eine der meistvorkommenden Arsenverbindungen ist das Arsentrioxid  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Arsenik), das beim Verbrennen von Arsen an Luft entsteht. As(V) ist relativ stabil, in der zur Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  analogen Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , die ebenso wie ihr Homologes in der Lage ist mit Ammoniummolybdat eine entsprechende Heteropolysäure zu bilden. Das im Trennungsgang gefällte  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment) löst sich nur in Polysulfidlösungen unter Bildung des Thioarsenat(V)-Anions  $\text{AsS}_4^{3-}$ .

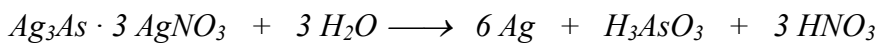
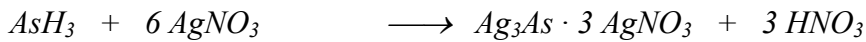
#### Nachweise von As: 1. MARSH'sche Probe:

*Die Ursubstanz wird mit elementarem Zink und einer kleinen Spatelspitze  $\text{CuSO}_4$  in ein Reagenzglas gegeben und mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem eine Pipette steckt (Dabei entsteht auch  $\text{H}_2$ , daher eine kurze Weile warten, bis dies den eventuell noch im Reagenzglas vorhandenen Sauerstoff verdrängt hat). Das entweichende Gas wird angezündet und die Flamme auf eine kalte Porzellanschale gehalten. Dabei schlägt sich elementares Arsen (schwarz) auf der kalten Porzellanschale nieder.*



### 2. Nachweis als $AsH_3$ im Sauren (GUTZEIT'sche Probe)

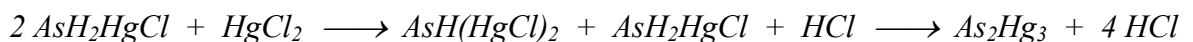
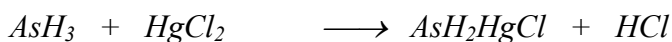
Die zu untersuchende Substanz wird ebenso wie bei der MARSH'schen Probe in einem Reagenzglas mit Zn und  $H_2SO_4$  versetzt und das Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Stopfen, in dem eine Pipette steckt, versehen. Das entweichende  $AsH_3$  wird auf ein mit  $AgNO_{3aq}$  getränktes Filterpapier geleitet, welches sich schwarz färbt.



Hierbei stört ebenso wie bei der MARSH'schen Probe die Anwesenheit von Sb.

### 3. Nachweis als $AsH_3$ im Alkalischen (FLEITMANN'sche Probe)

Die Hg-freie, As(III) enthaltende Probelösung wird im Reagenzglas mit KOH und Al-Spänen erhitzt. In die Mündung des Reagenzglases wird ein mit  $AgNO_{3aq}$  oder  $HgCl_{2aq}$  getränktes Filterpapier gelegt, welches sich bei Anwesenheit von  $AsH_3$  braun färbt.



Im Gegensatz zur GUTZEIT'- und MARSH'schen Probe, wird dieser Nachweis nicht von Sb gestört.

## 2.7.5 Das Antimon

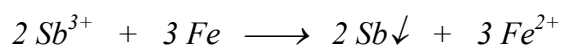
Das Antimon nimmt mit einem Anteil von  $6,5 \cdot 10^{-5} \%$  in der Erdkruste den 59. Platz der häufigsten Elemente ein. Seine überwiegende Oxidationsstufe ist +3, etwas seltener +5, noch seltener -3. Das wichtigste Antimonerz ist der Grauspießglanz  $Sb_2S_3$ . Auch Antimon verbrennt an Luft wie das Arsen nur zum Antimontrioxid  $Sb_2O_3$ . Im Gegensatz zur Phosphor- und Arsensäure ist die Antimon(V)säure der Formel  $H_3SbO_4$  nicht in freiem Zustand bekannt, sondern nur ihr "Dihydrat, so dass daraus die Formel  $H[Sb(OH)_6]$  ( $\equiv H_3SbO_4 \cdot 2 H_2O$ ). Das im Trennungsgang gefällte orangefarbene  $Sb_2S_3$  wandelt sich mit der Zeit in die graue Modifikation um (OSTWALD-VOLMER Stufenregel) und löst sich in Polysulfidlösungen unter Bildung des Thioantimonat(V)-Anions  $SbS_4^{3-}$  und auch in starken Säuren.

### Nachweis von Antimon: 1. MARSH'sche und GUTZEIT'sche Probe analog zum Arsen

allerdings ist der Niederschlag von elementarem Antimon bei der MARSH'schen Probe nur schwer in ammoniakalischer  $H_2O_2$ -Lösung löslich.

### 2. Reduktion mit unedlen Metallen

Wird ein Eisennagel in die HCl-saure Probelösung gehalten, scheidet sich das elementare Antimon in schwarzen Flöckchen daran ab.



### 2.7.6 Das Zinn

Das Zinn nimmt mit einem Anteil von 0,0035 % in der Erdkruste den 30. Platz der häufigsten Elemente ein. Seine verbreitetsten Oxidationsstufen sind +2 und +4. Das wichtigste Mineral ist der Zinnstein  $\text{SnO}_2$ , der sich mit dem Freiburger Aufschluß als Thiosalz in Lösung bringen läßt. Die analoge Zinnsäure  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  ist im freien Zustand nicht bekannt. Die im Trennungsgang gefällten Zinnsulfide  $\text{SnS}$  (braun) und  $\text{SnS}_2$  (gelb), wobei sich ersteres nur in Ammoniumpolysulfidlösung, letzteres auch in Ammoniumsulfidlösung löst, in beiden Fällen als Thiostannat  $\text{SnS}_3^{2-}$ .

#### **Nachweise von Sn: Leuchtprobe:**

*Zur Probesubstanz werden einige Körnchen Zn gegeben und das Ganze mit HCl versetzt. In diese Lösung wird ein mit kaltem Wasser oder Eis gefülltes Reagenzglas getaucht und dieses wird an der benetzten Stelle dann in den Bunsenbrenner gehalten. Bei Anwesenheit von Sn ist eine blaue Fluoreszenz zu beobachten.*

### 2.7.7 Das Quecksilber

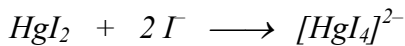
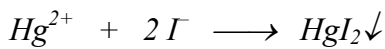
Das Quecksilber ist mit einem Anteil von  $4 \cdot 10^{-5}$  % auf dem 60. Platz der Elementhäufigkeiten. Elementares Quecksilber besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]6s^25d^{10}$  und kommt außer in der Oxidationsstufe +2 auch die der Oxidationsstufe +1 vor, hierin allerdings als zweiatomige molekulare Spezies  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall (Smp.:  $38,8^\circ$ ), ist giftig, weist mit  $13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  eine recht hohe Dichte auf und besitzt einen ausreichend hohen Dampfdruck um beim Einatmen Vergiftungen hervorrufen zu können. Das bekannteste Quecksilbererz ist das Zinnober  $\text{HgS}$  (rot). Viele Metalle sind in elementarem Quecksilber löslich und bilden dabei Legierungen, die sog. Amalgame. Die meisten Elementquecksilberverbindungen sind nicht etwa salzartig zu betrachten, sondern besitzen einen recht hohen kovalenten Anteil, bedingt auch durch die vergleichsweise hohe Elektronegativität des Quecksilbers von  $\sim 2$ . Das mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällte schwarze Quecksilbersulfid (Metacinnabarit) stellt die thermodynamisch weniger stabile Modifikation dar und kann sich in die rote Form (Zinnober) umwandeln (**OSTWALD-VOLMER Stufenregel**, vgl. Sb).

#### **Nachweise von $\text{Hg}^{2+}$ : 1. Amalgambildung**

*Ein Tropfen, der Probelösung wird auf einen Kupfercent gegeben, auf dem durch Amalgambildung ein grauer Belag abgeschieden wird, der durch Polieren mit einem Filterpapier silbrig glänzend wird.  $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Hg} \downarrow + \text{Cu}^{2+}$*

## 2. Nachweis als $HgI_2$

Bei Zugabe von KI zur Probelösung wird ein roter Niederschlag von  $HgI_2$  sichtbar, der sich in einem Überschuß von  $I^-$  wieder löst.

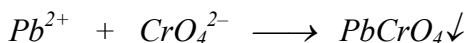
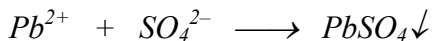


### 2.7.8 Das Blei

Das Blei besitzt eine Häufigkeit von 0,0018 % und nimmt daher in der Liste der häufigsten Elemente den 35. Platz ein. Seine wichtigste Oxidationsstufe ist +2, obgleich auch einige Pb(IV)-Verbindungen eine Anwendung besitzen ( $PbO_2$  im Bleiakku, Mennige  $Pb_3O_4$  ( $\equiv Pb_2[PbO_4]$  Blei(II)-orthoplumbat(IV)) als Rostschutzmittel, etc.). Das wichtigste Bleimineral ist der Bleiglanz ( $PbS$ , Galenit), der eine graue Farbe besitzt, während das feinverteilte gefällte  $PbS$  eine schwarze Farbe aufweist. Das Blei(II)sulfat  $PbSO_4$  stellt analog zum Bariumsulfat  $BaSO_4$  ebenso eine schwerlösliche Verbindung dar, wie das entsprechende Chromat.

#### Nachweise von $Pb^{2+}$ : 1. Fällung als $PbSO_4$ bzw. als $PbCrO_4$

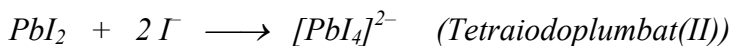
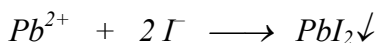
Die Probelösung wird mit verdünnter Schwefelsäure bzw. mit einer  $K_2CrO_4$ -Lösung versetzt. Es ist eine weißer ( $PbSO_4$ ) bzw. gelber ( $PbCrO_4$ ) Niederschlag zu beobachten.



In konzentrierter Schwefelsäure bildet sich der lösliche Disulfatoplumbat(II)-Komplex  $[Pb(SO_4)_2]^{2-}$ .

#### 2. Nachweis als $PbI_2$

Die Probelösung wird mit  $KI_{aq.}$  versetzt, wobei ein gelber Niederschlag zu beobachten ist, der sich bei einem Überschuß von  $I^-$  wieder auflöst.

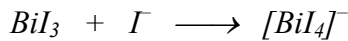
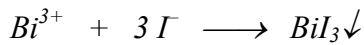


### 2.7.9 Das Bismut

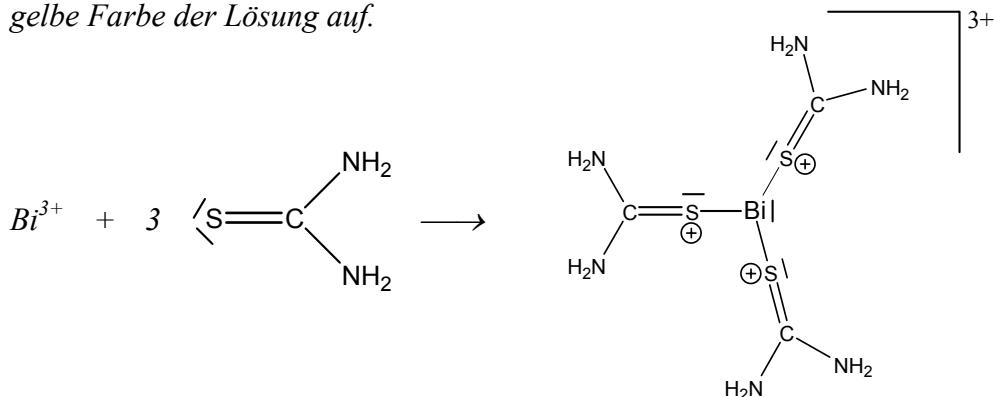
Mit einer Häufigkeit von  $2 \cdot 10^{-5}$  % belegt das Bismut den 63. Platz der häufigsten Elemente und ist das schwerste nicht-radioaktive Element. Bismut-Verbindungen besitzen hauptsächlich die Oxidationsstufe +3, sehr selten +5 und -3. In der Natur kommt Bismut als Bismutglanz  $Bi_2S_3$  vor, welches eine hellgraue Farbe besitzt. In der  $H_2S$ -Gruppe weist die Fällung als  $Bi_2S_3$  eine dunkelbraune Farbe auf.

**Nachweise von  $\text{Bi}^{3+}$ : 1. Nachweis als Tetraiodobismutat  $[\text{BiI}_4]^-$** 

Aus der schwach sauren Probelösung fällt bei Zugabe von KI erst ein schwarzer Niederschlag aus, der bei weiterer Zugabe von KI mit orangegelber Farbe wieder in Lösung geht.

**2. Nachweis als Thioharnstoff-Komplex**

Etwas Probelösung wird mit einer Spatelspitze Thioharnstoff versetzt. Hierbei tritt eine gelbe Farbe der Lösung auf.

**2.7.10 Das Kupfer**

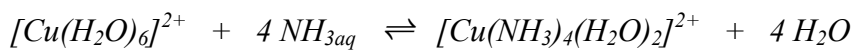
Das Kupfer besitzt eine Häufigkeit von 0,01 % und nimmt daher in der Liste der häufigsten Elemente den 25. Platz ein. Elementares Kupfer besitzt eine Elektronenkonfiguration von  $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$  und kommt hauptsächlich in den Oxidationsstufen +1 (stabilste Oxidationsstufe im Festkörper) und +2 (stabilste Oxidationsstufe in wässriger Lösung) vor. Die wichtigsten Erze sind sulfidhaltige Verbindungen ("Kiese", "Glanze") und das Rotkupfererz ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cuprit). Elementares Kupfer überzieht sich an Luft sogleich mit einer dünnen Schicht an  $\text{Cu}_2\text{O}$  und erscheint dadurch "kupferrot", wobei das eigentliche Metall eine hellrote Farbe besitzt.  $\text{Cu(I)}$  in wässriger Lösung ist nur mit starken oder sterisch sehr anspruchsvollen ( $\equiv$  großen) Liganden stabil, ansonsten disproportioniert es in elementares Kupfer und  $\text{Cu(II)}$ , da dieses eine erheblich größere Hydratationsenthalpie besitzt.  $\text{Cu(I)}$  bildet wenn, dann farblose Komplexe mit entweder tetraedrischer oder linearer (vgl.  $\text{Ag(I)}$ ) Koordination ( $\text{CN} = 2$  oder 4).  $\text{Cu(II)}$  bildet in wässriger Lösung eigentlich oktaedrische Komplexe, die meistens als quadratisch-planar bezeichnet werden, weil durch die  $3d^9$ -Elektronenkonfiguration kein ideales, sondern ein JAHN-TELLER-verzerrtes, elongiertes Oktaeder (eher als quadratische Bipyramide zu bezeichnen) vorliegt, in dem die beiden axialen Liganden recht weit vom zentralen  $\text{Cu}^{2+}$ -Kation entfernt sind. Also liegt hier sozusagen eine Koordinationszahl von 4+2 vor und der  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex ist in Wirklichkeit ein Tetrammin-diaqua-kupfer(II)-Komplex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

**Nachweise von Cu: 1. BEILSTEIN-Probe**

Ein ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird zuerst in HCl, dann in die Probesubstanz getaucht und wieder in die Brennerflamme eingebracht. Kupfer ergibt zusammen mit Chlorid-Ionen eine grüne Flammenfärbung.

**2. Nachweis durch den tiefblauen Tetramminkupfer(II)-Komplex (s.o.)**

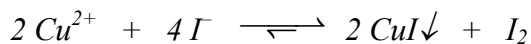
$\text{Cu}^{2+}$  bildet in wässriger Lösung bei Zugabe von  $\text{NH}_3$  einen tiefblauen Amminkomplex,



der noch zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden in entfernter, axialer Position enthält.

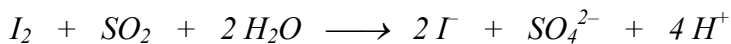
**3. Nachweis als CuI**

Aus einer  $\text{Cu}^{2+}$  enthaltenden Lösung fällt bei Zugabe von KI weißes CuI aus, wobei sich die Lösung durch die Bildung von elementarem Iod braun färbt (beim "Kochen" entstehen violette Dämpfe).



Diese Reaktion findet vor allem durch die Schwerlöslichkeit des CuI statt, dessen Bildung die Gleichgewichtsreaktion stark auf die Seite der Produkte zieht.

Das  $\text{I}_2$  kann dabei durch schweflige Säure ( $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zum  $\text{I}^-$  reduziert und die Lösung entfärbt werden:

**2.7.11 Das Cadmium**

Mit einem massenprozentualen Anteil von  $3 \cdot 10^{-5}$  liegt das Cadmium auf dem 61. Platz der häufigsten Elemente. Da "zwischen" Zink und Quecksilber in der 12. Gruppe befindlich besitzt elementares Cadmium die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$  und kommt wie sein Homologes Zink quasi ausschließlich in der Oxidationsstufe +2 vor. In der Natur findet sich Cadmium hauptsächlich als Cadmiumblende (CdS, Greenockit) und Cadmiumcarbonat ( $\text{CdCO}_3$ , Otavit). Das Cadmiumsulfid wurde früher in der Malerei als dauerhafte gelbe Farbe (Cadmiumgelb) eingesetzt, ist aber recht giftig. In wässriger Lösung bildet Cadmium sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Komplexe.

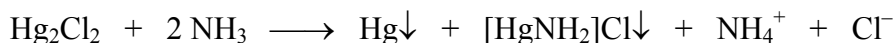
**Nachweise von Cd: 1. Glühröhrchenversuch (s. Vorproben)****2. Fällung als CdS**

Nach der Abtrennung der restlichen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe kann das Cadmium nochmals mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $\text{pH} \sim 3$  als gelbes CdS gefällt werden:  $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{CdS} \downarrow$

## 2.8 Die HCl-Gruppe

### 2.8.1 Trennungsgang

Der Trennungsgang der HCl-Gruppe beruht auf der Bildung schwerlöslicher Elementchloride der Ionen  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Nach dem Lösen in  $\text{HNO}_3$  wird durch Zugabe von HCl eine Fällung von  $\text{AgCl}$  (weiß),  $\text{PbCl}_2$  (weiß) und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (weiß) erreicht, die nur für das Silber vollständig verläuft, Blei und Quecksilber werden nur zum Teil gefällt und sind besser in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe nachzuweisen. Beim digerieren mit heißem Wasser geht das  $\text{PbCl}_2$  wieder in Lösung und kann somit abgetrennt werden. Beim Zugeben von Ammoniak zu dem restlichen gefällten  $\text{AgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  geht einerseits das  $\text{AgCl}$  durch die Bildung des Diamminsilber(I)-Komplexes wieder in Lösung ( $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ ), während das  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  eine Disproportionierungsreaktion zum  $\text{Hg}^{2+}$  und zum feinverteilten elementaren Quecksilber eingeht, welches eine Schwarzfärbung hervorruft ("Kalomelreaktion", aufgrund dieser das eigentlich weiße  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  als "Kalomel" bezeichnet wird, was übersetzt "schönes schwarz" bedeutet; das entstehende  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  ist das weiße Quecksilberamidochlorid, das auch als "unschmelzbares Präzipitāt" bezeichnet wird).



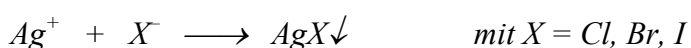
Die Eigenschaften und Einzelnachweise von Quecksilber und Blei können den Kapiteln 2.7.7 und 2.7.8 entnommen werden.

### 2.8.2 Das Silber

Mit einer Häufigkeit von  $10^{-5}$  % nimmt das Silber den 66. Platz der häufigsten Elemente in der Erdrinde ein. Elementares Silber besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$  und kommt annähernd ausschließlich in der Oxidationsstufe +1 vor. Das häufigste Silbermineral ist das Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ , Argentit, Silberglanz), welches mit seiner schwarzen Farbe auch für das Anlaufen von Silberbesteck und -schmuck verantwortlich ist. Die häufigste Koordinationszahl des Silbers ist 2, in einer linearen Koordination, seltener sind 4 (tetraedrisch) und 6 (oktaedrisch).

#### **Nachweise von $\text{Ag}^+$ : 1. Fällung mit $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ oder $\text{I}^-$**

*Beim Versetzen der neutralen oder sauren Probelösung mit einer  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$  enthaltenden Lösung fällt ein weißer ( $\text{Cl}^-$ ), käsiger ( $\text{Br}^-$ ) oder gelblicher ( $\text{I}^-$ ) Niederschlag des entsprechenden Silberhalogenids aus:*



*$\text{AgCl}$  löst sich wieder in verdünnter Ammoniak- oder konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung,  $\text{AgBr}$  löst sich in konzentriertem  $\text{NH}_{3aq}$ , beide unter Bildung des Diamminsilber(I)-*

Komplexes  $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$ , während sich das AgI nicht in Ammoniak löst. Bei längerem stehenlassen an Licht findet bei allen Silberhalogeniden eine Redoxreaktion entsprechend:

$2 AgX \longrightarrow 2 Ag\downarrow + X_2$  statt und die Lösung färbt sich durch das entstandene feinverteilte Silber schwarz.

## 2. Fällung mit anderen Reagenzien:

Die neutrale Probelösung wird mit  $K_2CrO_{4aq}$  versetzt. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der in Säuren und Laugen leicht löslich ist:  $2 Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$ .

Das Versetzen der Probelösung mit  $H_2S$  hat die Fällung eines schwarzen Niederschlags gemäß:  $2 Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S\downarrow$  zur Folge, welcher sowohl in Säuren, als auch in  $NH_{3aq}$  unlöslich ist.

## Einschub: Charge-Transfer Komplexe

Die Farbigkeit von Komplexen beruht nicht allein auf den Übergang von d-Elektronen von besetzten auf freie d-Orbitale innerhalb eines Ligandenfelds. Die Farbigkeit des  $MnO_4^-$ -Ions wäre so nicht zu erklären. Ein anderer Vorgang, der ebenso stattfindet ist der sogenannte **Ladungsübertrag (Charge-Transfer)**. Hierbei wird Ladung ( $\equiv$  Elektronen) von einem Bindungspartner auf den anderen übertragen. Dieser Vorgang benötigt allerdings Energie in Form von Licht, welches dadurch aus dem gesamten Spektrum gelöscht und somit die Komplementärfarbe sichtbar wird. Es gibt verschiedenen Arten von sog. Charge-Transfer-Übergängen:

1. Ligand-Metall-Übergang (LMCT): Ein Elektron wird aus einem besetzten Molekülorbital des Liganden in ein freies oder teilbesetztes Orbital am Metall übertragen (angeregt). (Bsp.: Farbe von  $MnO_4^-$  beruht auf der durch Übertrag eines Elektrons vom O zum Mn absorbiertes gelbgrünes Lichtquant, wobei die dazu komplementäre violette Farbe zu beobachten ist.)
2. Metall-Metall-Übergang (MMCT): Sehr intensive Farben treten bei Charge-Transfer-Übergängen zwischen zwei Metallatomen (v.a. gleiche Atomsorte in verschiedenen Oxidationsstufen, **Gemischvalenz**) auf. (Bsp.: Berliner Blau  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , Übergang eines d-Elektrons vom Fe(II) zum Fe(III) mit Absorption im gelben Bereich, daher ist die Komplementärfarbe blau sichtbar.)
3. Metall-Ligand-Übergang (MLCT): Durch Anregung mit Licht ist es auch möglich ein Elektron eines Metalls in ein unbesetztes Orbital des Liganden (v.a. CO,  $CN^-$  und aromatische Ammin-Liganden) anzuregen.

## 2.9 Anionennachweise II – Die Anionenanalysen

### 2.9.1 Das Silicium

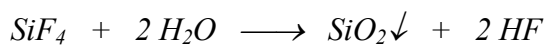
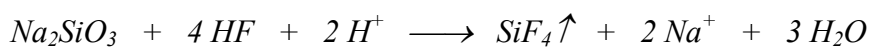
Mit einer Elementhäufigkeit von 25,8 % ist das Silicium nach Sauerstoff (49,4 %) das zweithäufigste Element in der Erdkruste und kommt fast immer mit Sauerstoff vergesellschaftet vor. Es ist damit fast dreihundert mal häufiger als sein niederes Homologes Kohlenstoff, welcher mit 0,087 % den 13. Platz der häufigsten Elemente belegt. Das Siliciumdioxid  $\text{SiO}_2$  (Anhydrid der Kieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , *ortho*-Kieselsäure, bzw.  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , *meta*-Kieselsäure) kommt in Form verschiedener Mineralien (Quarz, Bergkristall, Amethyst, Kieselstein, Seesand, etc.) ebenso vor, wie die entsprechenden Salze der Kieselsäure (Silicate) des Magnesiums, Calciums, Aluminiums und Eisens. Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure und besitzt anders als Phosphor-, Schwefel- oder Perchlorsäure eine hohe Neigung zur Kondensation durch Wasserabspaltung. Daher bildet sie nicht nur das reine *ortho*-Silicat, sondern auch aggregierter Einheiten über Silicattetraeder, die gemeinsamer Ecken miteinander besitzen (Eckenverknüpfung).

Bezeichnung	Einheit	Zahl der verknüpften Ecken	Beispiel
Inselsilicate (Nesosilicate)	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0	Olivin $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ Granate $\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2[\text{SiO}_4]_3$ Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$
Gruppensilicate (Sorosilicate)	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ , etc.	1	Thortveitit $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Ringsilicate (Cyclosilicate)	$([\text{SiO}_3]^{2-})_n$ mit $n = 3, 4, 6, 8$	2	Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
Kettensilicate (Inosilicate)	$([\text{SiO}_3]^{2-})_x$ mit $x \rightarrow \infty$	2	Pyroxene: Enstatit $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$
Bandsilicate (Inosilicate)	$([\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-})_x$ mit $x \rightarrow \infty$	2, 3	Amphibole: Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$
Schichtsilicate (Phyllosilicate)	$([\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-})_x$ mit $x \rightarrow \infty$	3	Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ auch Talk, Glimmer, etc.
Gerüstsilicate (Tectosilicate)	$(\text{SiO}_2)_x$ , $([\text{Al}_y\text{Si}_{1-y}\text{O}_2]^{y-})_x$ mit $x \rightarrow \infty$	4	Feldspäte, Zeolithe, hierin sind Si-Atome des $\text{SiO}_2$ durch Al-Atome ersetzt

Das einzige Element zu dem Silicium eine noch höhere Affinität besitzt als zum Sauerstoff ist das Fluor, was man sich bei den Siliciumnachweisen zu Nutze macht.

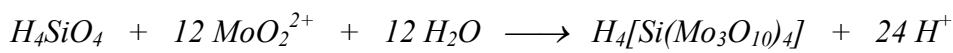
### **Nachweise von Si: 1. Wassertropfenprobe**

Die Substanz wird in einem Metalltiegel (ggf. auch Porzellanschale oder -tiegel) mit  $\text{CaF}_2$  und daraufhin mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Die Schwefelsäure setzt aus dem Calciumfluorid Flusssäure HF frei, welche mit dem vorhandenen Silicat zu gasförmigem Siliciumtetrafluorid  $\text{SiF}_4$  reagiert, welches unbedingt auf einen Wassertropfen, der an der Unterseite eines Uhrglases hängt geleitet werden muss. In diesem Wassertropfen findet dann die Hydrolyse zur Kieselsäure bzw. deren Anhydrid  $\text{SiO}_2$  statt, welches als weißer "Saum" an der Oberfläche des Wassertropfens erkennbar wird.



### **2. Nachweis als Molybdatokieselsäure**

Analog zur Phosphorsäure (s. Kapitel 2.2.5) bildet auch die Kieselsäure bei Vorliegen eines löslichen Silicates mit Ammoniummolybdatlösung eine dunkelblau gefärbte Heteropoly-säure, die jedoch nur eine kurze Zeit beständig ist.

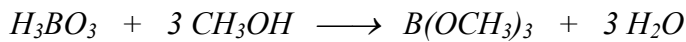


## **2.9.2 Das Bor**

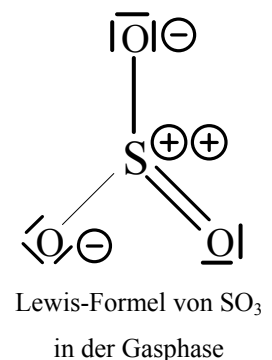
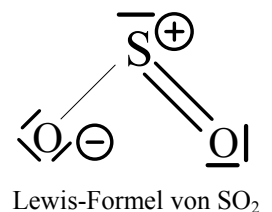
Mit einer Elementhäufigkeit von 0,0014 % steht zusammen mit dem Molybdän auf dem 37. Platz in der Erdkruste. Die wichtigsten bor-haltigen Mineralien sind der Kernit  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\equiv \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Tinkal) und entsprechende Calciumborate. Bor besitzt ebenso wie das Silicium (**Schrägbeziehungen**) eine hohe Affinität zu Sauerstoff und kommt in der Natur ausschließlich an Sauerstoff gebunden vor. Das Boroxid  $\text{B}_2\text{O}_3$ , das Anhydrid der Borsäure, wird jedoch im Gegensatz zum  $\text{SiO}_2$  in der Natur nicht gefunden, da es sehr stark hygroskopisch ist. Mit seinen 3 Valenzelektronen neigt das Bor zum Elektronenmangel, welcher sich in der *ortho*-Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  manifestiert. Diese ist KEINE Säure nach der BRÖNSTEDT-Theorie gemäß  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , sondern eine LEWIS-Säure, die mit Wasser entsprechend  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$  reagiert. Die Reaktion als LEWIS-Säure ist eine Möglichkeit für Bor seinem Elektronenmangel zu entgehen. Eine andere Möglichkeit ist die Ausbildung von Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindungen, die immer dann diskutiert werden, wenn das Bor zusammen mit Elementen eine Verbindung eingeht, die NICHT als LEWIS-Basen wirken (z.B.: H oder B selbst).

**Nachweis von  $BO_3^{3-}$ : Borsäuremethylester**

Die Probesubstanz wird mit Methanol und wenig konz.  $H_2SO_4$  (als wasserentziehendes Mittel) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit einem Magnesiastäbchen in die Flamme eingebracht und es wird eine grüne Flammenfärbung beobachtet.

**2.9.3 Der Schwefel**

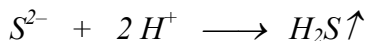
Schwefel ist mit einem massenprozentualen Anteil von 0,048 % das 15. häufigste Element in der Erdkruste. Aufgrund seiner Stellung in der 6. Hauptgruppe ist seine niedrigstmögliche Oxidationszahl  $-2$  im Sulfid-Anion  $S^{2-}$ . Weitere stabile Oxidationsstufen sind  $+4$  (z.B.:  $SO_2$ ) und  $+6$  (z.B.:  $H_2SO_4$ ). In der Natur kommt Schwefel in Form von Metallsulfiden und Metallsulfaten aber auch **gediegen** ( $\equiv$  elementar) vor. Fester elementarer Schwefel besitzt eine gelbe Farbe und kommt in zwei verschiedenen Modifikationen (rhombischer oder  $\alpha$ -Schwefel und monokliner oder  $\beta$ -Schwefel, Umwandlungstemperatur  $\sim 96^\circ C$ ) vor, deren zentrales Bauteil ein  $S_8$ -Ring in Kronenform ist. Schwefel schmilzt bei  $\sim 120^\circ C$  sowohl unter Beibehaltung der  $S_8$ -Ringe ( $\lambda$ -Schwefel), unter Bildung von Ringen unterschiedlicher Größe  $S_n$  ( $\pi$ -Schwefel,  $n = 6-26$ ) und hochmolekularer Ketten, welche auch teilweise zu Ringen geschlossen sind  $S_x$  ( $\mu$ -Schwefel,  $x = 10^3-10^6$ ). Bei  $\sim 445^\circ C$  verdampft Schwefel unter Bildung immer kleinerer molekularer (teils ringförmiger) Einheiten. An Luft verbrennt Schwefel zum  $SO_2$ , dem Anhydrid der schwefligen Säure  $H_2SO_3$ . Die Weiterreaktion zum  $SO_3$ , dem Anhydrid der Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , funktioniert nur gut unter Verwendung eines Katalysators (vgl. Schwefelsäuredarstellung).

**2.9.3.1 Das Sulfid-Anion  $S^{2-}$** 

Das Sulfid ist das Anion des Schwefelwasserstoffs, welcher in der ersten Protolysestufe eine schwache und in der zweiten Protolysestufe eine sehr schwache Säure darstellt. Sulfide bilden mit einigen (Schwer-)Metallen sehr schwer lösliche Sulfide (vgl.  $NH_4HS$ -Gruppe, Kap. 2.5 und  $H_2S$ -Gruppe, Kap. 2.7). Als "weiches" Anion besitzt  $S^{2-}$  eine sehr große Affinität zu weichen Kationen, v.a. Übergangsmetallkationen, die nicht nur schwerlösliche Verbindungen, sondern auch recht stabile Komplexe mit Sulfid-Anionen bilden (Giftwirkung des  $H_2S$  durch Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  des Hämoglobins).

**Nachweise von  $S^{2-}$ : 1. Nachweis als  $H_2S$  (charakteristischer Geruch nach faulen Eiern)**

Die Ursubstanz wird mit konz. HCl-Lösung versetzt. Es findet folgende Reaktion statt:



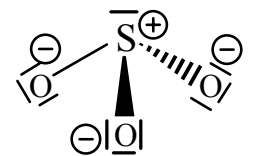
Das entstehende Gas kann sowohl durch seinen Geruch, als auch durch überleiten auf ein mit  $AgNO_3$ -Lösung,  $CdCl_2$ -Lösung,  $CuCl_2$ -Lösung, etc. geleitet werden, dabei entstehen die Farben der entsprechenden Sulfide.

**2. Fällung der Metallsulfide**

Analog zur  $H_2S$ -Fällung kann auch hier die Fällung schwerlöslicher Metallsulfide zum Nachweis dienen. Zweckmäßigerweise bedient man sich hierbei derjenigen Metalle, die charakteristische Farben mit  $S^{2-}$  Anionen ergeben (schwarz, gelb, braun, NICHT weiß da auch einige Sulfate bzw. Sulfite mit weißer Farbe ausfallen).

**2.9.3.2 Das Sulfit-Anion  $SO_3^{2-}$  (auch: Sulfat(IV))**

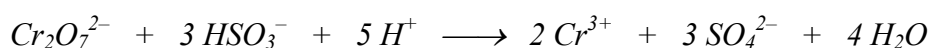
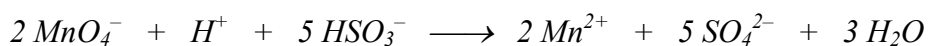
Eine Lösung von  $SO_2$  in  $H_2O$  reagiert zu einem geringen Prozentsatz zur schwefligen Säure  $H_2SO_3$  ( $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ ). Die schweflige Säure ist zumindest in der ersten Protolysestufe noch als starke Säure zu bezeichnen ( $pK_{S1} = 1,90$ ), daher richtet von Industrieanlagen freigesetztes  $SO_2$  als saurer Regen auch große Schäden an. Beim Versetzen mit Säure ist es möglich aus Sulfiten  $SO_2$  auszutreiben, was auch als Nachweis genutzt werden kann.

Lewis-Formel von  $SO_3^{2-}$ **Nachweise von  $SO_3^{2-}$ : 1. Nachweis durch Austreiben von  $SO_2$** 

Wird die Probesubstanz mit Säure versetzt, kann aus den vorhandenen Sulfiten  $SO_2$  ausgetrieben werden, welches stechend riecht und feuchtes Indikatorpapier rot färbt.

**2. Nachweise durch Reduktion von Chromat oder Permanganat in saurer Lösung.**

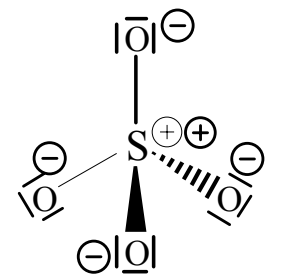
Die Probelösung wird mit etwas Säure und einer Permanganat- bzw. Chromat-Lösung versetzt. Im Fall des Permanganats ändert sich die Farbe von dunklem violett nach blassrosa, im Fall des Chromats ist eine Farbänderung von orange nach grün zu beobachten.



Bei beiden Reaktion stört das Sulfid-Anion, welches zuvor zweckmäßigerweise durch Fällung mit  $Cu^{2+}$  beispielsweise aus der Reaktionsmischung entfernt werden sollte.

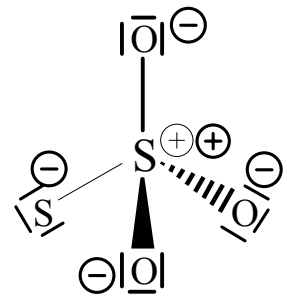
### 2.9.3.3 Das Sulfat-Anion $\text{SO}_4^{2-}$

Sulfat ist das Anion der Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die in konzentrierter Form eine sehr starke Säure darstellt, die ein nicht allzu hohes Oxidationspotential besitzt und sehr wasseranziehend ( $\equiv$  hygroskopisch) ist. Aufgrund der geringen  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte der beiden Protolysestufen ist es nicht möglich durch Zugabe einer starken Säure sie aus ihren Salzen auszutreiben, daher lassen sich die meisten schwerlöslichen Sulfate auch durch Zugabe konzentrierter Salzsäure nicht auflösen und können daher als gute Nachweise dienen. (s. Kapitel 2.2.6)

Lewis-Formel von  $\text{SO}_4^{2-}$ 

### 2.9.3.4 Das Thiosulfat-Anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

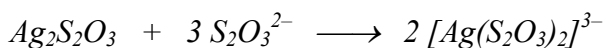
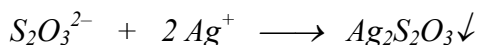
Das Thiosulfat ist das Anion der in freier Form instabilen Thioschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , welches in Vergleich zur Säure recht stabil ist. Es handelt sich hierbei um ein Anion, in dem Schwefel in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt. Geht man gemäß der Bildungsgleichung  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vor und postuliert KEINEN Redoxprozeß, so besitzt das zentrale Schwefelkation die Oxidationsstufe +VI (analog zur isoelektronischen Schwefelsäure) und wird von drei  $\text{O}^{2-}$  und einem  $\text{S}^{2-}$  Liganden umgeben (Trioxothiosulfat(VI)). Gibt man zu einer Thiosulfat-Lösung jedoch Säure hinzu findet eine Redoxreaktion zu  $\text{SO}_3^{2-}$  und elementarem Schwefel statt:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \langle \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rangle \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{8} \text{S}_8$ .

Lewis-Formel von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 

Gibt man zu einer Thiosulfat-Lösung jedoch Säure hinzu findet eine Redoxreaktion zu  $\text{SO}_3^{2-}$  und elementarem Schwefel statt:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \langle \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rangle \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{8} \text{S}_8$ .

#### **Nachweis von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ : "Sonnenuntergangsreaktion"**

Zur neutralen bis schwach sauren Probelösung wird wenig  $\text{AgNO}_3$   $_{\text{aq}}$  gegeben. Es bildet sich erst ein weißer Niederschlag von  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , der sich im Überschuss von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  wieder löst. Wird der Niederschlag an Licht stehen gelassen, so findet allmählich eine Redoxreaktion hin zum schwarzen  $\text{Ag}_2\text{S}$  statt, in deren Verlauf sich der Niederschlag erst gelb, rot, braun und dann schwarz färbt.

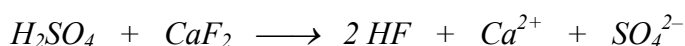


## 2.9.4 Das Fluor

Das Fluor ist mit 0,027 % an 17. Stelle der häufigsten Elemente. Es ist das reaktionsfreudigste Nichtmetall, das stärkste Oxidationsmittel und besitzt die höchste Elektronegativität aller Elemente. Die hohe Reaktivität beruht nicht zuletzt auf der niedrigen Bindungsdissoziationsenergie des molekularen Fluors  $F_2$ . Elementares Fluor ist ein schwach gelblich-grünes Gas. Die häufigsten fluorid-haltigen Mineralien sind der Flussspat ( $CaF_2$ , Fluorit), der Kryolith ( $Na_3AlF_6$ , wichtige Verbindung bei der Aluminiumherstellung) und der Fluorapatit  $Ca_5F[PO_4]_3$ . Das Fluorid  $F^-$  ist das Anion des Fluorwasserstoffs HF, dessen wässrige Lösung Flusssäure genannt wird. Wasserfreier Fluorwasserstoff siedet bei  $\sim 20^\circ C$  und besitzt aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine unbegrenzte Mischbarkeit mit Wasser. Betrachtet man die Säurestärke von Flusssäure so ist diese im Vergleich ihrer "größeren Brüder" HCl, HBr und HI eine eher schwache Säure. Der Grund hierfür sind die zu den Wassermolekülen ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen, welche bei einer Deprotonierung aufgebrochen werden müssen. Nichtsdestotrotz stellt die Flusssäure durch die hohe Affinität des  $F^-$ -Anions zu  $Ca^{2+}$ -Kationen eine Bedrohung im Körper dar. Darüber hinaus existiert noch eine Sauerstoffsäure des Fluors HOF (hypofluorige Säure), die allerdings nicht analog zur hypochlorigen Säure Fluor in der Oxidationsstufe +1 enthält, sondern vielmehr den Sauerstoff formal in der Oxidationsstufe  $\pm 0$ . Daher zerfällt die hypofluorige Säure sofort in Flusssäure und elementaren Sauerstoff gemäß  $2 HOF \rightleftharpoons 2 HF + O_2$ .

### **Nachweis von $F^-$ : Die Kriechprobe**

Die Probesubstanz wird mit konzentrierter  $H_2SO_4$  versetzt. Dabei entsteht HF, da die Schwefelsäure eine stärkere Säure als die Flusssäure ist und somit diese aus ihren Salzen vertreibt.



Die Flusssäure bzw. das  $F^-$  hat wiederum eine sehr hohe Affinität zu Silicium (vgl. Kapitel 2.9.1) und reagiert mit dem  $SiO_2$  aus der Reagenzglaswand zu  $SiF_4$  (vgl. Wassertropfenprobe). Hierbei wird das Reagenzglas angeätzt und das Fließverhalten der Lösung an der Glaswandung verändert sich.

## 2.9.5 Das Chlor

Mit einer Häufigkeit von 0,19 % ist Chlor das elfthäufigste Element in der Erdrinde. Elementares Chlor ist ein gelbgrünes Gas, welches ebenfalls sehr reaktiv ist (gutes Oxidationsmittel). Chlor kann die Oxidationsstufen  $-1$  (bevorzugt),  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$ ,  $+7$  annehmen, wobei es mineralisch immer als Chlorid  $Cl^-$  vorkommt; Steinsalz ( $NaCl$ , Halit), Sylvin ( $KCl$ ). Eine der wichtigsten

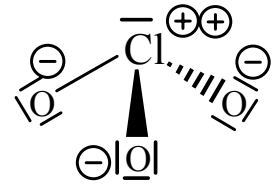
Chlorverbindungen ist der gasförmige Chlorwasserstoff HCl, dessen wässrige Lösung Salzsäure genannt wird. Der Chlorwasserstoff ist im Gegensatz zur Salpetersäure und zur Schwefelsäure eine nicht-oxidierende Säure, sondern zeigt bestenfalls (im Fall hoch oxidierter Metallate) eine reduzierende Wirkung, worin das  $\text{Cl}^-$  zum elementaren Chlor oxidiert wird. Das Chlor bildet in jeder seiner positiven Oxidationsstufen auch Sauerstoffsäuren, für +1 die hypochlorige Säure HClO ( $\equiv$  HOCl), für +3 die chlorige Säure  $\text{HClO}_2$  ( $\equiv$  HOClO), für +5 die Chlorsäure  $\text{HClO}_3$  ( $\equiv$  HOClO<sub>2</sub>) und für +7 die Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$  ( $\equiv$  HOClO<sub>3</sub>). Die hypochlorige Säure entsteht beim Einleiten von Chlor in Wasser als ein Resultat einer Disproportionierungsreaktion gemäß  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$ . Diese ist in wässriger Lösung auch leidlich stabil, während Sie beim Entwässern in ihr Anhydrid das Dichloroxid  $\text{Cl}_2\text{O}$  übergeht. Die chlorige Säure ist recht instabil und zersetzt sich in saurer Lösung schnell zu HCl und  $\text{ClO}_2$  ebenfalls in einer Disproportionierungsreaktion. Die Chlorsäure kann durch Einwirkung von hypochloriger Säure auf Hypochlorit ebenfalls in einer Disproportionierungsreaktion erhalten werden:  $2\text{HClO} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{ClO}_3^-$ . Die Chlorsäure ist ein relativ starkes Oxidationsmittel worin Sie selbst zum Chlorid reduziert wird. Besonders stark oxidierend wirkt dabei Euchlorin-Lösung, eine Mischung aus konzentrierter Chlorsäure und rauchender Salzsäure. Feste Gemische von Chlorat und oxidierbaren Substanzen (Schwefel, Phosphor, etc.) explodieren schon beim Verreiben im Mörser. Die Perchlorsäure entsteht auch wieder in einer Disproportionierungsreaktion beim Erhitzen von Chloraten gemäß  $4\text{KClO}_3 \rightleftharpoons \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ . Sie ist in wässriger Lösung die annähernd stärkste bekannte Säure und bildet die beständigsten Sauerstoffsalze des Chlors. 100%ige Perchlorsäure unterliegt einem Zersetzungsprozess und kann ohne erkennbaren äußeren Grund explodieren.

### 2.9.5.1 Das Chlorid-Anion $\text{Cl}^-$

Das Chlorid ist das Säure-Anion des Chlorwasserstoffs HCl. Chlorid bildet schwerlösliche  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Hg}_2^{2+}$ - und  $\text{Ag}^+$ -Salze, worin letztere auch zum Nachweis dienen. Zur Durchführung des Chlorid-Nachweises vgl. Kapitel 2.2.2. Zur Unterscheidung von AgCl, AgBr und AgI, kann der anfallende Niederschlag mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt werden. Die dabei entstehende geringe Menge an  $\text{NH}_3$  reicht aus um AgCl gemäß  $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$  zu lösen, während das AgBr und das AgI ungelöst verbleiben. Eine andere Möglichkeit ist den gemeinsamen Niederschlag von AgCl, AgBr, und AgI in Wasser aufzuschlämmen und mit einer verdünnten  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung und wenig verdünnten Ammoniak zu versetzen. Hierbei überzieht sich der weiße Niederschlag mit einer braunen Schicht von  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

### 2.9.5.2 Das Chlorat-Anion $\text{ClO}_3^-$

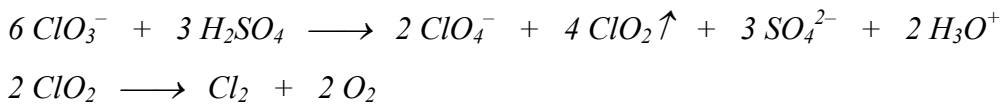
Das Chlorat ist das Anion der Chlorsäure  $\text{HClO}_3$  und besitzt wie diese auch eine recht starke Oxidationswirkung. Diese ist sogar so hoch, dass bei Zugabe von konz.  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  eine Komproportionierungsreaktion zu elementarem Chlor stattfindet.



Lewis-Formel des Chlorat-Anions

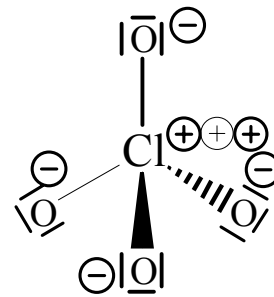
#### **Nachweis von $\text{ClO}_3^-$ : Disproportionierung zu $\text{ClO}_4^-$ und $\text{ClO}_2$**

Wird die Probesubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig übergossen, sind kleinere Explosionen zu detektieren, die vom Zerfall des gasförmigen Chlordioxid herrühren:



### 2.9.5.3 Das Perchlorat-Anion $\text{ClO}_4^-$

Das Perchlorat ist das Anion der Perchlorsäure, welches trotz der höheren Oxidationsstufe nicht annähernd die gleiche Oxidationswirkung besitzt, wie das Chlorat (kinetische Hemmung). Allerdings kann das Perchlorat mit oxidierenden Säuren explosive Gemische bilden, daher ist hier beim Umgang mit Salpetersäure Vorsicht geboten.



Lewis-Formel des Perchlorat-Anions

#### **Nachweis für $\text{ClO}_4^-$ : Fällung als $\text{KClO}_4$ (vgl. Kapitel 2.3.4)**

## 2.9.6 Das Brom

Mit einer Häufigkeit von  $6 \cdot 10^{-3} \%$  ist das Brom auf dem 41. Platz der häufigsten Elemente. Es ist nach Quecksilber das zweite bei Raumtemperatur flüssige Element, besitzt eine rote Farbe und einen recht hohen Dampfdruck, daher ist der Gasraum in Gefäßen, die Brom beherbergen auch immer mit Bromdampf gefüllt. Mit einer Dichte von  $3,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ist es rund  $3 \times$  so schwer wie Wasser. Ebenso wie seine beiden leichteren Homolegen ist auch das Brom ein recht gutes Oxidationsmittel, allerdings nicht ganz so stark wie Chlor oder Fluor. Natürlich vorkommendes Brom betätigt immer in der Oxidationsstufe  $-1$ , (z.B.: Bromargyrit  $\text{AgBr}$ ). Die entsprechende Bromwasserstoffsäure  $\text{HBr}$  ist auch gasförmig und mit einem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von  $-8,9$  um fast  $2 \text{ pK}_\text{S}$ -Einheiten stärker als der Chlorwasserstoff. Ebenso wie das Chlor kann auch das Brom die positiven Oxidationsstufen  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  und  $+7$  annehmen, wobei die Säuren der Oxidationsstufen  $+1$  (hypobromige Säure) und  $+3$  (bromige Säure) nicht besonders stabil sind. Die Bromsäure  $\text{HBrO}_3$  ist ein

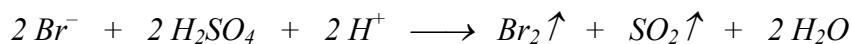
ebenso kräftiges Oxidationsmittel wie die Chlorsäure und zerfällt beim Konzentrieren in  $\text{Br}_2$  und  $\text{O}_2$ . Die Perbromsäure lässt sich lediglich mit Hilfe starker Oxidationsmittel aus Bromaten gewinnen, die beim Versuch sie zu konzentrieren explodiert.

### 2.9.6.1 Das Bromid-Anion $\text{Br}^-$

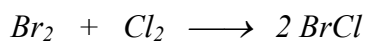
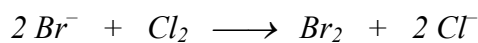
Das Bromid ist das Anion der recht starken Bromwasserstoffsäure  $\text{HBr}$  und ist wie sein Homologes, das Chlorid, eher ein Reduktionsmittel, wobei  $\text{Br}^-$  hierbei dann zu elementarem Brom  $\text{Br}_2$  übergeht. Ebenfalls  $\text{Cl}^-$ -analog bildet  $\text{Br}^-$  schwerlösliche  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$ -Salze, was eine Unterscheidung der Anionen in der Analyse relativ schwer macht.

#### **Nachweise für $\text{Br}^-$ :** 1. *Versetzten mit konzentrierter $\text{H}_2\text{SO}_4$ oder Chlorwasser (Vorprobe)*

Die Probesubstanz wird mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Es ist rotbraune Dämpfe von freiwerdendem elementarem Brom zu beobachten:

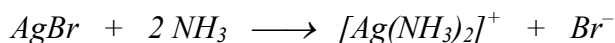
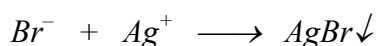


Die mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte Probesubstanz wird mit  $\text{Cl}_2$ -Wasser versetzt, wobei ebenfalls eine Rotbraunfärbung zu erkennen ist. Bei weitere Zugabe von  $\text{Cl}_2$ -Wasser färbt sich die Lösung durch Bildung von  $\text{BrCl}$  gelb:



#### **2. Fällung als $\text{AgBr}$**

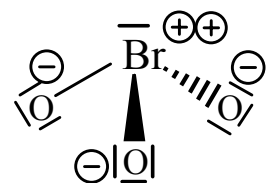
Die salpetersaure Probelösung wird mit wenig  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt. Es ist ein käsiger Niederschlag von  $\text{AgBr}$  zu beobachten, der sich nur in konzentriertem Ammoniak unter Komplexbildung wieder auflöst:



Komplexbildung wäre hierbei zwar auch mit  $\text{CN}^-$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  möglich, aber wenig spezifisch, da  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgI}$  mit diesen beiden Liganden auch wieder in Lösung gehen.

### 2.9.6.2 Das Bromat-Anion $\text{BrO}_3^-$

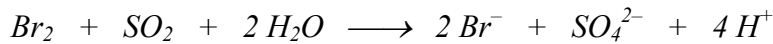
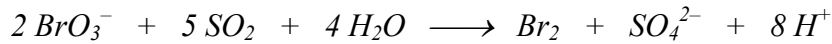
Das Bromat  $\text{BrO}_3^-$  ist das Säure-Anion der Bromsäure  $\text{HBrO}_3$ . Diese ist analog zur Chlorsäure ein starkes Oxidationsmittel, reduziert sich allerdings im Unterscheid von dieser zum elementaren Brom.



Lewis-Formel des Bromat-Anions

**Nachweise von  $\text{BrO}_3^-$ : 1. Reduktion mit  $\text{SO}_2$** 

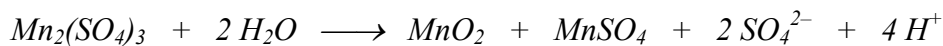
Die Probelösung wird mit  $\text{SO}_2$ -Wasser versetzt. Es ist die Entstehung von elementarem Brom zu beobachten durch eine rotbraune Färbung der Lösung, die bei weiterer Zugabe von  $\text{SO}_2$  wieder verschwindet:

**2. Nachweis mit  $\text{MnSO}_4$** 

Die leicht schwefelsaure Probelösung wird mit schwefelsaurer  $\text{MnSO}_4$ -Lösung versetzt. Es ist eine Rotfärbung zu betrachten, die von der Bildung des Mn(III)-Sulfats ( $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ) herrührt. Diese Farbe verblasst allmählich unter Bildung eines braunen Niederschlags ( $\text{MnO}_2$ ).



Disproportionierung von  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ :

**2.9.7 Das Iod**

Mit einer Elementhäufigkeit von  $6 \cdot 10^{-6} \%$  nimmt das Iod in der Liste der häufigsten Elemente gerade mal den 68. Platz ein und ist somit seltener als das seltenste der Selten-Erd-Elemente (Eu mit  $9,9 \cdot 10^{-6} \%$ ). Anders als seine kleineren Homologen ist das Iod bei Raumtemperatur ein (grauschwarzer, leicht violetter) Feststoff und besitzt einen geringen metallischen Charakter, ist aber nichtsdestotrotz als Nichtmetall anzusehen. Seine Reaktivität und Oxidationskraft ist auch wesentlich geringer als die seiner "kleineren Brüder", so kommt Iod in der Natur nicht nur als Iodid  $\text{I}^-$ , sondern auch in Iodaten  $\text{IO}_3^-$  vor (z.B.:  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ , Lautaris). Weiterhin bemerkenswert ist die Bildung von Addukten aus elementarem Iod und Iodid, die zu Ionen der Art  $x \text{I}_2 \cdot \text{I}^-$  führt, wie dem  $\text{I}_3^-$  oder dem  $\text{I}_5^-$ , welche sich in die helicalen Amylasemoleküle der Stärke einlagern können und dort eine tiefblaue Farbe hervorrufen. In Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln löst sich Iod mit brauner Farbe (in Wasser nur sehr geringe Löslichkeit), während eine Iodlösung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B.: Benzol) eine rote und mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (z.B.:  $\text{CHCl}_3$ ) eine violette Farbe besitzen. Auch Iod besitzt zu den anderen Halogenen analoge Sauerstoffsäuren, wobei hier die hypoiodige  $\text{HIO}$  und die iodige Säure  $\text{HIO}_2$  nicht besonders stabil sind. Die Iodsäure  $\text{HIO}_3$  ist wiederum ein kräftiges Oxidationsmittel, kann aber als einzige der Halogensäuren  $\text{HXO}_3$  wasserfrei gewonnen werden. Die Periodsäure besitzt nur in ihrer *meta*-Form die Summenformel  $\text{HIO}_4$ . Da eine Koordination von 4 Sauerstoffen um das große, hochgeladene Iod-Kation keine gute Abschirmung bietet, lagert die Periodsäure noch zwei Wassermoleküle um sich herum an und gelangt somit zur *ortho*-Periodsäure  $\text{H}_5\text{IO}_6$  mit oktaedrischer Sauerstoffkoordi-

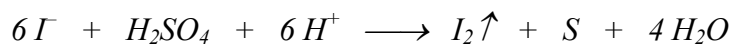
nation um das Iod-Kation (Zwischenstufe  $\text{H}_3\text{IO}_5$ ). Die *ortho*-Periodsäure zeigt die Tendenz Kondensationsreaktionen einzugehen um die abgelagerten Wassermoleküle wieder abspalten zu können. Hieraus resultieren die Di-periodsäure, Tri-periodsäure und Poly-periodsäuren, welche alle die Molekülgestalt kantenverknüpfter Oktaheder besitzen.

### 2.9.7.1 Das Iodid-Anion $\Gamma^-$

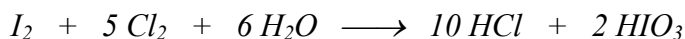
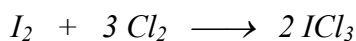
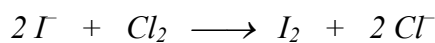
Das Iodid ist das Anion des gasförmigen Iodwasserstoffs, der die stärkste der Halogenwasserstoffsäuren darstellt ( $\text{p}K_{\text{S}} = 9,3$ ). Dieser ist ein sehr gutes Reduktionsmittel, wobei er selbst recht schnell zum elementaren Iod oxidiert wird.

#### *Nachweise von $\Gamma^-$ : 1. Versetzten mit Schwefelsäure oder Chlorwasser*

*Die Probesubstanz wird mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Es sind violette Dämpfe von freiwerdendem elementarem Iod zu beobachten:*

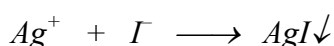


*Die mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte Probesubstanz wird mit  $\text{Cl}_2$ -Wasser versetzt, wobei eine Braunfärbung zu erkennen ist. Bei weitere Zugabe von  $\text{Cl}_2$ -Wasser wird die Lösung durch Bildung von  $\text{ICl}_3$  oder  $\text{HIO}_3$  entfärbt:*

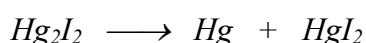
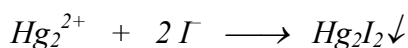


#### *2. Fällung als $\text{AgI}$ , $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , etc.*

*Die Probelösung wird mit etwas Silbernitrat-Lösung versetzt. Es ist ein gelber Niederschlag von  $\text{AgI}$  zu beobachten, der sich auch in konzentriertem Ammoniak nicht löst.*

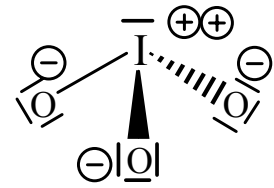


*Wird die Probelösung mit einer  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt, ist zuerst ein grünlich-gelber Niederschlag zu beobachten, der sich allmählich durch die Disproportionierung von  $\text{Hg}_2^{2+}$  in  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Hg}$  schwarz färbt.*



### 2.9.7.2 Das Iodat-Anion $\text{IO}_3^-$

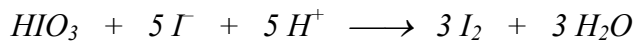
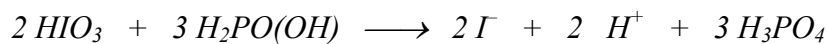
Das Iodat ist das Anion der Iodsäure  $\text{HIO}_3$  und damit ein starkes Oxidationsmittel, wobei das Iodat selbst zum elementaren Iod  $\text{I}_2$  reduziert wird. Außer durch Reduktionsmittel lässt sich das Iodat auch durch Fällungsreaktionen nachweisen.



Lewis-Formel des Iodat-Anions

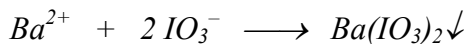
#### **Nachweise von $\text{IO}_3^-$ : 1. Reduktion mit Phosphinsäure**

Die schwach saure Probelösung wird mit etwas Natriumhypophosphit-Lösung versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird nach 2-3 Minuten etwas Stärke-Lösung zugegeben, die durch eine Blaufärbung dann die Anwesenheit von Iod anzeigt.



#### **2. Fällung mit $\text{BaCl}_2$**

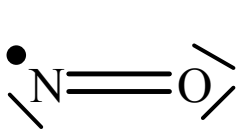
Die neutrale oder schwach salzsaure Probelösung wird mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt. In der Kälte fällt weißes  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  aus, welches sich in der Hitze wieder löst.



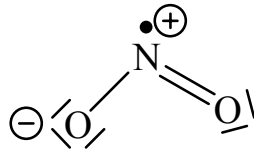
## 2.9.8 Der Stickstoff

Mit einer Elementhäufigkeit von 0,03 % belegt Stickstoff zwischen Schwefel und Fluor den 16. Platz der häufigsten Elemente. Gasförmiger Stickstoff ist mit ~78,1 Vol.% der Hauptbestandteil der Erdatmosphäre, Sauerstoff besitzt lediglich einen Anteil von ~20,9 Vol.%, Argon dann noch ~0,9 Vol.% und das  $\text{CO}_2$  gerade mal 0,03 Vol.%. Die Luft ist auch die Hauptstickstoffquelle, zusammen mit Eiweißstoffen. Mineralisch ist Stickstoff sehr selten zu finden, da alle Nitrate recht wasserlöslich sind findet man diese gerade in sehr trockenen Gebieten, beispielsweise den Chilesalpeter  $\text{NaNO}_3$  (Atacama-Wüste, Chile). Im Gegensatz zu Sauerstoff unterhält der elementare Stickstoff die Verbrennung nicht, da die Dreifachbindung des  $\text{N}_2$ -Moleküls zu viel Energie zum Aufbrechen benötigt. Nur sehr heiß brennende Metalle wie Li und Mg reagieren an Luft (beim Verbrennen) auch zu den entsprechenden Nitriden  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Zwischen seiner minimalen und maximalen Oxidationsstufe (-3 und +5) kommt Stickstoff in jeder Oxidationszahl vor. Besonders wichtige Verbindungen sind hier der Ammoniak  $\text{NH}_3$ , die Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  und die Stickoxide. Salpetersäure und Ammoniak sind auch industriell von großer Bedeutung und werden in recht aufwändigen großtechnischen Prozessen produziert. Von den Stickoxiden besitzen v.a. das Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ , Lachgas), das Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) und das Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ )

wichtige, teilweise auch technisch interessante Bedeutungen. Die beiden letztgenannten sind radikalische Spezies und daher auch recht reaktiv.

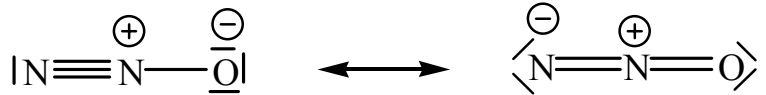


Lewis-Formel für Stickstoffmonoxid



Lewis-Formeln der mesomeren Grenzstrukturen für Stickstoffdioxid

Das Distickstoffmonoxid ist keine radikalische Spezies, besitzt allerdings in seiner Molekülstruktur eine N–N-Bindung. NO und NO<sub>2</sub> stellen mit

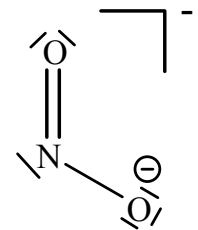


Lewis-Formeln der mesomeren Grenzstrukturen für Distickstoffmonoxid

ihren Oxidationsstufen +2 und +4 am Stickstoff die gemischten Anhydride einerseits des unbeständigen hyposalpextrigen (HNO, auch: Nitrosowasserstoff) und der salpextrigen Säure (HNO<sub>2</sub>) und andererseits der salpextrigen Säure (HNO<sub>2</sub>) und der Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) dar.

### 2.9.8.1 Das Nitrit-Anion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

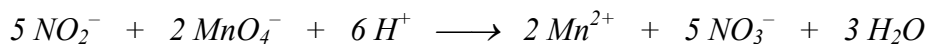
Das Nitrit ist das Anion der salpextrigen Säure, welche sich schon bei Zimmertemperatur unter Durchführung einer Disproportionierungsreaktion in NO und HNO<sub>3</sub> zerlegt. Hieraus ist bereits ersichtlich, dass das Nitrit sowohl als Reduktionsmittel (Oxidation zum Nitrat) als auch als Oxidationsmittel (Reduktion zum NO) wirken kann.



Lewis-Formel für das Nitrit-Anion

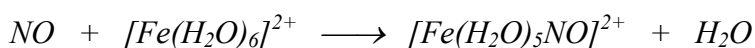
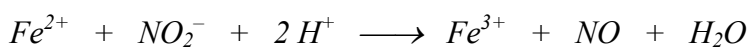
#### **Nachweise von NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 1. Nachweis durch Oxidation zum NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>**

Die schwach schwefelsaure Probelösung wird mit wenig KMnO<sub>4</sub>-Lösung versetzt. Es ist eine Entfärbung zu beobachten, die auf der Reduktion des Permanganats zum Mn<sup>2+</sup> beruht:



#### **2. Nachweis durch Bildung des Pentaquanitrosyleisen(II)-Komplexes**

Versetzt man die schwach schwefelsaure Probelösung mit einer Lösung von FeSO<sub>4</sub> (oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) so ist im Unterschied zum Nitrat-Nachweis bereits OHNE Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure eine Braunfärbung zu erkennen:

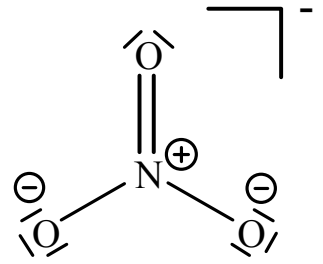
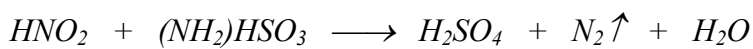


### 2.9.8.2 Das Nitrat-Anion $\text{NO}_3^-$

Das Nitrat ist das Anion der Salpetersäure, welche sowohl eine starke Säure als auch ein gutes Oxidationsmittel ist, worin sie selbst entweder zur salpetrigen Säure (bzw. zum Nitrit), zu den Stickoxiden  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  oder sogar zum Ammoniak reduziert werden kann. Da das Nitrit den Nitrat-Nachweis als Ringprobe (s.

Kapitel 2.2.4) stören kann muss dieses zuvor durch Amidoschwefelsäure zerstört werden:

*Zur neutralen bzw. schwach sauren Probelösung wird tropfenweise Amidoschwefelsäurelösung zugegeben, wobei sich das anwesende Nitrit sehr schnell zersetzt:*



Lewis-Formel des Nitrat-Anions