

Michael Wächter

**Laborpraktikum
Anorganisch-analytische Chemie**



Laborpraktikum
Anorganisch-analytische Chemie
für chemisch-technische Assistenten CTA
und Chemielaboranten (Neuauflage)

Michael Wächter



Impressum

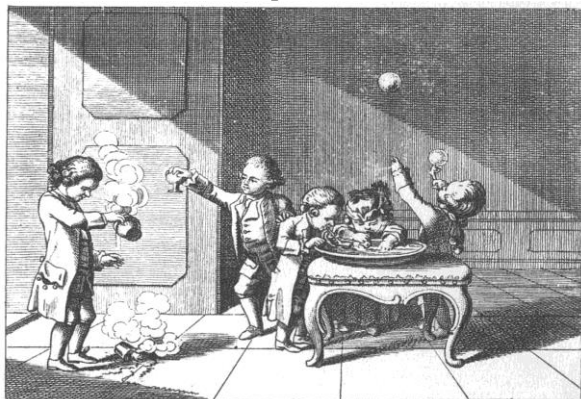
Texte: © Copyright by Michael Wächter
Umschlag: Gestaltung: © Copyright by Michael Wächter,
Verlag: Michael Wächter
Borsigweg 21a
48153 Münster
waechter.michael@t-online.de
Druck: epubli - ein Service der neopubli GmbH, Berlin

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	S. 6
Kapitel 1: Stoffeigenschaften, –gruppen / Laborgeräte, -operationen	S. 7
Kapitel 2: Stoffe vereinigen und zerlegen	17
Kapitel 3: Flammprobe und Salzperle/PSE und Reaktionsgleichungen	27
Kapitel 4: Alkalimetalle und Halogene	35
Kapitel 5: Fällungsreaktionen (Ausfällen und Abfiltrieren)	43
Kapitel 6: Säure-Base-Reaktionen (Protolyse, Protonenaustausch)	51
Kapitel 7: Redoxreaktionen (Ladungs- / Elektronenaustausch)	61
Kapitel 8: Komplexbildungs-Reaktionen (Ligandenaustausch)	71
Kapitel 9: Anionennachweise	79
Kapitel 10: Kationennachweise und –trenngänge	87
Kapitel 11: Die Vollanalyse (Ionennachweise und Kationentrenngang)	98
Checkliste für die Vollanalyse (Für die Labornotizen)	114
Tabelle der Nachweisreaktionen (und Trennoperationen, bei Vollanalysen)	116
Stichwortverzeichnis (Sachregister, Fachbegriffe von A – Z mit Seitenzahl)	117
Eigene Notizen	119

Vorwort

Der Kulturphilosoph *Herder* (1744 - 1803) forderte einstmal: „Naturwissenschaft ... muss ein Knabe lernen, damit er sich des Lebens erfreue, die Wohltaten der Natur erkenne und recht gebrauche und dass endlich einmal so mancher Irrtum und Aberglaube verschwinde“. In heutigen Zeiten sind **theoretische Grund- und Stoffkenntnisse** sowie **praktisch-handwerkliche Kompetenzen** in der Durchführung von Laborversuchen und Experimenten Grundbestandteile einer soliden Ausbildung in den Chemieberufen.



Abbildungen: Experimentierendes Lernen – links mit Seifenblasen (aus: J. B. Basedows *Elementarwerk mit den Kupfertafeln*, 1909, gemeinfrei), rechts im Chemieunterricht heute (gemeinfrei)

Dieses Arbeitsheft „Laborpraktikum Anorganisch-Analytische Chemie für CTAs und Chemielaboranten“ (kurz **LAC**) will helfen, dieses Ausbildungsziel zu erreichen. Es ist also als **Lehr- und Lernmaterial für den einführenden Unterricht in Allgemeiner, anorganischer Chemie** gedacht.

Die Themen für den Theorie- und Laborunterricht wurden dabei so strukturiert, wie es die Lehrplänen und Richtlinien vorgeben, hier z. B. entsprechend dem **Lehrplan** „Staatlich geprüfte Chemisch-technische Assistentin/ Staatlich geprüfter Chemisch-technischer Assistent“ für das Berufskolleg in Nordrhein-Westfalen vorgegeben ist¹.

Dieses Praktikumsheft enthält zu diesen Themen Kapitel mit jeweils folgenden Materialien:

- Kurzinfos und Arbeitsblätter für den Theorie-Unterricht („**AB**“),
- Üb(er)legungsaufgaben zum Selbstlernen („**Üb**“)
- und Versuchs-Vorschriften für den Labor-Unterricht („**LAC**“, **VV**).

Es kann in der Ausbildung zum CTA, Chemielaborant oder auch zur Produktionsfachkraft Chemie an Berufskollegs oder auch in Jahrgangsstufe 11 bis 13 an allgemeinbildenden Schulen eingesetzt werden, als Kursheft oder auch in Form einzelner DIN-A-4-Fotokopien. Den kurzen, theoretischen Einführungen zum jeweiligen Thema des Kapitels (AB) folgen die jeweils zugehörigen Arbeitsblätter zum Üben (Üb) sowie **Versuchsvorschriften** (erkennbar an der anderen Schriftart), in denen die Lernenden einfache Laborversuche zum jeweiligen Thema selbst durchführen und auswerten können. Alle Versuche wurden im Unterricht erprobt und so beschrieben, dass sie in Schul-Laboren selbständig und mit möglichst einfachen Mitteln durchgeführt werden können, sofern die Lernenden zuvor in der Laborordnung und den sachgerechten Umgang mit Gefahrstoffen unterwiesen worden sind (Sicherheitseinrichtungen und –maßnahmen, Gefährdungsbeurteilungen, H-/P-Sätze usw.). Im Übrigen wünscht der Autor, dass das selbständige Lernen in den Ausbildungs-Laboren (mit und ohne dieses Arbeitsheft) zu den nachhaltigen Lernerfolgen und Freuden führen, die *Hebbel* und *Gorki* andeuteten:

Die Naturwissenschaft gibt den besten Maßstab für die Fortschritte der Menschheit ab: nur soweit sie die Natur kennt, kennt sie sich selbst.

(*Christian Friedrich Hebbel*, 1813 - 1863, deutscher Dramatiker und Lyriker).

Die Naturwissenschaft bedeutet jenen Hebel des Archimedes, der allein imstande ist, die ganze Welt mit dem Gesicht zur Sonne der Vernunft zu drehen.

(*Maxim Gorki*, 1868 - 1936, eigentlich *Alexej Maximowitsch Peschkow*, russischer Erzähler und Dramatiker).

¹ Hrsg. Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen; RdErl. d. Ministeriums für Schule und Weiterbildung v. 3. 6. 2007 – 612-6.08.01.13-23252, geändert durch RdErl. v. 1.8.2011 (ABl. NRW. 9/11 S. 496), geändert durch Verordnung zur Änderung der APO-BK vom 30.5.2014 (GV. NRW. S. 314)

Kapitel 1: Stoffeigenschaften, -gruppen / Laborgeräte, -operationen

AB 01a: Die Welt der Stoffe

In der analytischen Chemie werden unbekannte Material- und Stoffproben untersucht. Chemiker trennen bei einer **Analyse** Stoffgemische zunächst oft in **Reinstoffe** auf und erkennen sie an bestimmten **Stoffeigenschaften**. Hierzu gehören z.B. die Farbe, die Dichte, die Wasserlöslichkeit oder auch die Schmelz- und Siedetemperatur eines Reinstoffes.

Alles um uns herum besteht aus Stoffen. Je nach Temperatur und Druck nehmen sie einen bestimmten Aggregatzustand ein – sie sind fest, flüssig oder gasförmig.

Reinstoffe haben immer gleich bleibende **Schmelz- und Siedetemperaturen**. Manche können sogar direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergehen (Sublimation), und vom Gaszustand zurück in den festen Zustand (Resublimation).

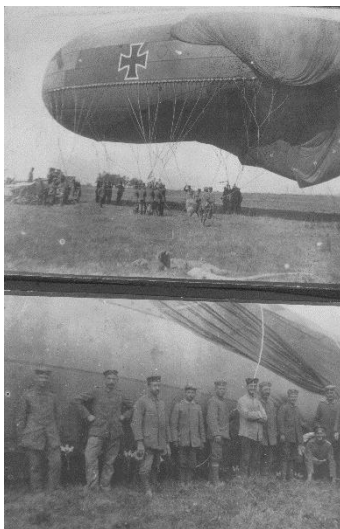


Abb. 3: Der „Ballonzug 50“, Aufnahme von 1917.

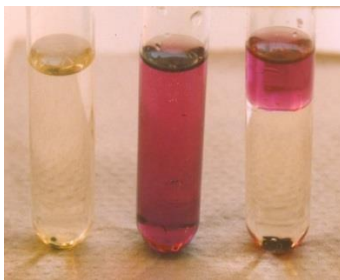


Abb. 6: Iod in Wasser, Hexan und in Wasser mit Hexan

Gase weisen eine geringe **Dichte** auf. Die von Wasserstoff ist noch geringer als die der Luftgase Stickstoff und Sauerstoff – wasserstoffbefüllte Zeppeline wurden daher schon im ersten Weltkrieg zum Auftrieb in „Luftschiffen“ eingesetzt (Abb.3). Metalle hingegen haben eine hohe Dichte (Schwermetalle sogar von über 5 g/cm³). Sie glänzen und leiten den elektrischen Strom – es sei denn, sie haben sich **chemisch verbunden**, z.B. mit Schwefel zu Sulfiden, Abb. 4 bis 6). Wenn Reinstoffe mit anderen Stoffen reagieren, dann handelt es sich um eine chemische Stoffeigenschaft: Bei chemischen Reaktionen entstehen immer neue Stoffe.

Eine weitere, wichtige Stoffeigenschaft ist die **Löslichkeit**. So ist Iod z.B. kaum löslich in Wasser, aber gut in Öl, Hexan und Waschbenzin (Abb. 7). Wenn man Iodwasser daher mit Hexan zusammen schüttelt, wird das Iod vom Hexan aus der wässrigen Phase herausgezogen (Extraktion, Abb 6 rechts).

Auch die **Farbe** ist eine Stoffeigenschaft: Iod ist als Dampf violett, Kohlenstoff ist schwarz und Metalle glänzen (Kupfer rötlich und Silber hell) und Silbersulfid ist schwarz, vgl. Abb. 2 und 7 bis 9). Metalle sind außerdem **verformbar** – salzartige Feststoffe wie Kupfer- und Silbersulfid sind das nicht.



Abb. 1: Gefrorenes Rauheif – Wasserdampf aus der Luft ist im Winter direkt zu Eiskristallen resublimiert



Abb. 2: Iodkristalle sublimieren beim Erwärmen. Am kalten Uhrglas oben resublimiert der violette Ioddampf wieder zu kleinen, schwarzen Kristallen.

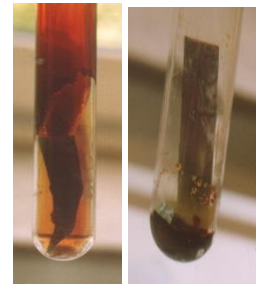


Abb. 4+5: Kupferblech reagiert mit Schwefeldampf (links) zu schwarzem Kupfersulfid (rechts).

Abb.7 (links): Magnesiumband, Abb. 8: Buntmetalle werden als Münzmetalle genutzt, oft auch Messing u.a. Legierungen. Abb. 9 (rechts): Silber läuft mit der Zeit schwarz an, weil sich Silbersulfid bildet – eine chemische Reaktion mit Schwefel.

(Bildquellen Abb. 1-9: Eig. Fotos).



Üb(er)legungsaufgaben zum Erkunden der Welt der Stoffe I:

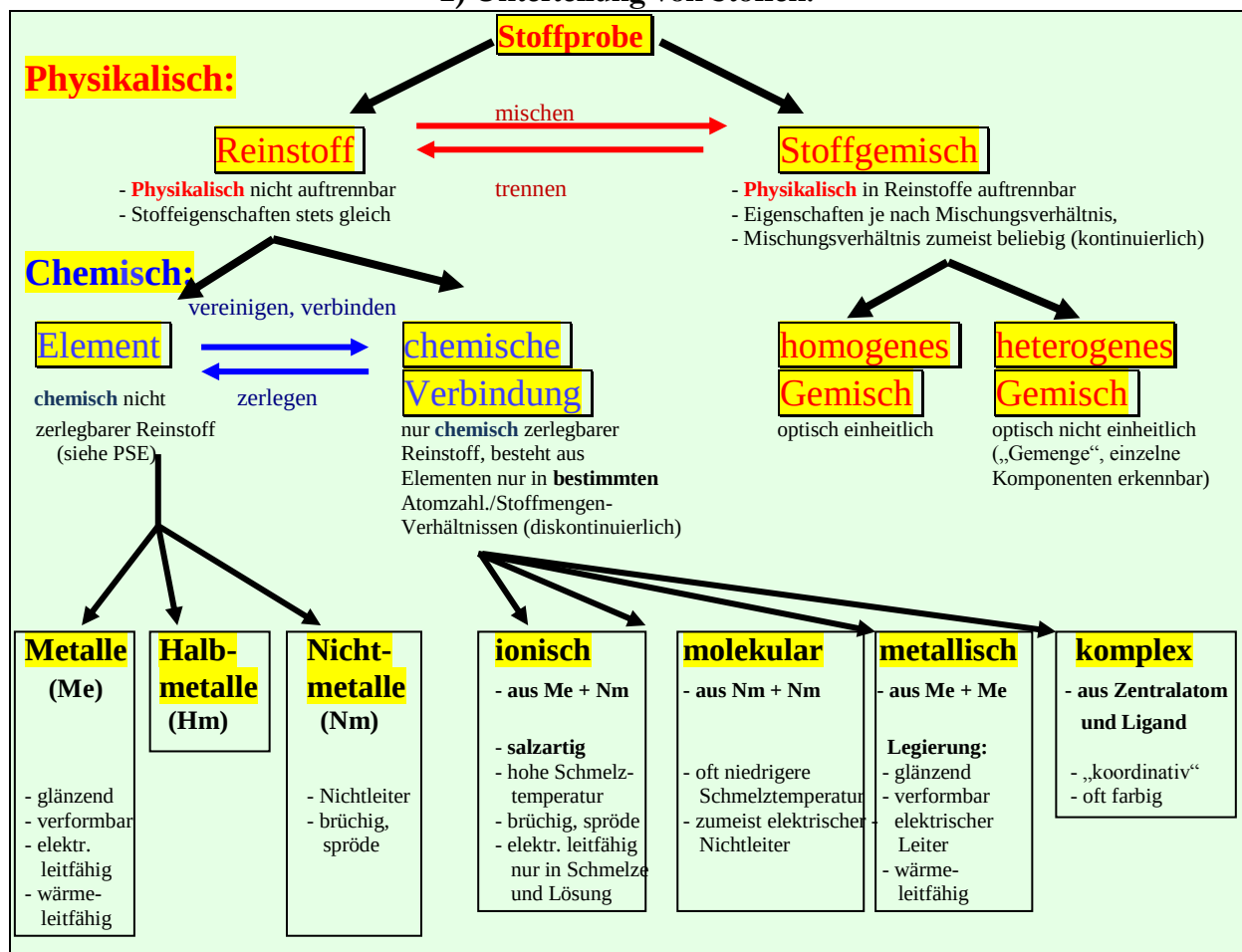
Welche Stoffe und Stoffeigenschaften werden im Text auf dieser Seite genannt?

AB 01b: Stoffeigenschaften und -gruppen

1) Eigenschaften von Stoffen:

Physikalisch		Chemisch (= mit Stoffumwandlung)	
Sinnlich wahrnehmbar	Nur messbar	gegenüber Stoffen	- und Lebewesen
Farbe/Glanz/Aussehen, Härte, Verformbarkeit/Brüchigkeit, Wärmeleitfähigkeit	Siede-/Schmelz- temperatur, Löslichkeit, elektr. Leitfähigkeit Dichte, Viskosität, Wärmekapazität	Brennbarkeit, Korrosionsverhalten, Reaktionsverhalten gegen- über anderen Stoffen	Geruch, Geschmack, Giftigkeit, Umwelt- und Gesundheits- schädlichkeit

2) Unterteilung von Stoffen:



Üb(er)legungsaufgaben zum Erkunden der Welt der Stoffe II:

1. Welche Geräte werden zur Erfassung oben genannter Stoffeigenschaften benötigt?
2. Welche Stofftrennverfahren gibt es?
Und was ist der Unterschied zu einer Stoffzerlegung?
3. Wie unterscheidet man Stoffgemische von chemischen Verbindungen? (Beispiele?)

AB 01c: Vorschriften, Ordnung und Geräte im Labor

Zum Anfang: Lernen ist mehr als Informationsverarbeitung! Selbst wenn Lernenden Einzelinformationen unbekannt sind, können sie sie mit Hilfe des Zusammenhangs verstehen – wenn man sie in den Zusammenhang einbauen kann. Hier ein Beispiel:

INFORMAT1QN3N KÖNN3N 3RGÄNZT W3RD3N - D3R ZU5AMM3NHANG ZÄHLT!

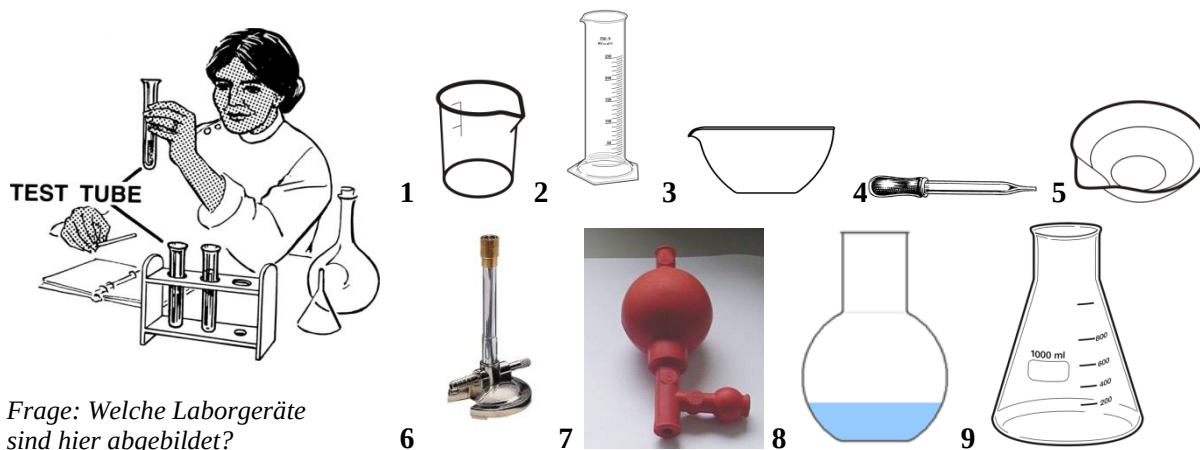
UN53R KOPF KANN HÖCHSTL315TUNG3N VOLLBR1NG3N! D3R KONT3XT HILFT D3M KOPF, 31N3N T3XT AUCH DANN ZU V3R5T3H3N, W3NN IM T3XT 31N1G3 INFORMAT10N3N F3HL3N OD3R F3HL3RHAFT SIND. WU55T3N 513 5CHON, DA55 DA5 G3H1RN 53LB5T DANN 3TWA5 V3R5T3H3N KANN, W3NN NUR NOCH D3R ZU5AMM3NHANG HILFT, 1NF0RM4T10N3N 4UFZU5CHL13SS3N, D13 GARN1CHT M3HR VORH4ND3N 51ND? 31N B31S913L H13RFÜR 15T H13R D45 V13RT3 WORT „513“ IN Z31L3 DR31: 35 3NTHÄLT ST4TT D3R BUCH5TAB3N NUR NOCH Z4HL3N, 3B3N50 DA5 WORT „35“, DA55 513 G3RAD3 G3L3S3N H4B3N. D45 K4NN WIRKLICH K31N PC L315T3N: W3R R3G3LN 3RF455T UND AUCH L3RNT, D3R 15T KLAR IM VORT31L!

(31N3 1NF0RM4T10N ZUM TH3M4 L3RN3N VON R3G3LN VON MICH43L W43CHT3R.)

In diesem Sinne viel Erfolg beim „Versuche machen“ und Kennenlernen von „Chemie“ im Labor! Zum „(Kennen-)Lernen“ gehören dabei die Auswahl, Korrektur und Ergänzung von Informationen sowie das Sortieren von Daten – zum Beispiel der bei Versuchen gemachten **Beobachtungen**, die es zu erklären gilt (**Versuchsauswertung** und –dokumentation in Arbeitsberichten / **Laborprotokollen**)!

Hinweis: Vor dem Hantieren mit gefährlichen Chemikalien und Geräten sollten Sie an Ihre **SICHERHEIT** denken (Im Zoo füttert auch niemand die Löwen, indem er zu den Löwen in den Käfig geht!). Grundsätzlich gilt daher: Über Sicherheitseinrichtungen informieren, **Sicherheitsmaßnahmen** beachten! Deshalb sind im Laborraum Schutzbrillen, Schutzhandschuhe und Laborkittel zu tragen! **Gefahrenhinweise** beachten! Über die Gefahren und Sicherheitsmaßnahmen im Umgang mit Gefahrstoffen muss man sich VOR Beginn des Versuches informieren, indem man die **H-/P-Sätze** liest!

H-Sätze sind Gefahrenhinweise, **P-Sätze** sind Sicherheitsmaßnahmen für den Umgang mit Gefahrstoffen! **Laborordnung, Sicherheits- und Entsorgungsvorschriften** beachten!



Frage: Welche Laborgeräte sind hier abgebildet?

(Abbildungen: wikimedia commons, gemeinfrei)

Arbeitsplatzerkundung: Standort von Laborgeräten, Bedienung des Bunsenbrenners

- Erkunden Sie den Laborraum und besorgen Sie sich die folgenden Arbeitsgeräte, indem Sie sich merken, wo sie lagern und wohin sie nach Gebrauch auch wieder gereinigt zurückzulegen sind: Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Filter, Trichter, Filtriergestell, Becherglas, Abfallbehälter für Chemikalien, Bunsenbrenner, Gasschlauch, Tropfpipetten, Magnesiastäbchen.
- Testen Sie nach Anweisung der Lehrkraft den Bunsenbrenner aus (Brenner an- und ausstellen, Leuchtende und rauschende Flamme einstellen, leuchtend und nichtleuchtend).
- Halten Sie die Spitze eines Magnesiastäbchens in die Brennerflamme und suchen Sie die heißeste Stelle in der Flamme (mit Hilfe eines Magnesiastäbchens: Wo glüht es zuerst auf?).

ÜB 01: Üb(erleg)ungsaufgaben und Zusatzinfo(rmationen) zu AB 01 (Arbeitsblatt Nr. **1b**: Eigenschaften und Unterteilung von Stoffen)

Üb(erleg)ungsaufgaben zum Einordnen und Unterscheiden von Stoffen:

- 1) Was ist der Unterschied zwischen chemischen und physikalischen Stoffeigenschaften?
- 2) Welche Stoffarten unterscheidet man?
- 3) Wie kann ein Gemisch aus Kochsalz, Quarzsand und Bleischrot aufgetrennt werden?
- 4) Was ist ein chemisches Element?
- 5) 5.1: Nennen Sie für folgende Vorgänge je ein Beispiel:
 a) Stoffzerlegung, b) Stoffvereinigung, c) Aggregatzustands-Änderung,
 d) Stofftrennverfahren;
 5.2: Begründen Sie Ihre Zuordnung!

Lösungen zu den Wiederholungs- und Üb(erleg)ungsaufgaben:

1) Chemische Stoffeigenschaften beschreiben, wie ein Stoff auf den Kontakt mit anderen Stoffen chemisch reagiert, das heißt: ob und wie er sich mit anderen Stoffen zu neuen Stoffen verbindet (chemische Reaktion, Stoffumwandlung; *Beispiele: Brennbarkeit, Reaktionsfähigkeit gegenüber Säuren, Laugen, Gasen usw.*).

Physikalische Stoffeigenschaften beschreiben das Verhalten des Stoffes bei physikalischen Vorgängen (ohne Stoffumwandlung, der Stoff bleibt erhalten; *Beispiele: Härte, Dichte, Aussehen, elektrische Leitfähigkeit*).

2) Man unterscheidet Stoffgemische und Reinstoffe. Stoffgemische kann man in Reinstoffe auftrennen (Stofftrennverfahren, rein **physikalisch**). Reinstoffe sind physikalisch nicht auftrennbar.

Reinstoffe unterscheidet man in **chemisch** zerlegbare Reinstoffe (Chemische Verbindungen) und chemisch nicht weiter zerlegbare Reinstoffe (Chemische Elemente).

Bei den **Elementen** unterscheidet man Metalle, Halb- und Nichtmetalle.

Bei den **Verbindungen** unterscheidet man drei große Gruppen:

- metallische Verbindungen (Verbindungen nur aus Metallen, Legierungen, z. B. *Messing*),
- ionische Verbindungen (Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen, Salze, z. B. *Natriumchlorid*) und
- molekulare Verbindungen (Verbindungen nur aus Nichtmetallen, z. B. *Kohlendioxid, Wasser und Zucker*).

3) Kochsalz abtrennen: Wasser zugeben, Salzwasser abfiltrieren (Filterrückstand: Blei und Sand), Blei abtrennen: Sieben (Bleischrot-Kügelchen sind größer als Sandkörner) oder Dichtesortieren (in Wasser aufschlämmen, Blei sinkt ab, Dekantieren) oder evtl. auch Aufschmelzen (Blei schmilzt eher als Sand, der dann oben auf der Bleischmelze schwimmt, also auch ein Dichte-Sortieren).

4) Ein chemisches Element ist ein chemisch nicht weiter zerlegbarer Reinstoff (s.o.).

5) Beispiele und Begründung ihrer Zuordnung:

Vorgang	5.1: Beispiel	5.2: Begründung
a) Stoff-zerlegung	Zucker (AB) verkohlt beim Erhitzen: $AB \rightarrow A + B$	Aus einem Stoff entstehen beim Erhitzen mehrere neue Stoffe (chemische Reaktion!)
b) Stoff-vereinigung	Kupfer reagiert mit Schwefel zu Kupfersulfid: $A + B \rightarrow AB$	Aus zwei (oder mehreren) Stoffen bildet sich ein neuer Stoff (chemische Verbindung, eine Reaktion, kein Mischvorgang, bei dem Stoffe erhalten bleiben!)
c) Änderung des Aggregatzustandes	Gelbes Schwefelpulver schmilzt beim Erhitzen und verdampft (Schwefeldampf: braun)	Ein physikalischer Vorgang, der Stoff Schwefel bleibt erhalten (fest $\leftrightarrow$ flüssig $\leftrightarrow$ gasförmig)! (Wird beim Abkühlen an der kalten Reagenzglaswand wieder zu gelbem Pulver)
d) Stoff-trennverfahren	s. o. Aufgabe Nr. 3 (Filtern, Sieben)	Ein physikalischer Vorgang (Die Stoffe Salz und Sand und Blei bleiben erhalten !)

LAC 01a: Laboroperationen I: Zwei Stofftrennverfahren

ERSTE VERSUCHSVORSCHRIFT (VV)

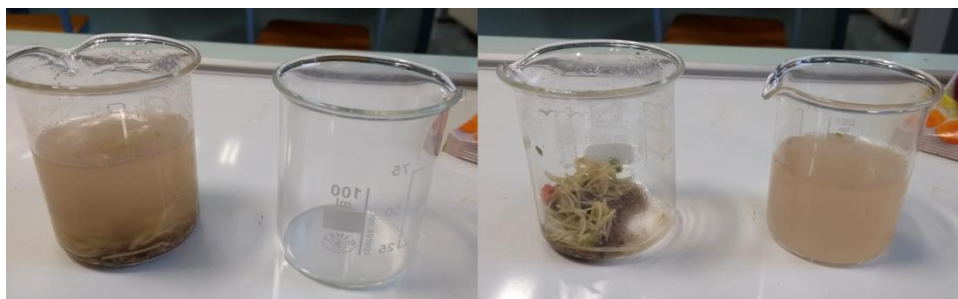
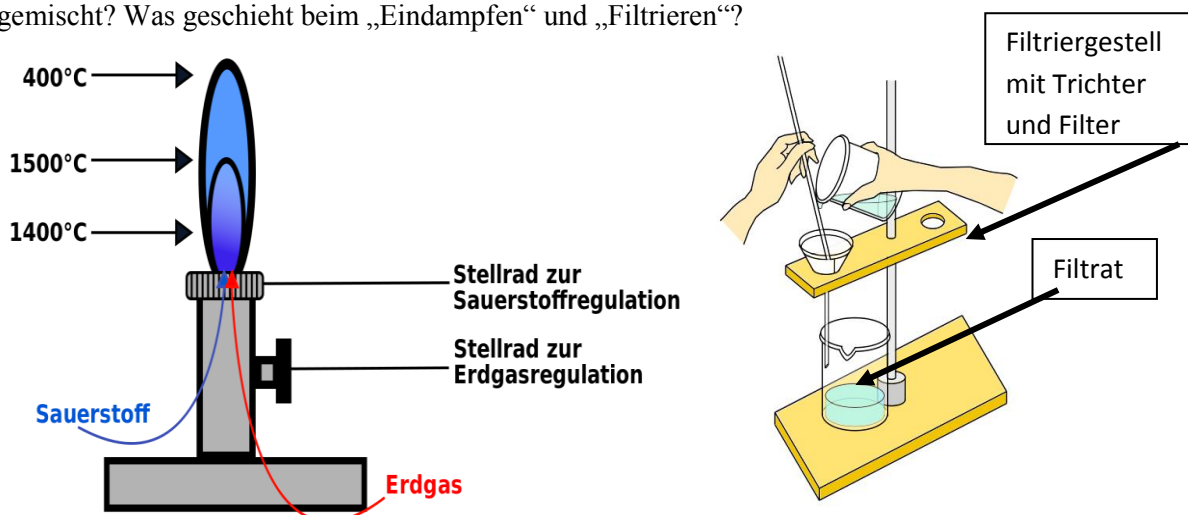
Vorversuch: Mischen und Trennen von Sand, Salz und Wasser (Filtrieren, Eindampfen)

a) **Stoffe:** Seesand, Kochsalz, Leitungswasser (Entsorgung: Salzwasser im Ausguss, Seesand und Filterpapier in den Papierkorb).

b) **Geräte:** Schutzbrille, zwei Bechergläser, Spatel, Glasstab, Filtriergestell mit Analyse-Trichter und Rundfilter, Abdampfschale (Porzellan), Drei- oder Vierfuß, Bunsenbrenner, Tropfpipette

c) **Durchführung:** Geben Sie zwei Spatel Seesand und zwei Spatel Kochsalz in ein Becherglas. Gießen Sie etwas Leitungswasser hinzu – gerade so viel, dass sich das Kochsalz nach Umrühren mit dem Glasstab lösen kann. Gießen Sie die Sand-Salzwasser-Aufschlämmung in einen Filter im Analysentrichter, um den ungelösten Bestandteil abzufiltrieren. Reinigen Sie diesen Filtrerrückstand, indem Sie einige Pipetten Wasser in den Filter geben (Auswaschen des abfiltrierten Rückstandes, Reinigung des Sandes von Salzresten). Geben Sie das Filtrat aus dem Becherglas unter dem Analysentrichter in eine Abdampfschale. Erhitzen Sie die Lösung in der Abdampfschale auf einem Drei- oder Vierfuß mit dem Bunsenbrenner so lange, bis dass eine Salzkruste sichtbar wird. Wenn der letzte Tropfen Wasser verdampft und die Porzellanschale abgekühlt sind, geben Sie aus der Tropfpipette einige Tropfen Wasser hinzu. Lösen Sie schließlich das gesamte Salz im Wasser auf und reinigen Sie alle benutzten Geräte.

d) **Beobachtung und Auswertung:** Beobachten Sie die ablaufenden Vorgänge. Notieren Sie Ihre Beobachtungen. Erklären und deuten Sie diese in Ihrem Versuchsprotokoll: Wann werden die Stoffe voneinander getrennt und welche Stoffeigenschaften werden bei dem jeweiligen Trennverfahren ausgenutzt? Welche der drei Stoffe bleiben am Ende rein und unverändert zurück – welche bleiben gemischt? Was geschieht beim „Eindampfen“ und „Filtrieren“?



(Abb.1: Oben links Bunsenbrenner zum Erhitzen und Filtration zur Auftrennung fest-flüssiger Stoffgemische rechts, unten das Sedimentieren und Dekantieren eines Stoffgemisches aus Sand, Nudelsuppe und Wasser. Links: Mischung vor dem Sedimentieren und Dekantieren, rechts der sedimentierte Rückstand aus Sand und Nudeln und das Dekantat (die dekantierte Flüssigkeit aus Wasser und löslichen Bestandteilen der Nudelsuppe); (alle Abb. gemeinfrei)

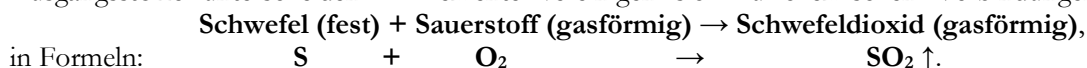
LAC 01b: Laboroperationen II: Schmelzen, Verdampfen, Verbrennen

ZWEITE VERSUCHSVORSCHRIFT (VV)

Vorerklärung:

Stoffe nehmen je nach Druck und Temperatur einen von drei Aggregatzuständen ein: fest, flüssig und gasförmig. Durch Erhitzen und Abkühlen können Aggregatzustandsänderungen herbeigeführt werden – der Stoff bleibt dabei erhalten (physikalischer Vorgang).

Brennbare Stoffe können sich beim Erhitzen entzünden – das ist eine chemische Reaktion. Bei der Verbrennung vereinigt sich der Stoff mit dem Sauerstoff aus der Luft zu chemischen Verbindungen des Sauerstoffs. Diese werden Oxide genannt. Jede Stoffvereinigung ist eine chemische Reaktion (Stoffumwandlung): Es entstehen neue Stoffe mit Stoffeigenschaften, die sich von denen der Ausgangsstoffe unterscheiden – Elemente vereinigen sich zu chemischen Verbindungen (Beispiel:



Versuch 1 (V01): Erhitzen von Schwefel im Reagenzglas und auf der Magnesiumrinne

a) **Stoffe:** Leitungswasser, Schwefelpulver (H- und P-Sätze: H315 „Verursacht Hautreizungen“, P210 „Von Hitze, Funken, offenen Flammen, heißen Oberflächen sowie anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.“ P280 „1. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. 2. Geschlossenen Laborkittel tragen. 3. Augenschutz tragen, je nach Gefahr auch Gesichtsschutz in Erwägung ziehen.“, Entsorgung: Reagenzglas (RG) mit Schwefel für V. 2 wiederverwenden!), **Achtung:**



Am Reagenzglasrand kann es zur Entzündung von Schwefeldampf oder –schmelze kommen. Dabei kann das Gas Schwefeldioxid freigesetzt werden! Daher ist der Versuch nur im Abzug und nur über feuerfester Unterlage durchzuführen, mit Schutzbrille und beim Abfüllen des Schwefels auch mit Schutzhandschuhe, falls ein Hautkontakt möglich ist. Reagenzglas ggf. mit Glaswolle verschließen! Schwefel nicht ohne Reagenzglas in der Flamme erhitzen!

b) **Geräte:** Schutzbrille, Brenner und Streichhölzer, Reagenzglas mit Reagenzglashalter, Spatel, Drei- oder Vierfuß, Bunsenbrenner, Reagenzglasgestell (mit RG d=18mm oder 20mm), Becherglas, Magnesiumrinne, Tiegelzange

c) Durchführung:

(1) Geben Sie ein bis zwei Spatelspitzen Schwefelpulver in ein Reagenzglas (RG). Erhitzen Sie den Schwefel unter einem Abzug in der Brennerflamme, bis dass braune Dämpfe entstehen. Versuchen Sie, etwas von der Schwefelschmelze in ein Becherglas mit Wasser zu gießen (unter dem Abzug bereitgestellt). Lassen Sie das Reagenzglas anschließend abkühlen (im RG-Gestell).

(2) Geben Sie nun eine winzige Spatelspitze Schwefelpulver auf eine Magnesiumrinne (an deren Ende). Halten Sie die Magnesiumrinne mitsamt der Schwefelprobe mit einer Tiegelzange in die Brennerflamme, beobachten Sie und ziehen Sie die Magnesiumrinne wieder aus der Flamme, wenn sich die Schwefelschmelze entzündet hat (ACHTUNG: Verbrennungsgas nicht einatmen! Schwefelpulver und ins Besondere die brennende Schwefelschmelze nicht auf die Haut bringen oder berühren!).

d) **Beobachtung und Auswertung:** Beobachten Sie die ablaufenden Vorgänge. Notieren Sie Ihre Beobachtungen. Erklären und deuten Sie diese in Ihrem Versuchsprotokoll mit Hilfe geeigneter Informationsquellen (Schulbuch, Unterrichtsmitschrift, Internet-Quellen – z. B.:

www.seilnacht.com/versuche/schwefel.html , <http://www.seilnacht.com/Lexikon/16Schwefel.htm>,

https://de.wikibooks.org/wiki/Wikijunior_Die_Elemente/_Elemente/_Schwefel,

https://de.wikipedia.org/wiki/Schwefel#Physikalische_Eigenschaften,

https://de.wikibooks.org/wiki/Anorganische_Chemie_f%C3%BCr_Sch%C3%BCler/_Einteilung_chemischer_Reaktionen).

LAC 01c: Laboroperationen III: Vereinigen, Mischen, Filtrieren

DRITTE VERSUCHSVORSCHRIFT (VV)

Versuch 2 (V02): Erhitzen von Schwefel mit Kupferblech im Reagenzglas

a) **Stoffe:** Kupferblech, Schwefelpulver (H- und P-Sätze bekannt aus Versuch 2); Entsorgung: Reaktionsprodukt in Versuch 3 wiederverwenden, überschüssige Reste Schwefel können im laufenden Abzug verbrannt werden. Achtung, dabei entsteht toxisches Schwefeldioxid SO_2 ! Die zerschlagenen Reagenzgläser und den übrigen Schwefel im Abfallbehälter für anorganische Feststoffe sammeln, Schwefel darf nicht zusammen mit Metallresten oder oxidierend wirkenden Stoffen gesammelt werden (Abfälle für brennbare Feststoffe sollten generell in einem brandsicheren Behälter mit Deckel und Sandeinlage gesammelt werden)!

b) **Geräte:** Reagenzglas, Reagenzglashalter, Spatel, Drei- / Vierfuß, Bunsenbrenner, Mörtel + Pistill

c) **Durchführung:** Geben Sie in das Reagenzglas mit Schwefel(pulver) etwa ein bis zwei cm^2 Kupferblech und erhitzen Sie das RG erneut wie in Versuch 2. Beobachten Sie genau! Wenn das Kupferblech aufglüht, kann das Erhitzen kurz beendet werden. Schütten Sie das erkaltete Produkt in einen Mörtel. Wenn es an klebriger Schwefelschmelze haften bleibt, erhitzen Sie das RG unter dem laufenden Abzug so, dass Sie die Öffnung des RGs nach unten über den Mörtel halten, bis dass der Schwefel das schwarze Reaktionsprodukt freigibt. Testen Sie das schwarze Produkt im Mörtel auf Verformbarkeit (ähnlich Kupferblech) oder Brüchigkeit (Sprödigkeit, Verreibbarkeit zu Pulver; Pulver wiederverwenden in Versuch 3!).

d) **Beobachtung und Auswertung:** Notieren Sie Ihre Beobachtungen. Erklären und deuten Sie diese in Ihrem Versuchsprotokoll genau und mit Hilfe geeigneter Informationsquellen (Schulbuch, Unterrichtsmitschrift, Internet-Quellen – Beispiele: www.seilnacht.com/versuche/schwefel.html, <http://www.seilnacht.com/Lexikon/16Schwefel.htm>, https://de.wikibooks.org/wiki/Wikijunior_Die_Elemente/_Elemente/_Schwefel, https://de.wikipedia.org/wiki/Schwefel#Physikalische_Eigenschaften, https://de.wikibooks.org/wiki/Anorganische_Chemie_f%C3%BCr_Sch%C3%BCler/_Einteilung_chemischer_Reaktionen).

V03 Mischen von Kupfersulfid und Kupfersulfat mit Wasser und Filtrieren des Gemisches

a) **Stoffe:** Kupfersulfid (Produkt aus Versuch 2), Leitungswasser, Kupfersulfat-pentahydrat (H- und P-Sätze (im Wortlaut nachzuschlagen!): H 302, 318, 400, 410, P 264.1, 273, 280.2+3, 301+312, 305+351+338, Entsorgung G 4)

b) **Geräte:** Schutzbrille, zwei Bechergläser, Spatel, Glasstab, Filtriergestell mit Analyse-Trichter und Rundfilter, Abdampfschale (Porzellan), Drei- oder Vierfuß, Bunsenbrenner, Tropfpipette

c) **Durchführung:** Geben Sie zwei Spatel Kupfersulfid und eine Spatelspitze Kupfersulfat-pentahydrat in ein Becherglas. Gießen Sie etwas Leitungswasser hinzu – gerade so viel, dass sich das blaue Kupfersalz nach Umrühren mit dem Glasstab lösen kann. Gießen Sie die Mischung in einen Filter im Analysentrichter, um den ungelösten Bestandteil abzufiltrieren. Reinigen Sie diesen Filtrerrückstand, indem sie einige Pipetten Wasser in den Filter geben (Auswaschen des abfiltrierten Rückstandes, Reinigung des Feststoffes von blauen Salzresten). Geben Sie das Filtrat aus dem Becherglas unter dem Analysentrichter in eine Abdampfschale. Erhitzen Sie die Lösung in der Abdampfschale auf einem Drei- oder Vierfuß so lange mit dem Bunsenbrenner, bis dass eine Salzkruste sichtbar wird. Wenn der letzte Tropfen Wasser verdampft und die Porzellanschale abgekühlt sind, geben sie aus der Tropfpipette einige Tropfen Wasser hinzu. Beobachten Sie genau! Lösen Sie schließlich das gesamte Salz im Wasser auf (Blaue Salzlösung nicht in den Ausguss!) und reinigen Sie alle benutzten Geräte.

d) **Beobachtung und Auswertung:** Beobachten Sie die ablaufenden Vorgänge. Notieren Sie Ihre Beobachtungen. Erklären und deuten Sie diese in Ihrem Versuchsprotokoll genau und mit Hilfe oben genannter Informationsquellen I: Wann werden die Stoffe voneinander getrennt und welche Stoffeigenschaften werden bei dem jeweiligen Trennverfahren ausgenutzt? Welche der drei Stoffe bleiben am Ende rein und unverändert zurück – welche bleiben gemischt?

LAC 01d: Laboroperationen IV: Versuche protokollieren

Ein Versuchsprotokoll erstellen - Anleitung

Ein Versuchsprotokoll ist ein *Arbeitsbericht* über ein oder mehrere chemische *Experimente*. Es können auch Versuchsreihen im Labor sein. Es enthält:

1. den **Name** des/der Experimentierenden,
2. das **Datum** des (Labor-)Tages, an dem der Versuch (das Experiment) durchgeführt wurde,
3. die **Überschrift** oder das **Thema** des Versuches (oder der Versuchsreihe),
4. die eingesetzten **Stoffe und Geräte**, bei **Gefahrstoffen** unbedingt auch die Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge (**H- und P-Sätze**) sowie Entsorgungshinweise (**E-Sätze**),
5. die **Versuchsdurchführung** (genaue Beschreibung, wie man den Versuch durchgeführt hat; wenn es keine Abänderungen gab, kann es auch eine Kopie der Versuchs-Vorschrift **VV** sein oder die genaue Angabe, wo sie z. B. im Schulbuch steht: Buchautor, Verlag, Jahr oder Auflage, Seitenzahl),
6. die **Versuchsbeobachtungen** (was man sieht, riecht, hört oder misst, also z. B. Änderungen von Farbtönen und Aggregatzuständen, Gerüche, Knister- oder Knallgeräusche, Wärmebildung, Wäge-Ergebnisse, pH-Werte u. a. Messwerte in °C, g usw. – am Besten alle Beobachtungen und Messwerte nummeriert und ggf. tabelliert),
7. die **Versuchsauswertung** (die Erklärung oder Deutung der gemachten Beobachtungen, Beispiel: „Die Lösung wird blau, weil ...“ oder „Das entstehende Gas mit Geruch nach faulen Eiern heißt ... Es entsteht bei der Reaktion von ... mit“ usw.) mit Endergebnis und, sofern Reaktionen stattfanden, mit Reaktionsgleichungen
(Beispiel: „Diese Versuche zeigen, dass unedle Metalle mit Säuren immer zu Wasserstoffgas und Salzen reagieren: $\text{Metall} + \text{Säure} \rightarrow \text{Salz} + \text{Wasserstoffgas}\uparrow$ “).

Zu **3)** Bei Fortsetzungen oder wiederholten und sehr umfangreichen Versuchsreihen können Punkte 3 und 4 entfallen, jedoch müssen Gefahrstoffhinweise kommen („Eingesetzte Gefahrstoffe: bekannt“ bzw. „H-/P-/E-Sätze der neu eingesetzten bzw. der drei gefährlichsten Gefahrstoffe: ...“) und genaue Quellenangaben zur Versuchsvorschrift (VV, s.o.).

Zu **7)** Bei der Auswertung / Deutung der empfiehlt es sich, hilfreiche Informationen zu suchen (Schulbuch, Unterrichtsmitschrift, Internet – z. B. bei Adressen wie z. B. bei seilnacht.com, de.wikipedia.org, de.wikibooks.org und chemgapedia.de unter:

- <https://de.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Hauptseite> (Einstiegsseite zum Heraussuchen der Lexikonartikel) oder z. B. dort die Seite über Stoffumwandlungen / chemische Reaktionen: [https://de.wikipedia.org/wiki/Chemische Reaktion](https://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_Reaktion) , [https://de.wikipedia.org/wiki/Produkt \(Chemie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Produkt_(Chemie)) usw.
- <http://www.seilnacht.com/versuche/index.html> (Einstiegsseite) oder, für Chemikalien, unter der Seite http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_index.htm
- <https://de.wikibooks.org/wiki/Regal:Chemie> (Einstiegsseite) oder z. B. für Analytische Versuche unter: [https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum Anorganische Chemie](https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie)
- <http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/index.html> (Einstiegsseite)

Achtung: Texte dürfen wörtlich nur dann entnommen und im Protokoll wiedergegeben (zitiert) werden, wenn man die entnommenen Hinweise in Anführungsstriche setzt: „(Zitat)“ und die Quelle des zitierten Textes oder des entnommenen Bildes genau angibt (genaue und ungekürzte Internetadresse und Entnahmedatum oder, bei Büchern, Buchautor, Verlag, Jahr oder Auflage, Seitenzahl – Vorsicht: nicht als Zitat gekennzeichnete, wörtlich entnommene Texte können u. U. als „Täuschungsversuch“ oder „Plagiat“ gelten!).

LAC 01e: Versuchsprotokoll Nr.1, S. 1 (MUSTERBEISPIEL)

1.) Name: Max Mustermann

2.) Datum (des Labortages): 30.2.2025

3.) Versuche mit Schwefel und zwei Salzen

V 1: Erhitzen von Schwefel im Reagenzglas:

V 2: Erhitzen von Schwefel mit Kupferblech im Reagenzglas:

V 3: Mischen von Kupfersulfid und Kupfersulfat mit Wasser und Filtrieren des Gemisches

4.) a) eingesetzte Stoffe und Geräte: ...

b) Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge (H- und P-Sätze) sowie Entsorgungshinweise (E-Sätze) der Gefahrstoffe:

b1) Schwefel: H315 Verursacht Hautreizungen; kein P-Satz (jedoch empfehlenswert: Hautkontakt vermeiden / Schutzhandschuhe verwenden), Entsorgung: Saubere Pulverreste in Vorratsbehälter zurückgeben, Reste im vorgegebenen Abfallbehälter deponieren; „ Entsorgung gemäß den behördlichen Vorschriften. Kontaminierte Verpackungen sind wie der Stoff selbst zu behandeln. Sofern nicht behördlich geregelt, können nicht kontaminierte Verpackungen wie Hausmüll behandelt oder einem Recycling zugeführt werden.“ (Quelle: http://www.chemikalienlexikon.de/cheminfo/betran/si_daten/0509-sic.htm),

b2) Kupfersulfat-pentahydrat: H 302: „Gesundheitsschädlich bei Verschlucken“, H 315: , H 318: , H 410: ... / P ... (Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Kupfersulfat>)

5) Versuchsdurchführung: Entsprechend beiliegender Kopie bzw. nach:

Schulbuch XY, Buchautor, Verlag, Jahr oder Auflage, Seitenzahl

6) Beobachtungen zu Versuch 1 bis 3 und

7) Auswertung (der Beobachtungen / Messwerte aus V1 bis V3):

Nr.	Versuchsbeobachtungen	Auswertung
V1	<u>Erhitzen von Schwefel im Reagenzglas</u>	
	1a) Das Pulver schmilzt und wird dünnflüssig und gelblich. 1b) Bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze braun und zähflüssig. 1c) Es entsteht brauner Schwefeldampf (gasförmig). 1d) Am Reagenzglasrand entsteht ein gelber Belag (Farbe wie das anfängliche Schwefelpulver). 1e) Die braune Schmelze ist beim Abkühlen zähflüssig-harzig. 1f) Am Reagenzglasrand können sich Schmelze und Schwefeldampf entzünden. Sie brennen mit blauer, kaum sichtbarer Flamme und ein scharf-säuerlicher Geruch tritt auf (wie nach einem Feuerwerk und beim Abbrennen von Schwarzpulver).	1a) Schwefel schmilzt bei 115,21 °C (Schmelztemperatur, Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Schwefel) 1b) Der Schwefel wird bei weiterem Erhitzen braun und zähflüssig, weil er verschiedene Erscheinungsformen zeigt. Die braune Färbung tritt ab etwa 160 °C auf, denn die Moleküle „lagern sich zu langen Kettenmolekülen zusammen“ ... und „verknäueln sich“ (Quelle: <i>Ignatowitz: Chemie für Schule und Beruf, Verlag Europa-Lehrmittel, Aufl. von 2014, S. 131 Mitte</i>). „Chemiker sprechen von Aggregatzuständen und Modifikationen.“ (Quelle: http://www.seilnacht.com/versuche/schwefel.html, entnommen am 11.5.2017). 1c) Schwefel verdampft bei 445 °C (Siedetemperatur, Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Schwefel) 1d) und e) Schwefeldampf wird am kalten Glas wieder zu festem Pulver, er „resublimiert“ (s. <i>Ignatowitz, a.a.O., S. 15</i>). Zudem wird er „plastisch“ (<i>Ignatowitz, ebd. S. 131</i>). 1 f) Das bei der Verbrennung von Schwefel(dampf) entstehende Gas mit dem säuerlichem Geruch heißt Schwefeldioxid. Es entsteht bei der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff: Schwefel + Sauerstoff → Schwefeldioxid, in Formeln: S + O₂ → SO₂↑

(Fortsetzung folgt)

LAC 01f: Versuchsprotokoll Nr.1, S. 2 (MUSTERBEISPIEL)

Nr.	Versuchsbeobachtungen	Auswertung
V2	Erhitzen von Schwefel mit Kupferblech im Reagenzglas	
	2a) Der Schwefel schmilzt und verdampft.	2a) wie in Versuch 1 / s.o. bei 1 a) bis c)
	2b) Das Kupferblech glüht im braunen Schwefeldampf unten auf. 2c) Die Glut setzt sich nach oben hin fort, auch ohne weiteres Erhitzen.	2b) und c) Es wird Energie frei, eine Stoffumwandlung (chemische Reaktion) setzt ein (Es ist keine Verbrennung, da im Reagenzglas keine Luft mehr ist, sondern Schwefeldampf!), neue Atomverbände entstehen.
	2d) Es bleibt ein schwarzes Produkt zurück, das beim Ausschütten u. U. am Reagenzglasrand kleben bleibt (an der braunen, klebrigen Schwefelschmelze).	2d) Das Produkt ist ein neuer Feststoff, die chemische Verbindung von Kupfer und Schwefel: Kupfer + Schwefel → Kupfersulfid, in Formeln: $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$
	2e) Beim Ausschütten in den Mörser entsteht ein gelber Belag. 2f) Das schwarze Produkt lässt sich – anders als Kupferblech – gut verreiben.	2e) s. o. unter 1e (Resublimation) 2 f) Kupfersulfid ist spröde und brüchig (wie salzartige Stoffe, nicht verformbar wie Metalle)
V3	Mischen von Kupfersulfid und Kupfersulfat mit Wasser und Filtration	
	3a) Das Kupfersulfid (gemörsertes Versuchsprodukt aus V.2) mischt sich nicht mit Wasser, das blaue Kupfersulfat-pentahydrat löst sich mit blauer Farbe in Wasser) 3b) Das Gemisch läuft nur teilweise durch den Filter: Im Filter bleibt ein fester, schwarzer Feststoff zurück (Filterrückstand), im Becherglas unter dem Filter eine blaue Flüssigkeit (Filtrat).	3 a) und b) Kupfersulfid CuS ist nicht wasserlöslich. Man trennt es von der Flüssigkeit durch eine „Papierfiltration“ (vgl. Abbildung 2.16 in <i>Wächter: Chemielabor</i> , Wiley-Verlag 2011, S. 64). Das ist ein Stofftrennverfahren, keine Reaktion. Hier könnte man das „Sediment“ auch „dekantieren“ (<i>Wächter</i> , ebenda S. 63 unten). Kupfersulfat-pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ist ein wasserlösliches Salz (Formel siehe <i>Ignatowitz</i> , a.a.O., S.46, Bild 1). Die Lösung des Salzes in Wasser enthält also Kationen und Anionen. Die Salzteilchen in der Lösung (gelöste Ionen) sind kleiner als die Filterporen – die ungelösten Kupfersulfidteilen sind größer. Das Stofftrennverfahren „Filtration“ ist also nur für nicht gelöste Stoffe geeignet.
	3c) Wenn man die blaue Flüssigkeit in einer Porzellanschale abdampft, entstehen Wasserdampf und eine hellblaue Salzkruste. Bei weiterem Erhitzen wird sie weiß.	3c) Durch Verdampfen des Wassers (bei 100 °C) wird die Lösung in Feststoff und Lösemittel getrennt (ein Stofftrennverfahren). Beim Erhitzen der blauen Salzkruste wird das blaue Salz Kupfersulfat-pentahydrat zerlegt (eine chemische Reaktion: Kupfersulfat-pentahydrat → Kupfersulfat (weiß) + Wasser (gasförmig), in Formeln: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} \uparrow$).
	3d) Bei Zugabe einiger Tropfen Wasser auf die erkaltete, weiße Salzkruste wird diese wieder hellblau und es entsteht mit noch mehr Wasser wieder die hellblaue Lösung	3d) Die Stoffzerlegung des blauen Kupfersulfat-pentahydrates (Reaktion aus 3c) ist umkehrbar: $\text{CuSO}_4 \text{ (weiß)} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \text{ (blau)}$ Und das blaue Salz löst sich dann wieder in Wasser

8) Ergebnisse:

- Bei Aggregatzustandsänderungen und Stofftrennverfahren bleiben die beteiligten Stoffe und ihre Stoffeigenschaften erhalten. Bei chemischen Reaktionen entstehen neue Stoffe.
- Schwefel, Kupfer, Kupfersulfid und Kupfersulfat sind vier Reinstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften: Schwefel ist brennbar, Kupfer verformbar und glänzend und Kupfersulfid ist die chemische Verbindung (Sie ist salzartig und besteht wie Kupfersulfat aus Ionen).
- Chemische Reaktionen können manchmal umkehrbar sein
(Beispiel: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} \uparrow$, Stoffzerlegung / Stoffvereinigung).

9) Anhang: Labornotizen (zu den obigen Versuchen, von der Lehrkraft abgezeichnet)

Kapitel 2: Stoffe vereinigen und zerlegen

AB 02a: Stoffumwandlungen erkennen (= „Chemische Reaktionen“)

Kennzeichen einer chemischen Reaktion:

- Stoffumwandlung:** Mindestens ein neuer Stoff entsteht (an anderer Stoffeigenschaft erkennbar)
- Energieumwandlung:** Chemische Energie wird umgewandelt in Wärme, Licht, mechanische oder elektrische Energie (oder umgekehrt: Wärme, Licht u. ähnl. wird zu chemischer Energie)

Vergleich Physikalische / chemische Vorgänge:




Links Mörser, rechts Magnet nach der Abtrennung von Eisenpulver aus dem mit Schwefelpulver gemörserten Pulver-Gemisch

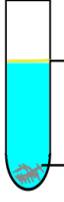
Eisen

- grau pulvrig
- höhere Dichte als Wasser
- magnetisch
- wasserunlöslich

Schwefel

- zitronengelb pulvrig
- geringere Dichte als Wasser
- nicht magnetisch
- wasserlöslich

Vermischung



Schwefel

Eisen

Trennung

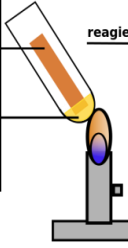
Eisen + Schwefel (zwei Reinstoffe) → **Gemisch** (aus zwei Stoffen)

Das **Gemisch aus Eisen- und Schwefelpulver** wird mit Wasser getrennt (Schwefel bleibt oben)
(Bildquelle: oben rechts von Ogoraclutch, GNU-Lizenz für freie Dokumentation, Version 1.2, Abb. darunter: gemeinfrei)

Reagenzglas mit Kupfer- oder Eisenblech und Schwefel

reagiert zu

Produkt: Kupfer- bzw. Eisen-

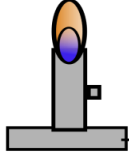


Bunsenbrenner
erhitzt das Blech zuerst mit rauschender Flamme

Stoffvereinigung von Kupfer oder Eisen mit Schwefel zu Kupfer- oder Eisensulfid (Bildquelle: Abb. gemeinfrei)



Silbersulfid = Silberschwefel
Glasrohr



Bunsenbrenner

Stoffzerlegung von Silbersulfid in Silber und Schwefel
(Bildquelle: Abb. gemeinfrei)

Eisen + Schwefel
(zwei Reinstoffe)

Vereinigung

Eisensulfid
(Reinstoff, eine Verbindung)

Zersetzung

Stoffe mischen (phys.) – und vereinigen (chem.):

Eisen (Fe) und Schwefel (S) im Mörser verreiben

Stoffgemisch Fe und S mit Magnet trennen

Reinstoffe chemisch zerlegen:

Stoffvereinigung: $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ (chemisch)

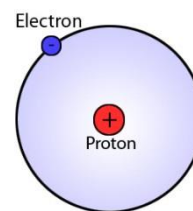
Stoffzerlegung: $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{S}$ (chem.)

Ähnlichkeit	Physikalisch	Chemisch
Zusammengeben mehrerer Stoffproben (und ggf. erwärmen)	Mischverfahren: mehrere Stoffe werden zu einem Stoffgemisch vereinigt, <u>Mischungsverhältnisse oft beliebig</u> ; <i>Beispiel: Lösevorgang</i>	Stoffvereinigung = Synthese: mehrere Stoffe/ Edukte reagieren chemisch <u>in ganz bestimmten Mengenverhältnissen</u> zu einem neuen Reinstoff, sofern kein Edukt übrig bleibt, <i>Symbol</i> z. B.: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$
„Auseinanderbringen“ von Stoffen (z. B. durch erwärmen)	Stofftrennverfahren: mechanisch, thermisch, magnetisch, ..., ein Stoffgemisch wird in mehrere Komponenten zerlegt, <i>Beispiele: Filtration, Destillation, ...</i>	Stoffzerlegung = Analyse: ein Ausgangsstoff / Edukt wird chemisch in mehrere Endstoffe / Produkte zerlegt, <i>Symbol</i> z. B.: $\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$
„Partnertausch“ bei Stoffen	Extraktion: ein Stoff A wird durch einen weiteren Stoff B aus einem Stoffgemisch „herausgezogen“, um mit Stoff B ein neues Gemisch aus A und B zu bilden, das „Extrakt“	Stoffumgruppierung: Chemische Reaktion, bei der Stoffzerlegung und –vereinigung gleichzeitig ablaufen, <i>Symbol</i> z. B.: $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$, $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AC} + \text{BD}$, $\text{ABC} + \text{D} \rightarrow \text{AB} + \text{CD}$ usw.

AB 02b: Grundbegriffe der Chemie

Ablauf chemischer Reaktion im Teilchenmodell (Definitionen)

- 1) **Elemente** bestehen aus kleinstmöglichen Stoffportionen, den **Atomen**. Ihre Atome bestehen aus kleinen, massiven Atomkernen und einer fast leeren Atomhülle. Im Atomkern sitzen **Protonen** (positiv geladen) und **Neutronen** (elektrisch neutral). In der Atomhülle sind negativ geladene Teilchen (die **Elektronen**).
- 2) **Neutrale Atome** haben immer gleiche Protonen- und Elektronenzahlen (Ihre Neutronenzahl berechnet sich aus der Differenz der relativen Atommasse zur Ordnungs- bzw. Protonenzahl).
- 3) **Ionen** sind elektrisch geladene Atome: Die Anzahl ihrer Elektronen entspricht nicht der Anzahl der Protonen im Kern. Ionen sind deshalb elektrisch geladene Atome oder auch Atomverbände (**Kationen** positiv, Elektronenzahl ist kleiner als die Anzahl der Protonen im Atomkern; **Anionen** negativ, Elektronenzahl ist größer als die Anzahl der Protonen).



Modell des Wasserstoffatoms nach Bohr: ein Atomkern im Zentrum, ein Elektron in der Hülle (mit nur einer Schale).

Beispiele: Mg^{2+} , Cl^- , S^{2-} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , CH_3COO^-

- 4) Alle Atome streben bei chemischen Reaktionen in ihrer Hülle eine volle Außenschale an (die so genannte **Edelgaskonfiguration**, mit 2 bzw. 8 Außenelektronen).
- 5) **Metalle** sind Elemente. Sie sind allesamt Stoffe a) mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, b) verformbar, c) glänzend und d) sehr gute Wärmeleiter. Metallatome haben wenig Außenelektronen und geben sie leicht ab.
- 6) **Metallatome** reagieren mit Nichtmetallatomen, indem sie Elektronen an diese abgeben (**Elektronenübertragung, Redoxreaktion**), sie werden durch die Ladungstrennung elektrisch positiv geladen (Ionenbildung durch **Oxidation** = Elektronenabgabe),
Beispiel: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
- 7) **Nichtmetallatome** reagieren, indem sie bei chem. Reaktionen mit Metallen Elektronen aufnehmen (Bildung der Anionen durch **Reduktion** = Elektronenaufnahme) oder nutzen bei Reaktionen untereinander Außenelektronen gemeinsam als bindende Elektronenpaare (**Elektronenpaarbindung, Atombindung**). Nichtmetallatome streben dabei eine Edelgaskonfiguration an (maximal 4 Elektronenpaare, d.h. volle Außenschale mit 2 bzw. 8 Elektronen).
Beispiele: $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ (Chlorid-Anion) bzw. $\text{Cl} \cdot + \cdot \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}-\text{Cl}$ (Chlormolekül)
- 8) **Salze** sind allesamt **ionische Verbindungen**: Sie sind a) spröde (brüchig), b) weisen sehr hohe Schmelzpunkte auf und sind c) nur in Lösung oder Schmelze elektrisch leitfähig.
Beispiele: Kochsalz NaCl , Magnesiumchlorid MgCl_2
- 9) **Moleküle** sind elektrisch neutrale Atomverbände. Die Atome sind über bindende Elektronenpaare miteinander verbunden.
Beispiel: Wasserbildung, Gleichung: $2\text{H} \cdot + \cdot \text{O} \cdot \rightarrow \text{H}-\text{O}-\text{H}$ bzw. H_2O
- 10) **Molekulare Verbindungen** sind allesamt elektrische Nichtleiter (Isolatoren). Verbindungen mit kleinen Molekülen sind flüchtig (niedriger Siedepunkt), Verbindungen mit sehr großen Molekülen kunststoff- oder diamantartig (zersetzlich oder hoher Schmelzpunkt).
- 11)

Salzbildung:	Metall + Nichtmetall $\rightarrow$ Ionenverbindung (Salz) oder: Säure + Base $\rightarrow$ Salz + Wasser
<u>Beispiel:</u>	<u>$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$ oder: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$</u>
Symbol für wasserunlösliche Produkte $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$ aus Lösungen: ↓, für gelöste Ionen: (aq)	

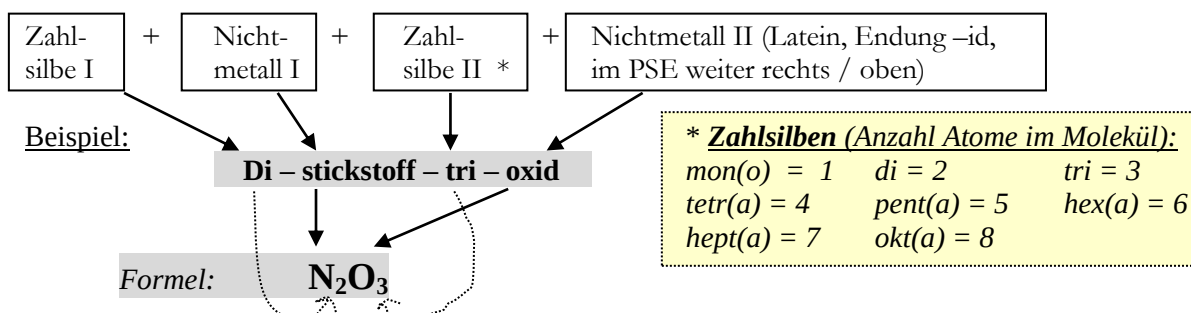
AB 02c: Stoffnamen (Benennen von Elementen und binären Verbindungen)

1) Elemente (und Elementsymbole):

Siehe PERIODENSYSTEM (PSE) (Metalle kursiv:)

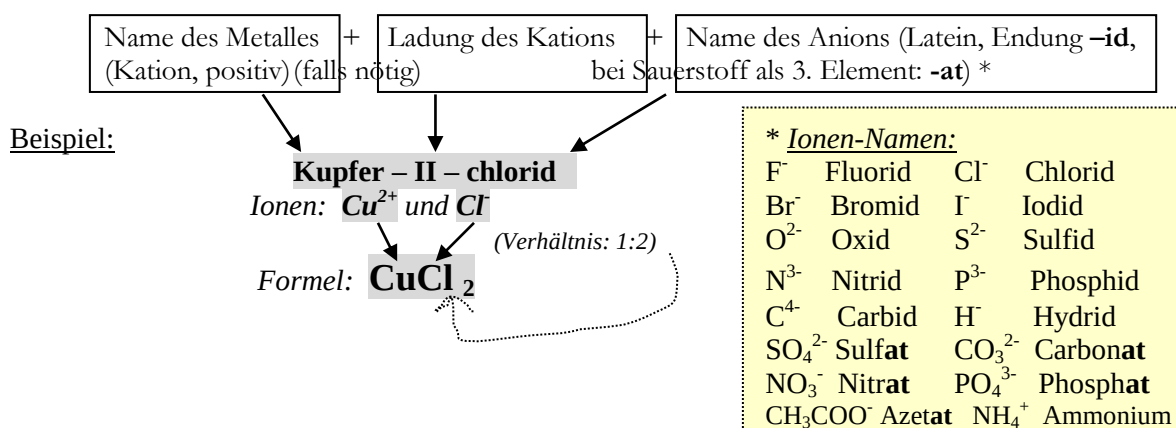
H	Wasserstoff	He	Helium	C	Kohlenstoff	O	Sauerstoff
F	Fluor	Na	Natrium	Mg	Magnesium	Al	Aluminium
P	Phosphor	S	Schwefel	Cl	Chlor	Ar	Argon
K	Kalium	Ca	Kalzium	Mn	Mangan	Fe	Eisen
Cu	Kupfer	Zn	Zink	Br	Brom	Ag	Silber u.a.

2) Benennung molekularer Verbindungen (binär, nur aus Nichtmetallen):



3) Benennung binärer ionischer Verbindungen (aus Metall + Nichtmetall bzw. Kation + Anion):

Der Stoffname besteht aus drei Bausteinen; im Unterschied zu Molekülen werden hier keine Atomzahlen angegeben, sondern —sofern nötig— nur Ladungszahlen des Kations:



4) Benennung ionischer Verbindungen aus mehr als zwei Elementen:

- Wenn das Nichtmetall zusätzlich Sauerstoffatome gebunden hat, dann ist die Endung **-at** (s. o.), wenn es etwas weniger Sauerstoff gebunden hat, auch **-it** (Beispiele: S^{2-} Sulfid, SO_4^{2-} Sulfat, SO_3^{2-} Sulfit).
- Wenn das Anion eine **Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung** aufweist, so gelten Regeln aus der **organischen Chemie** (Beispiele: $HCOO^-$ Methanat / Formiat, CH_3COO^- Ethanat / Azetat usw.).
- Hinweis: Wenn ein Ion von Liganden umgeben ist (unabhängig von Ionenladungen und Wertigkeiten, Formeln: Eckige Klammern), so gelten besondere Regeln (aus der Chemie der **Komplexe**, Beispiel: $[BiI_4]$ Tetraiodobismutat).

5) Benennungs-Übung:

Benennen Sie folgende Verbindungen: a) SF_6 , b) CCl_4 , c) CO_2 , d) CO , e) NO_2 , f) N_2O , g) P_2O_5 , h) CuS , i) Cu_2S , j) FeO , k) Fe_2O_3 , l) $AlCl_3$, m) $FeSO_4$, n) KNO_3 , o) $CaCO_3$, p) PCl_5 , q) $FeCl_3$, r) $Fe_2(SO_4)_3$, s) NH_4Cl , t) $AgNO_3$, u) Cr_2O_3 , v) CrO_3 , w) MnO_2 , x) Mn_2O_7 , y) $AlPO_4$, z) CH_3COONa .

AB 02d: Formeln von Stoffen erstellen

FORMELN sind Symbole für **Stoffe** (Reinstoffe: Elemente und Verbindungen).
REAKTIONSSCHEMEN sind Symbole für Stoffumwandlungen (**Reaktionen**).

Erstellen von Formeln:

- Elementsymbole** der Atome oder Ionen raussuchen
 (im PSE weiter links und unten stehende Elemente auch in der Formel links)
- Atomzahlenverhältnisse** unten klein hinter die Elementsymbole setzen
 (Anzahl der Atome pro Molekül entsprechend der Zahlsilben im Namen bzw.
 Wertigkeit der Atome bestimmen bzw. die Anzahl der Ionen entsprechend ihrer
 Ionenladungszahlen und deren kleinsten gemeinsamen Vielfachen kgV bestimmen)

<u>Beispiele:</u>	Phosphorpentachlorid	Zahlsilben: (mono) / penta	Formel: PCl₅
	Aluminiumoxid	Ionen: Al ³⁺ und O ²⁻ kgV: 6	Formel: Al₂O₃

Ionenladungen:

- Die Ladungszahl der Ionen der Hauptgruppen-Metalle entspricht der Hauptgruppenzahl im „Periodensystem“ (einige Ausnahmen: Es gibt auch Sn²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺)
- Die Ladungszahl der einatomigen Ionen der Nichtmetalle ist negativ und entspricht der Hauptgruppenzahl abzüglich der Zahl Acht (Beispiel: Oxid-Anion VI – 8 = -2; Ausnahme: H⁺/H⁻).

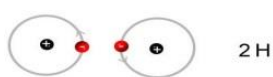
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Alkalimetalle	Erdalkali- metalle	Erdmetalle	Kohlenstoff- Gruppe	Stickstoff- Gruppe	Chalkogene (Erzbildner)	Halogene (Salzbildner)	Edelgase
1,0 1 H							4,0 2 He
6,9 3 Li	9,0 4 Be	10,8 5 B	12,0 6 C	14,0 7 N	16,0 8 O	19,0 9 F	20,2 10 Ne
23,0 11 Na	24,3 12 Mg	27,0 13 Al	28,1 14 Si	31,0 15 P	32,1 16 S	35,5 17 Cl	39,9 18 Ar
39,1 19 K	40,1 20 Ca	69,7 31 Ga	72,6 32 Ge	74,9 33 As	79,0 34 Se	79,9 35 Br	83,8 36 Kr
85,5 37 Rb	87,6 38 Sr	114,8 49 In	118,7 50 Sn	121,8 51 Sb	127,6 52 Te	126,9 53 I	131,3 54 Xe
132,9 55 Cs	137,3 56 Ba	204,4 81 Tl	207,2 82 Pb	209,0 83 Bi	210,0 84 Po*	210,0 85 At*	222,0 86 Rn*
223,0 87 Fr*	226 88 Ra*	(weitere radioaktive Elemente*)					

* In der untersten Zeile stehen nur radioaktive, zumeist extrem kurzlebige Stoffe (instabil, nur künstlich herstellbar). An der mit Strich markierten Stelle stehen die **Nebengruppen-Elemente** (40 Elemente, der „d-Block“, auch „Buntmetalle“ genannt). Sie haben unterschiedliche Ladungszahlen. Die wichtigsten Nebengruppenmetall-Kationen sind: Cr³⁺ vom Chrom, Fe³⁺ vom Eisen, die zweifach positiven Kationen Cu²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ sowie Ag⁺ und Cu⁺.

Achtung:

Nichtmetall-Atome bilden Salze bzw. ionische Verbindungen nur in Verbindung mit **Metall**-Atomen. Nichtmetallatome untereinander bilden elektrisch neutrale Atomverbände (Moleküle). Diese Verbindung zwischen den Atomen hält hier nicht aufgrund elektrischer Anziehungskräfte zwischen (+) und (-), sondern durch gemeinsame Nutzung zweier Elektronen als bindendes Elektronenpaar:

Beispiel: NaCl als **ionische** Verbindung: $\text{Na}^{\bullet} + \text{Cl}^{\bullet} \rightarrow \text{Na}^+ + :\ddot{\text{Cl}}:^-$ oder: $\text{Na}^{\bullet} + \bullet\text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ + :\ddot{\text{Cl}}:^-$



Beispiel: H₂ als **molekulare** Verbindung:



oder $\text{H}^{\bullet} + \bullet\text{H} \rightarrow \text{H} - \text{H}$ (bzw. H₂)

**ÜB 02a: Üb(erleg)ungsaufgaben und Zusatzinfo(rmationen) zu AB 02c
(Arbeitsblatt Nr. 2c+d: Stoffe benennen und Formeln erstellen)**

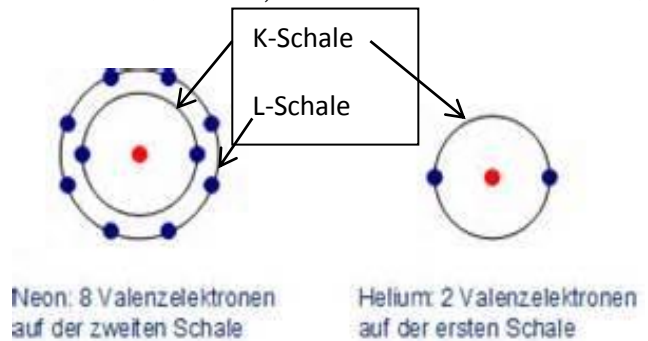
Schriftliche Übung: Vervollständigen Sie folgende Tabelle:

Name	Formel	Pkt.
Chrom-III-chlorid		
Chrom-VI-oxid		
	Cu_2O	
	CuO	
	SO_2	
	MgCl_2	
	Fe_2O_3	
	N_2O_3	
	P_2O_5	
Aluminiumoxid		
Kaliumfluorid		
	K_2CO_3	
Kaliumphosphat		
	KNO_3	
	MgCO_3	
Bariumsulfat		
Mangan-II-sulfat		

ÜB 02b: Zusatzinfo(rmation): Das Atommodell nach Bohr („Schalenmodell“)

Im „**Schalenmodell**“ des Aufbaus der Atome (von *Niels Bohr*, um 1910) besteht die Hülle aus „Schalen“, in denen sich die Elektronen befinden.

Die innerste, dem Kern nächste Schale ist voll besetzt, wenn sie zwei Elektronen aufweist. Jede weitere Schale fasst acht Elektronen. Atome mit voll besetzten Außenschalen gehören zur Gruppe der Edelgase, so z. B. Helium (2 Elektronen) und Neon ($2+8 = 10$ Elektronen).



Natriumatome sind wie Neonatome aufgebaut, jedoch weisen sie im Kern ein Proton mehr auf. Daher kommt ein elftes Elektron hinzu. Da die 2. Schale mit 8 Außen- bzw. Valenzelektronen voll aufgefüllt ist (Neon ist wie Helium ein Edelgas!), beginnt mit Natrium wieder eine neue Periode, ebenso wie schon beim Lithium:

Abbildung: Atome bestehen aus Atomkernen (massereich, positiv geladen) und Atomhülle (leerer Raum, elektrisch negativ geladen). Die kleinstmöglichen, negativen Ladungen werden als „Elektronen“ bezeichnet. Sie befinden sich in „Schalen“ in der Atomhülle. Die in der äußersten Schale befindlichen Elektronen werden „Valenzelektronen“ genannt. Es sind maximal acht.

Der Aufbau der Atome nach Bohr geht aus der Stellung der Elemente im „Periodensystem“ hervor, die Anzahl der Außenelektronen eines Atoms entspricht der Hauptgruppenzahl:

<i>Aufbau der Atome nach dem Bohr'schen Atommodell in Schalen. Helium-, Neon- und andere Edelgas-Atome weisen volle Außenschalen auf – anschließend beginnt daher mit dem Aufbau einer neuen Schale beim Alkalimetall jeweils eine neue Periode im Periodensystem. Elemente mit gleichen Anzahlen von Außenelektronen – chemisch einander ähnlich – stehen somit untereinander.</i>								
H								He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII. Hauptgruppe	

Natriumatome weisen nur ein Valenzelektron auf – Natrium ähnelt daher dem Lithium. Alle Elemente der 1. Hauptgruppe im Periodensystem sind Alkalimetalle. Die Anzahl der Außenelektronen entspricht also immer der Hauptgruppenzahl – und sie bestimmt die chemischen Eigenschaften eines Elementes. Die Anzahl der Schalen entspricht der Periode.

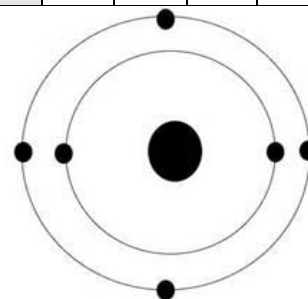
ÜB 02c: Übungsaufgaben / Zusatzinfos zu AB 02a-c (Arbeitsblatt Nr. 2 a bis d): Stoffumwandlungen, Stoffnamen, Formeln

Ablauf chemischer Reaktionen im Teilchenmodell (Atome, Atombau, PSE)

Auswahl-Aufgabe: (Richtige Lösung bitte rechts ankreuzen →)

- 1) Aus welchen kleinsten Teilchen bestehen Elemente?
a) Moleküle, b) Kationen, c) Anionen, d) Atome, e) Elektronen.
- 2) Woraus bestehen Salze?
a) Moleküle, b) Kationen, c) Anionen, d) Atome, e) Elektronen.
- 3) Kupferblech reagiert mit Schwefeldampf.
Was passiert mit den Schwefelatomen?
a) Sie geben Protonen ab, b) Sie geben Neutronen ab, c) Sie geben Elektronen ab, d) Sie nehmen Protonen auf, e) Sie nehmen Elektronen auf.
- 4) Kohlenstoff verbrennt. Was entsteht?
a) Moleküle, b) Kationen, c) Anionen, d) Atome, e) Elektronen.
- 5) Aluminium verbrennt. Was geschieht mit den Aluminiumatomen?
a) Sie geben Protonen ab, b) Sie geben Neutronen ab, c) Sie geben Elektronen ab, d) Sie nehmen Protonen auf, e) Sie nehmen Elektronen auf.
- 6) Welche Stoffeigenschaften haben Metalle? Und warum (Erklärung vom Aufbau des Stoffes her; **Hinweis:** vgl. Tabelle unten!)?
- 7) Erklären Sie kurz folgende Begriffe in je einem ganzen Satz:
a) Reaktion, b) Reduktion, c) Anion, d) Formel (Summenformel), e) Edelgas.
- 8) Was gibt die Ordnungszahl eines Elementes im Periodensystem an?
a) Die Anzahl der Protonen in der Außenschale der Elektronen, b) Die Anzahl der Elektronen in der Außenschale der Atome, c) Die Anzahl der Protonen im Atomkern, d) Die Anzahl der Neutronen im Atomkern, e) Die Anzahl der Elektronen im Atomkern, f) Die Anzahl der Protonen in der Atomhülle.
- 9) Was gibt die Massezahl eines Elementes im Periodensystem an?
a) Die Anzahl der Protonen in der Außenschale der Elektronen, b) Die Anzahl der Elektronen in der Außenschale der Atome, c) Die Anzahl der Protonen im Atomkern, d) Die Anzahl der Neutronen im Atomkern, e) Die Summe der Anzahl der Protonen und Neutronen im Atomkern.

Nr.	a	b	c	d	e
1					
2					
3					
4					
5					
6	(Bitte auf gesondertem Blatt notieren)				
7					
8					
9					



Atommodell nach Bohr, Beispiel Kohlenstoff:
 Atomkern: 6 Protonen p^+
 und 6 Neutronen n
 Atomhülle: 6 Elektronen e^- , davon 4 außen

Bindungsart	Atombindung (auch: kovalente Bindung, Elektronenpaarbindung EPB)	Ionische Bindung	Metallische Bindung
Beispiele	Kohlendioxid CO_2 , Benzen, Polythylen C_xH_y , Stärke, Siliciumcarbid SiC , Diamant	Kupfer(II)-sulfid CuS , Natriumchlorid NaCl , Magnesiumoxid MgO	Messing CuZn , Kupfer-Nickel-Legierung CuNi , Bronze CuSn , Eisen Fe
Bindungspartner (und deren Elektronegativität)	Nichtmetallatome (elektronegativer oder elektroneutral)	Metallatom mit Nichtmetallatomen (hoher EN-Unterschied)	Metallatome (elektropositiv)
Bindungsursache (bindende Kraft)	Bildung gemeinsamer Elektronenpaare bzw. bindender Molekülorbitale	Übertragung von Elektronen (elektrostatistische Anziehungskräfte zwischen Kation + Anion)	Abgabe von Valenzelektronen („Elektronengas“ als „Kitt“ zwischen positiven Metall-Ionen)
Kleinste Teilchen	Moleküle (Molekül- oder Atomgitter)	Positive und negative Ionen (Ionengitter)	Positive Ionen mit Elektronengas (Metallgitter)
Stoffcharakter/-eigenschaften	- Flüchtig , - makromolekular oder - diamantartig	Salzartig (Leiter 2. Ordnung, als Feststoff spröde, hohe Schmelztemp.)	Metallisch (glänzend, gut verformbar, Leiter 1. Ordnung, guter Wärmeleiter)

LAC 02a: Einen Stoff zerlegen

Vorerklärung: Elemente können sich zu chemischen Verbindungen vereinigen (vgl. Versuche „Verbrennung von Schwefel“ und „Reaktion von Kupfer mit Schwefel“).

Reinstoffe, die sich chemisch zerlegen lassen, werden Verbindungen genannt: Sauerstoffverbindungen heißen Oxide, Schwefelverbindungen Sulfide und Verbindungen der Essigsäure werden Azetate genannt. Beispiele für Verbindungen sind: Schwefeldioxid SO_2 , Kupfersulfid CuS , Wasser H_2O , Kupferazetat CuAc_2 bzw. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Versuch 4 (V04): Zerlegung von Kupferacetat (nach: <http://www.seilnacht.com/versuche/cuac.html>)

a) **Stoffe:** Kupfer(II)-acetat (H 302, 315, 319, 335, 400, P 261, 273, 280.1-3, 301+312, 305+352, 305+351+338, Entsorgung G 3), Kupferblech ca. 2 x 5 cm, Essigessenz (Essigsäure 25%: H 226, 314 P 210, 260, 280.1+3, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, Entsorgung: Kupfersalze in den Behälter Schwermetallabfälle flüssig, Essigsäurereste – sofern schwermetallfrei – in den Behälter für Säure-Base-Abfälle).

Achtung: Schutzbrille tragen und Schutzhandschuhe anziehen! Stoffe nicht anfassen! Nach dem Experimentieren Hände waschen! Reaktionsprodukte ordnungsgemäß entsorgen!



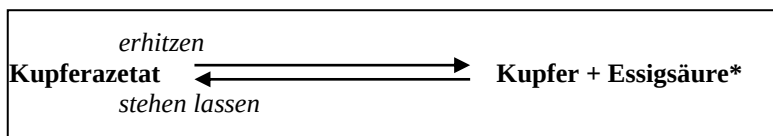
b) **Geräte:** Schutzbrille, Brenner und Streichhölzer, Reagenzglas, RG-Halter

c) **Durchführung:** Erhitzen Sie eine Spatelspitze Kupfer(II)-acetat in einem Reagenzglas mit einer nicht leuchtenden Brennerflamme.

d) **Beobachtung und Auswertung:** Achten Sie auf Farbänderungen und Gerüche! Beobachtungen im Laborheft notieren. Im Protokoll auswerten, indem folgende Fragen beantwortet werden: Welcher Stoff wird hier zerlegt? Welche Stoffe entstehen? (Zwei mögliche Produkte genügen: Eines ist am Geruch erkennbar, das andere ist ein an der Farbe erkennbares Metallpulver).

Entsorgung: Reste des Kupferacetats werden im Behälter für feste Schwermetall-Abfälle entsorgt. Nach der Entsorgung des Kupferacetats werden die Reagenzgläser gut gewaschen und gespült. Geht der Kupferspiegel nicht weg, gibt man die Reagenzgläser zum Glasmüll (Glasmüll sollte vom Restmüll getrennt werden, Verletzungsgefahr!).

Hinweis: Wenn man ein Kupferblech mehrere Wochen lang in einem mit Essig ca. 2 bis 3 cm hoch gefüllten Schraubglas stehen lässt, dann bilden sich nach ein paar Tagen türkisblaue Schichten. Wenn das Gefäß dann offen stehen gelassen wird, verdunstet Flüssigkeit und es bilden sich nach 4 Wochen dunkelgrüne Kristalle des Stoffes Kupferazetat. Beim Erhitzen zerfallen diese Kristalle wieder in rotbraunes Kupfer und in Dämpfe, die nach Essig riechen (Nebenbei kann eine Verkohlung stattfinden und Kohlenstoff entstehen):



* Der hier Essigsäure genannte Stoff entsteht bei diesem Versuch nicht in Reinform, sondern ist eine Verbindung, die beim Erhitzen weiter in viele andere Stoffe zerfällt, u.a. in Wasser, Kohlenstoff und viele andere Zersetzungsprodukte. Kupfer und Kohlenstoff sind hingegen chemisch nicht zerlegbare Reinstoffe, so genannte **Elemente**.

Türkisblaue Schichten entstehen im Laufe von Monaten und Jahren auch auf Bronzestatuen, Kupferrohren und -dächern, z.B. von Kirchen und Denkmälern. Dieser Belag wird Grünspan genannt und ähnelt dem Kupferazetat.



Abb. 2: Bronzestatue mit türkisgrünem Patina-Belag auf der Hohenzollernbrücke in Köln (Abb.: Lizenz „Freie Kunst“, gemeinfrei)

Reaktionsgleichungen zu Versuch 4 in Worten:

Stoffzerlegung: Kupferazetat $\rightarrow$ Kupfer + Essigsäure*

Stoffvereinigung: Kupfer + Essigsäure $\rightarrow$ Kupferazetat

(* Bei stärkerem Erhitzen zerlegt sich die Essigsäure weiter in andere Stoffe, es entsteht je nach Temperatur ggf. auch schwarzes Kupferoxid, Kohlenstoff, Wasserdampf u.a.)

LAC 02b: Einfache chemische Reaktionen durchführen, Teil 1: **Reaktionen von und mit Magnesium**

Versuch 5 (V05): Reaktion von Magnesium mit Sauerstoff – eine Verbrennung

Chemikalien: Magnesiumband (**Mg**; H-/P-Sätze: Bei Brand mit Löschdecke löschen, KEINESFALLS mit Wasser!).

Geräte: Tiegelzange, Bunsenbrenner mit Gasschlauch, Uhrglas, Schutzbrille, feuerfeste Unterlage

Durchführung: Entzünden Sie das mit der Tiegelzange gehaltene Magnesiumband (etwa 10 cm) und halten Sie es über ein Uhrglas. Untersuchen Sie das Verbrennungsprodukt.

Achtung: Es entsteht eine sehr heiße und helle Flamme. Herabtropfendes, flüssiges Magnesium kann auf der Haut schwere Verbrennungen verursachen. Eine Schutzbrille muss getragen werden. Nicht direkt in die Flamme sehen! Kopf fernhalten und zweite Hand fernhalten!

Beobachtung und Auswertung: Beschreiben Sie die Eigenschaften der Ausgangs- und Endstoffe. Erstellen Sie die Reaktionsgleichung in Worten (Namen der Ausgangsstoffe, Reaktionspfeil, Namen der Produkte). Erklären Sie die abgelaufenen Vorgänge in zwei, drei Sätzen, auch zum folgenden Versuch (Vergleichen!). Überlegen Sie auch, warum das Verbrennungsprodukt (die weiße v“Asche“) mehr wiegt als das eingesetzte Stück Magnesiumband.

Entsorgung: Verwendung für Versuch 6 und 7 (andernfalls: Abfallbehälter Säuren und Laugen).

V06 Reaktion von Magnesium und Magnesiumoxid mit Wasser

Chemikalien: Magnesiumband (**Mg**; H-/P-Sätze s.o.), Magnesiumoxid, dest. Wasser

Geräte: Reagenzglasständer mit zwei Reagenzgläsern, Spatel, Pinzette

Durchführung: Geben Sie ca. 1 cm mit dem Spatel blank gekratztes Magnesiumband in ein Reagenzglas mit ca. 2 mL dest. Wasser. Geben Sie eine Spatelspitze Magnesiumoxid in ein zweites Reagenzglas mit ebenfalls ca. 2 mL dest. Wasser. Lassen Sie die Reagenzgläser frei von Erschütterungen für mindestens 60 min stehen und schauen Sie, ob sich in einem der beiden Gläser im Laufe der Zeit kleine Gasbläschen bilden.

Hinweise zur Auswertung der Versuchsbeobachtungen: Das Magnesiumband gilt im Gegensatz zum Pulver oder dem Gieß trotz der Brennbarkeit nicht als Gefahrstoff. Beim Verbrennen an der Luft entsteht hauptsächlich Magnesiumoxid. Dieses ist auch kein Gefahrstoff (Als Nebenprodukt entsteht in Spuren Magnesiumnitrid. Dieses ist ein Reizstoff). Als sehr unedles Leichtmetall kann Magnesium von Wasser und Säuren angegriffen werden.

V07: Reaktion von Magnesium und von Magnesiumoxid mit Salzsäure

Der Versuch sollte daher nur im Kleinmaßstab (Spatelspitze, kleines Bandstück) mit Schutzbrille bei guter Raumlüftung ohne Verwendung eines Abzugs durchgeführt werden.

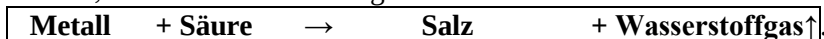
Stoffe: Magnesiumband **Mg**, Magnesiumoxid **MgO** (aus Versuch 6), Salzsäure **HCl** (etwa 10%ig; H-/P-Sätze: Kann Atemwege reizen. Verursacht schwere Augenreizung. Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Augenschutz tragen. BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen. BEI BERÜHRUNG MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen. Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen).

Geräte: Spatel (oder Magnesiumrinne), Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Schutzbrille/-handschuhe, Tropfpipette.

Durchführung: Wenig Magnesiumband oder -pulver (oder der Mg-Rest aus V.6) werden in einem Reagenzglas in 1-3 mL verdünnter Salzsäure gelöst. In einem zweiten Versuch wird eine Spatelspitze Magnesiumoxid (oder das Verbrennungsprodukt aus V.6) 1-3 mL Salzsäure gelöst. Vergleichen Sie!

Entsorgung: Salzlösungen mit Säureanteilen werden mit Wasser verdünnt, dann neutralisiert (und/oder in den Behälter für Schwermetallsalzlösungen gegeben).

Hinweise: Das Magnesium **Mg** löst sich unter Aufbrausen mit starker Wärmeentwicklung in verdünnter Salzsäure **HCl**. Dabei entsteht Wasserstoffgas **H₂** und Magnesiumchlorid **MgCl₂**, ein wasserlösliches, farbloses Salz. Das allgemeine Reaktionsschema dieses Vorgangs lautet:



Hier: Magnesium + Salzsäure → Magnesiumchlorid + Wasserstoff↑

oder: **Mg** + 2 **HCl** → **MgCl₂** + **H₂**↑

LAC-Versuchsprotokoll Nr. _____ Name: _____

Thema: _____

Ggf. Unterthemen:

Datum aller Labortage: _____

Gliederung des folgenden Protokolls:

- 1) **Analyseergebnis** oder **Einleitung** (ggf. Beschreibung der Analysesubstanz, ...)
- 2) **Nr. und Überschrift der durchgeführten Versuche**
 (auch: Benutzte Versuchsvorschriften, Quellen, ggf. Durchführungs-Varianten)
- 3) **Eingesetzte Gefahrstoffe**
 (neu eingesetzte **und** hergestellte Gefahrstoffe mit H-/P-Sätzen und Entsorgung!)
- 4) **Versuchsbeobachtungen** (und ggf. Messergebnisse)
- 5) **Auswertung der Beobachtungen** (und ggf. Zwischenergebnisse, ...)
 (bei Reaktionen auch Reaktionsgleichungen)
- 6) **Labornotizen aller Labortage** (mit Datum der Labortage, *im Falle von Unterrichtsversäumnis von Mitschüler/innen übernommen/kopiert und mit Quellenangabe gekennzeichnet!*)

1) Analyseergebnis (oder Versuchsergebnis, Einleitung, Vorbemerkungen):

2) Durchgeführte Versuche:

Auflistung mit Nr., Datum, Überschrift ↓:

(Punkte 3 bis 6 folgen hinter dieser Deckblattseite →)

Nr.	Datum	Versuchsüberschrift	Leistungsbewertung durch die Lehrkraft:
			Protokollbewertung (Note): _____.
			Begründung:
			a) Es fehlte(n):
			☐ Deckblatt (wie vorgegeben) ☐ H-/P-Sätze *(A/B)
			☐ Entsorgungshinweise ☐ Datum der Labortage
			☐ Versuchsbeobachtungen ☐ Quellenangaben
			☐ Versuchsauswertungen ☐ Labornotizen/-heft
			☐ Reaktionsgleichungen * A: zu Einzelstoffen
			☐ Zahlentiefstellung in Formeln B: Im Wortlaut
			☐ Folgendes: ↓
			b) Besonders gut war / ist:
			c) Zur experimentellen Mitarbeit:

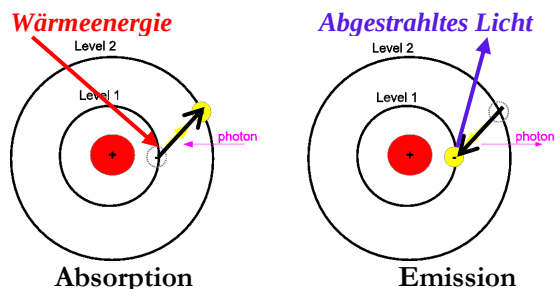
Hinweise: 1) Dieses Deckblatt können Sie zum Eigengebrauch kopieren und für jedes Versuchsprotokoll nutzen!
 2) In Formeln wie H_3O^+ erfolgt Zahlentiefstellung im Textverarbeitungsprogramm WORD einfach durch die Tastenkombination **STRG** / **'** (Apostroph), eine Zahlenhochstellung durch **STRG** / ***** (Sternchen)!

Kapitel 3: Flammprobe und Salzperle/PSE und Reaktionsgleichungen

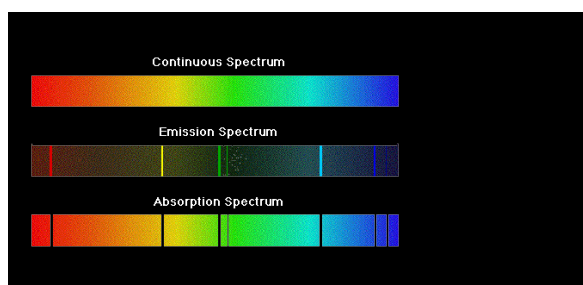
AB 03a: Flammprobe (Spektroskopie) und Salzperle

Flammprobe: Leicht zu verdampfende Salze (z. B. Chloride, Nitrate, Carbonate) von Alkalimetallen verursachen charakteristische Flammenfärbungen (Li rubinrot, Na gelborange, K rotviolett usw.).

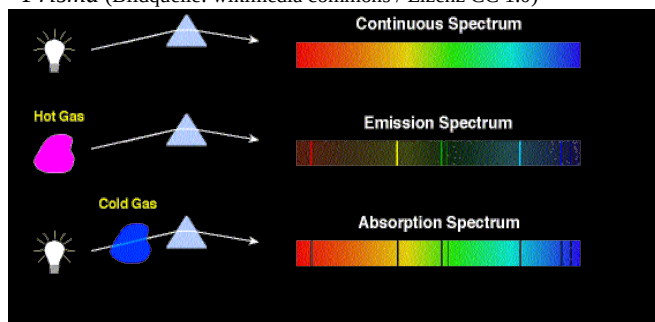
Die Wärmeenergie regt in den verdampften Ionen Valenzelektronen dazu an, in höhere, leere Schalen zu springen (Aufnahme oder Absorption von Wärmeenergie). Wenn das Elektron zurückspringt, gibt das Atom die aufgenommene Energiemenge wieder in Form von Licht bestimmter Wellenlänge ab (Emission). Dieses wird als eine bestimmte Farbe wahrgenommen. Wenn man das Licht über ein Glasprisma in ein Farbspektrum zerlegt („Regenbogenfarben“), dann sieht man im Spektrum entsprechende Emissionslinien.



Prisma (Bildquelle: wikimedia commons / Lizenz CC 1.0)



Kontinuierliches, Emissions- und Absorptionsspektrum (Bildquelle: wie links)

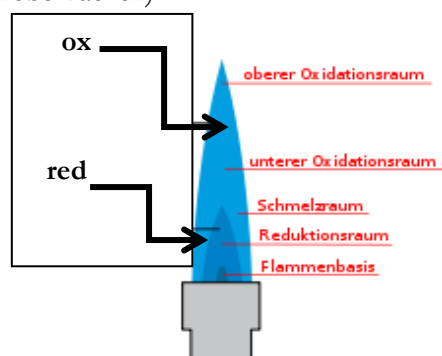


Quellen von kontinuierlichen, Emissions- und Absorptionsspektren (Bildquelle: wikimedia commons / Lizenz CC 1.0)

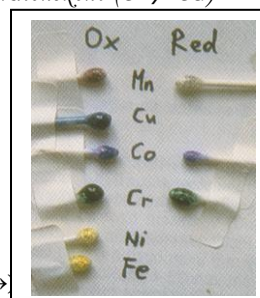
Salzperle: Manche Kationen bilden in Perlen aufgeschmolzenen Borax- oder Phosphor-Salzes bestimmte Färbungen aus. Das Borax-Anion kann bei dem Schmelzvorgang ein Sauerstoff-Ion aufnehmen, und das Metaboration verbindet sich dann mit einem Metallkation zu einer farbigen Verbindung (Beispiel: Borax reagiert Cobaltsulfat zu Natriummetaborat, Cobaltmetaborat und Schwefeltrioxid). Das Salz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ kondensiert beim Erhitzen zu Polyphosphaten, z.B. in ringförmige Metaphosphate $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$, vereinfacht als: NaPO_3 . Auch hiermit entstehen speziell gefärbte Salze. Die äußerste Spitze des **inneren** Flammenkegels wirkt reduzierend (red), der gesamte äußere Flammenkegel ist Oxidationszone (ox). Je nach Zone und Temperatur hat die Salzperle dann unterschiedliche Färbungen, z.B. bei Kupfersalzen:

Phosphorsalz (ox)		Borax (ox)		Phosphorsalz (red)		Borax (red)	
Heiß	Kalt	Heiß	Kalt	Heiß	Kalt	Heiß	Kalt
grün	blaugrün	grün	blaugrün	farblos	lackrot	grünlich	lackrot

(Abb. Salzperlen rechts, eig. Foto →)



Oxidations- und Reduktionszone (ox/red) (Bildquelle: Bededikt.Seidl wikimedia commons)



AB 03b: Arten chemischer Reaktionen und Reaktionsgleichungen

1) Arten chemischer Reaktionen:

Einteilung im Blick auf Stoffe (**Stoffzerlegung**, -**vereinigung**, -**umgruppierung**) und ausgetauschte Teilchen:

- a) **Fällungsreaktion** (Ionen werden ausgetauscht, Beispiel: $\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{NaCl}$),
- b) **Säure-Base-Reaktion** (Protolyse, Austausch von Protonen H^+ Beispiel: $2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{NaCl}$),
- c) **Redoxreaktion** (Elektronen e^- werden ausgetauscht, Beispiel: $\text{Cl}_2 + 2 \text{NaI} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NaCl}$),
- d) **Komplexbildungsreaktion** (Austausch von Liganden, d. h. Molekülen oder Anionen mit freien e^- -Paaren).

Hinweis: In der Chemie der Kohlenstoffverbindungen (**Organik**) unterscheidet man Anlagerung (**Additionsreaktion**, A), Abspaltung (**Eliminierungsreaktion**, E) und Austausch (**Substitutionsreaktion**, S) von Atomen und Atomgruppen, die Angreifer sind dabei nukleophil oder elektrophil (suchen Nähe zu Atomkern oder Elektronen) oder radikalisch (sie haben „Einzelelektronen“).

2) Typische Produkte bzw. Reaktionen:

- 1) Metall + Metall $\rightarrow$ Legierung
- 2) Metall + Nichtmetall $\rightarrow$ Ionische Verbindung (Salz) *ist stets eine Redoxreaktion (Austausch v. e^-)*
- 3) Nichtmetall + Nichtmetall $\rightarrow$ Molekulare Verbindung *ist fast immer eine Redoxreaktion*
- 4) Nichtmetalloxid + Wasser $\rightarrow$ Säure
- 5) Metalloxid + Wasser $\rightarrow$ Metallhydroxid (Base) *ist stets Säure-Base-Reaktion (Austausch H^+)*
- 6) Säure + Metall $\rightarrow$ Salz + Wasserstoff *ist stets eine Redoxreaktion (Austausch e^-)*
- 7) Säure + Metalloxid $\rightarrow$ Salz + Wasser *ist stets Säure-Base-Reaktion*
- 8) Säure + Metallhydroxid $\rightarrow$ Salz + Wasser *ist eine Neutralisation / Säure-Base-R.*
- 9) Säure 1 (stärker) + Salz 2 $\rightarrow$ Salz 1 + Säure 2 (schwächer) *ist stets eine Verdrängungsreaktion*
- 10) Base 1 (stärker) + Salz 2 $\rightarrow$ Salz 1 + Base 2 (schwächer) *ist auch eine Verdrängungsreaktion*

3) Erstellen von Reaktionsgleichungen (in Formeschreibweise):

- a) Erstellen der **Formeln** der Ausgangsstoffe (links vom Reaktionspfeil) und Produkte (rechts)
- b) **Ausgleichen** der Anzahl der Atome durch Voransetzen großer Zahlen („Koeffizienten“):
(bei Redoxreaktionen: ggf. Teilgleichungen für Elektronenabgabe = Oxidation, ox, und für Elektronenaufnahme = Reduktion, red)

Beispiel: Magnesiumverbrennung
Ausgangsstoffe: Magnesium (**Mg**) und Sauerstoff (**O₂**), Produkt: Magnesiumoxid (**MgO**)

„Wortgleichung“: **Magnesium + Sauerstoff $\rightarrow$ Magnesiumoxid**

Reaktionsgleichung in Formelschreibweise:

Ansatz: $x \text{ Mg} + y \text{ O}_2 \rightarrow z \text{ MgO}$

Koeffizienten: $x = 2, z = 2$ Lösung: **Redox: $2 \text{ Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO}$**

Oxidation: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{ e}^-$ ($\bullet 2$)
 Reduktion: $\text{O}_2 + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ O}^{2-}$

Reaktionsgleichung in Formeln: **$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO}$**

HINWEIS:

Weitere Lernhilfen und nähere Informationen zu Reaktionen, Reaktionsgleichungen und dem Grundlagewissen der Chemie finden sich z.B. in der Reihe **Chemie im Distanzunterricht** u.a. in en Bänden I bis VI (siehe Buch-Anhang oder unter <https://www.epubli.de/shop/buch/Salze-S%C3%A4uren-Laugen-Michael-W%C3%A4chter-9783753159249/109630> , über <https://www.epubli.de/shop/autor/Michael-W%C3%A4chter/28316> u.a.).

Üb 03a: Übungsaufgaben, Wiederholung (zu Arbeitsblatt AB Nr. 2C+D)

- 1) Was ist der Unterschied zwischen einem Stoffgemisch und einer chemischen Verbindung? (Erklären Sie ihn in 1-2 Sätzen)
- 2) Geben Sie an, aus welchen kleinsten Teilchen sich folgende Stoffe aufbauen:
a) Edelgase, b) Metalle, c) Salze, d) Kunststoffe (und andere molekulare Verbindungen).
e) Erklären Sie auch, welche Kräfte die in 2a) bis 2d) genannten Teilchen zusammenhalten.
- 3) Zählen Sie die vier Eigenschaften auf, die alle Metalle gemeinsam aufweisen.
- 4) Zählen Sie drei Eigenschaften auf, die alle Salze gemeinsam aufweisen.
- 5) Geben Sie mit Hilfe des PSE an, wie viele Außenelektronen folgende Atomsorten aufweisen:
a) Natrium, b) Sauerstoff, c) Kohlenstoff, d) Neon, e) Wasserstoff, f) Helium, g) Chlor
- 6) Wo im PSE befinden sich die Nichtmetalle?
- 7) Wo im PSE befindet sich das reaktionsfreudigste Metall, wo das reaktionsfreudigste Nichtmetall?
- 8) Wo im PSE stehen die chemisch reaktionsunfähigen Stoffe?
- 9) Was ist eine chemische Reaktion?
- 10) Wie benennt man ionische und molekulare Verbindungen? Erklären Sie die Regeln an je einem Beispiel!
- 11) Was ist der Unterschied zwischen einer Summenformel und einer Strukturformel? Erklären Sie ihn am Beispiel der Formel für Wasser!
- 12) Erstellen Sie die Summenformeln folgender Verbindungen:
a) Chlorwasserstoffgas, b) Schwefelwasserstoffgas, c) Kohlenstofftetrafluorid, d) Sauerstoff, e) Stickstoff, f) Kohlenstoffdioxid, g) Methangas (aus Kohlenstoff und Wasserstoff), h) Ammoniakgas (aus Stickstoff und Wasserstoff), i) Natriumchlorid, j) Calciumfluorid, k) Magnesiumoxid, l) Aluminiumoxid, m) Eisen-II-oxid, n) Eisen-III-oxid
- 13) Benennen Sie folgende Verbindungen: a) Cu_2S , b) CuS , c) NO_2 , d) N_2O , e) N_2O_3 , f) MnO_2 , g) SF_6 .

Hilfsmittel: Das Periodensystem der Elemente (PSE):

PSE in Kurzform (Perioden 1-7 von oben nach unten, Hauptgruppen I-VIII von links nach rechts angeordnet, hier in Kurzform ohne die Nebengruppen I-VIII):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VII		
Alkalimetalle	Erdalkali- metalle	Erdmetalle	Kohlenstoff- Gruppe	Stickstoff- Gruppe	Chalkogene (Erzbildner)	Halogene (Salzbildner)	Edelgase		
^{1,0} ₁ H							^{4,0} ₂ He		
^{6,9} ₃ Li	^{9,0} ₄ Be	^{10,8} ₅ B	^{12,0} ₆ C	^{14,0} ₇ N	^{16,0} ₈ O	^{19,0} ₉ F	^{20,2} ₁₀ Ne		
^{23,0} ₁₁ Na	^{24,3} ₁₂ Mg	^{27,0} ₁₃ Al	^{28,1} ₁₄ Si	^{31,0} ₁₅ P	^{32,1} ₁₆ S	^{35,5} ₁₇ Cl	^{39,9} ₁₈ Ar		
^{39,1} ₁₉ K	^{40,1} ₂₀ Ca	^{69,7} ₃₁ Ga	^{72,6} ₃₂ Ge	^{74,9} ₃₃ As	^{79,0} ₃₄ Se	^{79,9} ₃₅ Br	^{83,8} ₃₆ Kr		
^{85,5} ₃₇ Rb	^{87,6} ₃₈ Sr	^{114,8} ₄₉ In	^{118,7} ₅₀ Sn	^{121,8} ₅₁ Sb	^{127,6} ₅₂ Te	^{126,9} ₅₃ I	^{131,3} ₅₄ Xe		
^{132,9} ₅₅ Cs	^{137,3} ₅₆ Ba	^{204,4} ₈₁ Tl	^{207,2} ₈₂ Pb	^{209,0} ₈₃ Bi	^{210,0} ₈₄ Po*	^{210,0} ₈₅ At*	^{222,0} ₈₆ Rn*		
^{223,0} ₈₇ Fr*	²²⁶ ₈₈ Ra*	(weitere radioaktive Elemente, instabil)							
An der mit Strich markierten Stelle stehen die <u>Nebengruppen-Elemente</u> (40 Elemente, der „d-Block“, auch „Buntmetalle“ genannt), u. a.:									
III	IV	V	VI	VII	VIIIa	VIIIb	VIIIc	I	II
^{44,9} ₂₁ Sc	^{47,9} ₂₂ Ti	^{50,9} ₂₃ V	^{52,0} ₂₄ Cr	^{54,9} ₂₅ Mn	^{55,8} ₂₆ Fe	^{58,9} ₂₇ Co	^{58,7} ₂₈ Ni	^{63,5} ₂₉ Cu	^{65,4} ₃₀ Zn
^{88,9} ₃₉ Y	⁹¹ ₄₀ Zr	⁹³ ₄₁ Nb	⁹⁶ ₄₂ Mo	⁹⁷ ₄₃ Tc*	¹⁰¹ ₄₄ Ru	¹⁰³ ₄₅ Rh	^{106,4} ₄₆ Pd	¹⁰⁸ ₄₇ Ag	¹¹² ₄₈ Cd

Üb 03b: Reaktionsgleichungen von Stoffumwandlungen erstellen (Übung(erlegung)saufgaben zu AB03a)

FORMELN sind Symbole für **Stoffe** (Reinstoffe: Elemente und Verbindungen).
REAKTIONSSCHEMEN sind Symbole für Stoffumwandlungen (**Reaktionen**).

Erstellen von Reaktionsschemen:

- a) Erstellen der **Formeln** der Ausgangsstoffe (links vom Reaktionspfeil) und Produkte (rechts)
b) **Ausgleichen** der Anzahl der Atome durch Voransetzen großer Zahlen („Koeffizienten“):
(bei Redoxreaktionen: ggf. Teilgleichungen für Elektronenabgabe = Oxidation und für Elektronenaufnahme = Reduktion)

Beispiel: Aluminiumverbrennung – Ausgangsstoffe: Aluminium und Sauerstoff (O₂),
Produkt: Aluminiumoxid (Al₂O₃)

Ansatz: $x \text{ Al} + y \text{ O}_2 \rightarrow z \text{ Al}_2\text{O}_3$

Oxidation: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{ e}^-$
Reduktion: $\text{O}_2 + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ O}^{2-}$

Koeffizienten: $y = 3, z = 2$ Lösung: **Redox:** $4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$

Typische Produkte bzw. Reaktionen und Beispiele:

1) Metall + Metall → Legierung	Cu + Sn → CuSn (Bronze)
2) Metall + Nichtmetall → Ionische Verbindung (Salz)	Cu + Cl ₂ → CuCl ₂ (Austausch v. e ⁻)
3) Nichtmetall + Nichtmetall → Molekulare Verbindung	C + O ₂ → CO ₂
4) Nichtmetalloxid + Wasser → Säure	CO ₂ + H ₂ O → H ₂ CO ₃
5) Metalloxid + Wasser → Metallhydroxid (Base)	CaO + H ₂ O → Ca(OH) ₂ (Austausch H ⁺)
6) Säure + Metall → Salz + Wasserstoff	Mg + 2 HCl → MgCl ₂ + H ₂ ↑ (Austausch e ⁻)
7) Säure + Metalloxid → Salz + Wasser	MgO + 2 HCl → MgCl ₂ + H ₂ O
8) Säure + Metallhydroxid → Salz + Wasser	Ca(OH) ₂ + 2 HCl → CaCl ₂ + 2 H ₂ O
9) Säure 1 (stärker) + Salz 2 → Salz 1 + Säure 2 (schwächer)	CaCO ₃ + 2 HCl → CaCl ₂ + H ₂ CO ₃
10) Base 1 (stärker) + Salz 2 → Salz 1 + Base 2 (schwächer)	NH ₄ Cl + KOH → KCl + NH ₄ OH

Üb(erleg)ungsaufgaben:

A) Erstellen Sie **Reaktionsgleichungen** zu folgenden Vorgängen in Worten und dann in Formelschreibweise:

- | | | |
|--|---------------------------------------|------------------------------|
| 1) Kupfer + Schwefel → ? | Kupfer + Sauerstoff → ? | Silber(I)-sulfid → ? |
| 2) Kupfer + Chlor → ? | Kohlenstoff + Sauerstoff → ? | Kupferoxid + Kohlenstoff → ? |
| 3) Kohlendioxid + Wasser → ? | Schwefeltrioxid + Wasser → ? | Natriumoxid + Wasser → ? |
| 4) Magnesiumoxid + Wasser → ? | Magnesiumoxid + Kohlensäure → ? | |
| Natriumhydroxid + Kohlensäure → ? | | |
| 5) Kupfer(II)-oxid + Schwefelsäure → ? | Kupfer(II)-hydroxid + Kohlensäure → ? | |

Hinweis: Die Salze der Kohlensäure heißen Carbonate (Anion: CO₃²⁻), die der Schwefelsäure Sulfate (SO₄²⁻)!

B) Vervollständigen Sie folgende **Reaktionsgleichungen**, sofern eine Reaktion stattfindet, und bestimmen Sie mit Hilfe von AB 03b (S.28) die **Reaktionsart**:

- | | | | |
|-----------------------------|---|--|-------------------------------|
| 1) Mg + N ₂ → ? | 6) Zn + Cu ²⁺ → ? | 11) Na ₂ O + H ₂ O → ? | 16) K + He → ? |
| 2) Al + Br ₂ → ? | 7) H ₂ + N ₂ → ? | 12) Na ₂ O + HCl → ? | 17) Ar + KNO ₃ → ? |
| 3) Ca + H ₂ → ? | 8) CO ₂ + H ₂ O → ? | 13) Na ₂ O + HNO ₃ → ? | 18) NaOH + KOH → ? |
| 4) F ₂ + Pb → ? | 9) P ₂ O ₅ + H ₂ O → ? | 14) NaOH + HNO ₃ → ? | 19) HCl + HBr → ? |
| 5) PbO + C → ? | 10) CaO + H ₂ O → ? | 15) Fe(OH) ₃ + HBr → ? | 20) F ₂ + HBr → ? |

Üb 03c: Schriftliche Übung zu Reaktionsgleichungen

1.) Erklären Sie kurz was in folgenden Fällen geschieht und erstellen Sie die Reaktionsgleichung in Worten und in Formelschreibweise:

a) Aluminiumpulver wird verbrannt:

b) eine Aluminiummünze wird von konz. Salzsäure (Formel: HCl) angeätzt:

2.) Formulieren Sie Reaktionsgleichungen in Formeln für folgende Vorgänge:

a) Wasserstoffgas verbrennt,

b) Methangas CH_4 verbrennt (Produkte: zwei Oxide),

c) Silber reagiert mit Schwefeldampf zu Silber(I)-sulfid,

d) Silber(I)-sulfid wird im Muffelofen bei über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zerlegt,

e) Chlorgas reagiert mit Natrium,

f) In Wasser gelöstes Chlorgas reagiert mit Natriumiodid zu Iod und Natriumchlorid,

g) Magnesium reagiert mit Ioddampf zu Magnesiumiodid,

h) Blei Pb schmilzt.

LAC 03a: Flammprobe (Seite 1)

Vorerklärung: Manche Kationen können Energie aufnehmen (**Absorption**, z. B. aus einer Flamme) und diese in Form von Licht ganz bestimmter Wellenlänge wieder abgeben (**Emission**, Flammfärbung). Die **Flammprobe** verrät, um welches Kation es sich handelt. Die hellste Flammfärbung (gelb) verursacht das Natrium-Ion. Seine Flammfärbung kann durch ein **Kobaltglas** verschluckt werden, um weitere Flammfärbungen zu erkennen. Oder man zerlegt das Licht mit seinen Mischfarben über ein **Spektroskop** in Spektrallinien. Auch hier erkennt man dann mehrere Kationen (**Spektroskopie**).

Andere Kationen können beim Aufschmelzen mit Natriumtetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ („Borax“) oder Natriumammoniumhydrogenphosphat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ („Phosphorsalz“) typisch gefärbte Salzperlen ergeben. Auch das kann als „Vorprobe“ dienen und auf das Vorhandensein bestimmter Kationen hinweisen.

V08: Flammfärbung

Geräte und Stoffe: Bunsenbrenner, Magnesia-Stäbchen, verschiedene Salze (Tabelle s. u.) und verdünnte Salzsäure, damit die Salze an den Stäbchen haften.

Element	Stoff	Formel	Gefahrensymbol	H-/P-Sätze	Flammenfärbung mit / ohne Kobaltglas
Li	Lithiumchlorid	LiCl		H 302 315 319 P 302+352 305+351+338	
Na	Natriumchlorid	NaCl	---	---	
K	Kaliumchlorid	KCl	---	---	
Ca	Calciumchlorid	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		H 319 P 305+351+338	
Sr	Strontiumchlorid	$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		H 302	
Ba	Bariumcarbonat	BaCO_3		H 302 P 262	
Cu	Kupferblech	Cu	---	---	
	Salzsäure, verdü.	HCl_{aq}		H 290	

Durchführung:**Schritt 1) Nachweis von Alkali-Ionen über eine Spektroskopie (Flammprobe, Spektralanalyse)**

Chemikalien: LiCl , NaCl , KCl , etwa 5%ige HCl

Durchführung: Alle Versuche sind im Abzug durchzuführen! Im Schälchen einer Tüpfelplatte werden folgende Stoffe mit je 1 Tr. 5 %iger HCl versetzt:

a) eine Spatel**spitze** LiCl (AS), **b)** eine Spatel**spitze** Mikrospatel NaCl , **c)** eine Spatel**spitze** KCl , **d)** eine Mischung aus je einer Spatel**spitze** LiCl , KCl und NaCl .

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird an der heißesten Stelle einer Brennerflamme ausgeglüht, bis die gelbe Flammenfärbung verblasst und anschließend in die Proben a) - c) getaucht (für jede Probe ein noch unbenutztes Stück Magnesiastäbchen verwenden!).

Zur Beobachtung der Flammenfärbung hält man die Spitze des Stäbchens in den Flammensaum nahe am Schornstein des Brenners, oder man hält das Schälchen der Tüpfelplatte so nahe als möglich an die Öffnung für die Luftzufuhr und taucht dann ein glühendes Magnesiastäbchen in die Probe. LiCl färbt die Flamme rubinrot, NaCl gelb. Die Flammenfärbung der Mischung aus LiCl und NaCl wird zusätzlich durch ein Kobaltglas betrachtet, dabei wird die rote Lithiumflamme sichtbar, die ohne Filter von der gelben Natriumflamme überdeckt ist.

(Fortsetzung folgt!)

LAC 03b: Flammprobe (Seite 2)

Durchführung Versuch 8 „Flammprobe“, Fortsetzung:

Die Spektrallinien der Proben a) - c) werden auch durch ein Hand-/Taschenspektroskop betrachtet, das mit Klammer und Muffe an einem Stativ befestigt ist. Der Abstand zwischen Flamme und Spektroskop muss mindestens 20 cm betragen. Lange Haare sind wegen Feuergefahr zurückzubinden! Zum Scharfstellen des Spektroskops wird entweder das Sonnenspektrum (von einem weißen Stück Papier reflektiert) oder das Spektrum einer Leuchtstoffröhre betrachtet.

Durch Gegeneinanderbewegen der Metallröhren werden die feinen schwarzen Linien im Sonnenspektrum (*Fraunhofer*‘sche Linien im Absorptionsspektrum), bzw. die Emissionslinien (der Leuchtstoffröhre), auf maximale Schärfe eingestellt.

Alternative: Zur Vermeidung von Verunreinigungen durch Natrium (Leitungswasser, Magnesiastäbchen) kann die Probesubstanz auch auf einem kleinen Uhrglas in einigen Tropfen Salzsäure oder dest. Wasser gelöst werden. Das Uhrglas wird dann seitlich in den Schlitz der Luftregulierung gesteckt, so dass es dort hält. Man taucht dann das glühende Magnesiastäbchen in die Probelösung. Diese verdampft dann beim Auftauchen, so dass der Brenner den Dampf mit der Luft durch die Luftzufuhr aufsaugt – der Dampf wird so mit in die Brennerflamme gerissen und färbt diese.

Anmerkung: Magnesiastäbchen wurden früher tatsächlich aus Magnesia, MgO, hergestellt. Unter Beibehaltung der alten Handelsbezeichnung bestehen diese Produkte heute jedoch aus hochgeglühten Aluminiumsilikaten. Aufbewahrung von Magnesiastäbchen und -rinnen im gr. Reagenzglas (mit Gummistopfen verschließen!).

Schritt 2) Nachweis von Erdalkali-Ionen über eine Spektralanalyse von CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2

Chemikalien: CaCl_2 , BaCl_2 , LiCl , 5 %ige HCl, ggf. auch SrCl_2 zum Vergleich

Durchführung: Alle Versuche sind im Abzug durchzuführen! Im Schälchen einer Tüpfelplatte wird jeweils

a) eine Spatelspitze CaCl_2 (AS),

b) eine Spatelspitze BaCl_2 ,

c) ggf. eine Spatelspitze SrCl_2 mit Tr. 5 %iger HCl versetzt.

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird an der heißesten Stelle einer Bunsenbrennerflamme ausgeglüht, bis die gelbe Flammenfärbung verblasst, und anschließend in die jeweilige Probe getaucht. Zur Beobachtung der Flammenfärbung hält man die Spitze des Stäbchens in den Flammensaum nahe am Schornstein des Brenners. CaCl_2 färbt die Flamme ziegelrot, BaCl_2 kurzfristig grün und SrCl_2 intensiv rot.

d) Vergleichen Sie die Spektrallinien im Handspektroskop, ins Besondere von Ca_2 und LiCl !

Entsorgung: Vom benutzten Ende des Magnesiastäbchens werden ca. 3 cm abgebrochen und zum Hausmüll gegeben. Das andere Stück des Stäbchens kann wiederverwendet werden. Rest in den Ausguss. Der Brenner ist nach dem Versuch mit Leitungswasser zu spülen! Keine Salzsäure verwenden – diese führt zum Rosten des Brenners!

Raum für eigene Beobachtungen / Notizen:

LAC 03c: Salzperlen**V09: Die Salzperle, analytische Vorprobe auf färbende Kationen**

Geräte und Stoffe: Bunsenbrenner, Magnesia-Stäbchen, verschiedene Salze und verdünnte Salzsäure (s.u.), Tüpfelpalette, ggf. Magnesiumrinne

Die „Boraxperle“ / Phosphorsalz-Perle (als Vorprobe bzw. Nachweis z. B. von Co^{2+})

Chemikalien: Borax (Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (Xn), Phosphorsalz (Natriumammoniumhydrogenphosphat, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$), Eisen(III)-oxid oder -chlorid, Chrom(III)-oxid (Xn), Kupfer(II)-oxid oder -sulfat (Xn), Kobaltoxid (Xn) oder -nitrat/-sulfat (Xn), Mangan(IV)-oxid (Xn, O), Nickel(II)-oxid (Xn) oder -carbonat (Xn), evtl. Kaliumnitrat KNO_3 (O), zusätzlich destilliertes oder entmineralisiertes Wasser (dest. H_2O / entmin. H_2O).

Achtung: GERINGE Mengen Schwermetallsalze einsetzen! Oft genügen einzelne Körnchen!

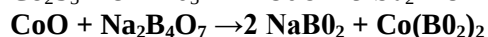
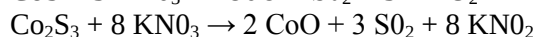
Durchführung: Auf eine Tüpfelpalette werden jeweils einige Körnchen der zu untersuchenden Salze gegeben, zusätzlich mehrere Spatel der beiden weißen Salze Borax und Phosphorsalz. Dann wird auf eine Magnesiumrinne eine Spatelspitze $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und – nur bei Verwendung von Sulfiden – ggf. eine Spatelspitze KNO_3 gegeben. Das zu untersuchende Schwermetallsalz (z. B. das Kobaltsalz) wird in 0,5 ml dest. oder entmin. Wasser aufgeschlämmt. 5 Tropfen der Suspension werden mit einer Tropfpipette auf die $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - KNO_3 -Mischung gebracht. Nach Trocknung in der Spitze der Brennerflamme werden nochmals 5 Tr. der Suspension aufgebracht, und nach abermaligem Trocknen wird die Mischung an der heißesten Stelle der Brennerflamme geschmolzen (Mischung bläht sich dabei unter Wasserabgabe auf). Die erkaltete Schmelze ist durch $\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ blau gefärbt.

Hinweis: Es kann zusätzlich von oder statt Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ auch Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ eingesetzt werden, dann jedoch ohne Zusatz von KNO_3 . Neben den Kobaltsalzen können auch andere Schwermetallkationen die Salzperle bunt färben: Mn^{2+} (Oxidationszone, rosa, vgl. Abb. S. 26), Cu^{2+} (Oxidationszone, türkisblau), Cr^{3+} (grün), Ni^{2+} (gelbgrün), Fe^{2+} und Fe^{3+} (gelbbraun) – allerdings nur, wenn keine anderen Schwermetallionen vorhanden sind (ansonsten Störung durch Bildung von schwarzbraunen Mischfarben). Die Farben weisen dann bei Verwendung einer unbekannten Analysesubstanz (der AS) schon vor Auftrennung in Kationengruppen auf bestimmte Kationen hin („Vorprobe“).

Entsorgung: Das benutzte Ende der Magnesiumrinne wird abgebrochen und in den Abfallbehälter Schwermetalle gegeben, ebenso die restlichen Schwermetallsalze.

Weitere Hinweise (Hilfestellung zur Auswertung):

Kobalt-Ionen z. B. bilden beim Schmelzen von Kobaltsulfid CoS mit Natriumtetraborat und Kaliumnitrat blaues Cobalt(II)-metaborat:



Zone	Oxidationszone (außen)				Reduktionszone (innen)			
Salz→	Phosphorsalz		Borax		Phosphorsalz		Borax	
Ion↓	Heiß	Kalt	Heiß	Kalt	Heiß	Kalt	Heiß	Kalt
Cr	dunkelgelb	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün
Mn	violett	violett	violett	violett	farblos	farblos	farblos	farblos
Fe	gelbrot	gelb	gelbrot	gelbrot	grünlich	grünlich	orange	grün
Co	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau
Ni	rotbraun	gelb	rotbraun	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	grün	blaugrün	farblos	lackrot	grünlich	lackrot

Kapitel 4: Alkalimetalle und Halogene

AB 04a: Die erste Hauptgruppe im Periodensystem

Die Elemente der 1. Hauptgruppe sind sehr reaktionsfreudige Metalle. Alle Metalle leiten Strom und Wärme, glänzen und sind verformbar. Alkalimetalle sind zudem brennbar, reagieren mit Wasser zu Laugen und Wasserstoffgas und mit Säuren zu Salzen und Wasser. Alkalimetall-Salze färben die Flamme. Alkalimetalle weisen recht niedrige Schmelzpunkte auf und eine Dichte von unter 1 g/cm³.

Als Alkalimetalle werden die chemischen Elemente Lithium Li, Natrium Na, Kalium K, Rubidium Rb, Caesium Cs und Francium Fr aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems bezeichnet (von dem arabischen Wort القلية / al-qalya für „Pottasche“, aus der man das Alkalimetall Kalium herstellen kann. Kalium heißt auf Englisch daher „Potassium“).

Alkalimetall	Atommasse (u)	Schmelzpunkt (K)	Siedepunkt (K)	Dichte (g/cm ³)	Elektronegativität* (Pauling)
Lithium	6,941	453	1615	0,534	0,98
Natrium	22,990	370	1156	0,968	0,93
Kalium	39,098	336	1032	0,89	0,82
Rubidium	85,468	312	961	1,532	0,82
Cäsium	132,905	301	944	1,93	0,79
Francium	(223)	295	950	1,87	0,70

*(Elektronegativität EN ist die Kraft, mit der ein Atom in einer Bindung das bindende Elektronenpaar zu sich herüberziehen kann. Sie ist bei den Alkalimetallen extrem niedrig. Am größten ist die EN bei Fluor: EN = 4,0)

Eigenschaften:

Physikalisch: Alkalimetalle sind metallisch glänzende, silbrig-weiße (Ausnahme: Caesium hat bei geringster Verunreinigung einen Goldton), weiche Leichtmetalle. Sie sind mit dem Messer schneidbar. Alkalimetalle haben eine geringe Dichte.

Chemisch: Alkalimetalle reagieren mit vielen Stoffen, so beispielsweise mit Wasser, Luft oder Halogenen teilweise äußerst heftig unter starker Wärmeentwicklung. Insbesondere die schwereren Alkalimetalle können sich an der Luft selbst entzünden und sogar Peroxide bilden. Daher werden sie unter Schutzflüssigkeiten, wie Paraffin oder Petroleum (Lithium, Natrium und Kalium), bzw. unter Luftabschluss in Ampullen (Rubidium und Caesium) aufbewahrt. Alkalimetalle reagieren mit Sauerstoff zu festen, weißen Oxiden. Diese reagieren mit Wasser weiter zu ätzenden Laugen (Hydroxide, in Wasser gelöst). Hydroxide entstehen auch, wenn Alkalimetalle direkt mit Wasser reagieren, dann jedoch unter Gasbildung:

Alkalimetall + Sauerstoff → Alkalimetalloxid,	Beispiel:	$4 \text{ Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Li}_2\text{O}$
Alkalimetalloxid + Wasser → Alkalimetallhydroxid		$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ LiOH}$
Alkalimetall + Wasser → Alkalimetallhydroxid + Wasserstoff		$\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ LiOH} + \text{H}_2\uparrow$

Vom Lithium zum Caesium steigt die Reaktivität stark an; ab dem Kalium erfolgt Selbstentzündung. Die Alkalimetallhydroxide sind farblose Feststoffe, die sich in Wasser unter starker Erwärmung leicht lösen und dabei stark basisch reagieren. Die Hydroxide und ihre Lösungen wirken stark ätzend.

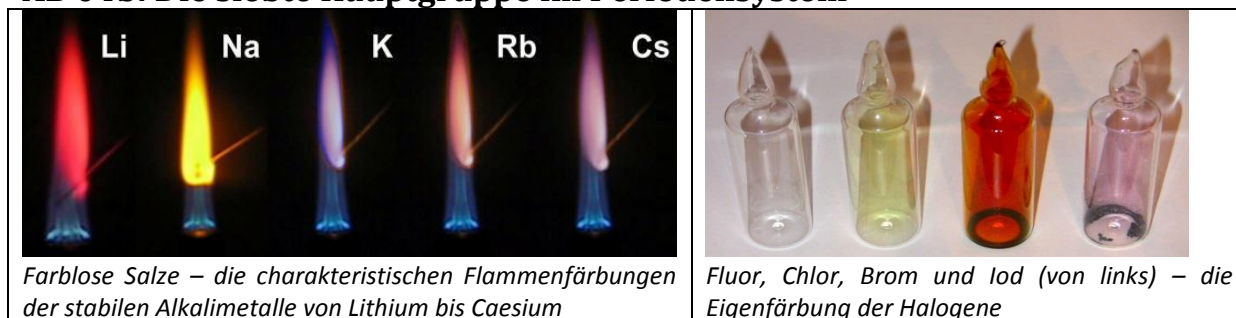
Mit Halogenen reagieren die Alkalimetalle zu den salzartigen Alkalimetallhalogeniden.

Die Reaktivität steigt vom Lithium zum Caesium und sinkt vom Fluor zum Iod. So reagiert Natrium mit Iod kaum und mit Brom sehr langsam, während die Reaktion von Kalium mit Brom und Iod explosionsartig erfolgt.

Alle Alkalimetall-Verbindungen zeigen charakteristische Flammenfärbungen, die zur Qualitativen Analyse verwendet werden können. Lithium färbt die Flamme Karminrot, Natrium gelb, Kalium violett, Rubidium rotviolett und Caesium blauviolett.

Fazit: Alkalimetalle sind silbrig glänzende, reaktive Metalle, deren Atome auf der äußeren Atomhülle in ihrer Valenzschale nur ein einzelnes Elektron besitzen (Obwohl Wasserstoff in den meisten Darstellungen des Periodensystems in der ersten Hauptgruppe steht und zum Teil ähnliche chemische Eigenschaften wie die Alkalimetalle aufweist, kann er nicht zu diesen gezählt werden, da er unter Standardbedingungen weder fest ist noch metallische Eigenschaften aufweist!).

AB 04b: Die siebte Hauptgruppe im Periodensystem



Die Elemente der 7. Hauptgruppe sind sehr reaktionsfreudige Nichtmetalle, ins Besondere das Fluorgas. Es kann auch ohne Zündvorgänge unter Feuererscheinung reagieren. Halogene sind farbig und reagieren mit Metallen zu Salzen (Namensherkunft „Salzbildner“) und mit Wasserstoff zu Halogenwasserstoffen (gasförmige Säuren).

Halogene sind sehr reaktionsfreudige Nichtmetalle, weil ihren Atomen in der äußeren Atomhülle nur noch ein einziges, achtes Valenzelektron fehlt (zur Vollbesetzung der Valenzschale, die im Hinblick auf den Energiezustand die Idealform darstellt und bei Edelgasatomen vorkommt: „Edelgasstruktur“, „Elektronenoktett“). Als Elemente verbinden sich die Halogenatome daher miteinander zu Molekülen: $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl-Cl}$ (auch: Cl_2). Gasförmige Halogene reizen stark die Schleimhäute und können über einen langen Zeitraum des Einatmens sogar tödlich wirken. Die Halogene sind von Iod zu Fluor zunehmend giftig. Sie töten Mikroorganismen und können so zur Desinfektion eingesetzt werden, Chlor im Trinkwasser, Iod in Wunden.

Halogen/Eigenschaft	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Farbe	blassgelb	grüngelb	rotbraun	schwarz(s)
Schmelzpunkt	-220 °C	-101 °C	-7 °C	+114 °C
Siedepunkt	-188 °C	-34 °C	+59 °C	+185 °C
Elektronegativität	4,0	3,2	3,0	2,7

Chemische Eigenschaften der Halogene:

- Halogene reagieren mit Metallen unter Bildung von Salzen, was ihnen ihren Namen einbrachte.
Beispiel: Bildung von Kochsalz (NaCl) nach: $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl}$
- Halogene reagieren exotherm mit Wasserstoff unter Bildung von Halogenwasserstoffen, die, in Wasser gelöst, mehr oder weniger starke Säuren sind. Die Heftigkeit der Reaktion nimmt von Fluor zu Iod ab.
Beispiel: Chlorknallgasreaktion $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$
- Die Wasserlöslichkeit der Halogene nimmt von Fluor zu Iod ab, wobei Fluor mit Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff und Sauerstoff reagiert: $2 \text{F}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HF} + \text{O}_2$
- Metall-Halogen-Verbindungen (Ionische Halogenverbindungen wie z. B. die Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide) sind salzartige Stoffe. Dementsprechend haben sie hohe Schmelzpunkte, sind spröde und elektrische Nichtleiter außer in Schmelze und Lösung. Die meisten Halogenide sind wasserlöslich (wie z. B. Kochsalz, Natriumchlorid); wasserunlöslich sind Blei-, Quecksilber- und Silberhalogenide (vgl. Salzsäuregruppe) sowie Kupfer(I)-halogenide. Viele Halogenide kommen in der Natur in Form von Mineralien vor.
- Jeder Halogenwasserstoff kann durch direkten Kontakt von Wasser mit dem entsprechenden Halogen hergestellt werden: $\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightarrow 2 \text{H-X}$. Alle Halogenwasserstoffe sind sehr gut wasserlöslich. Die Lösungen heißen: Flusssäure HF, Salzsäure HCl, Bromwasserstoff- und Iodwasserstoffsäure HBr, HI.
- Da Chlor ein größeres Bestreben hat, Elektronen aufzunehmen, als Brom und Iod, werden Halogenide im Labor dadurch nachgewiesen, dass man Bromid- oder Iodidlösungen (z. B. Magnesiumbromid und –iodid) mit Chlorwasser und Hexan schüttelt. Dabei entsteht Chlorid (also ein neues Salz) und Brom oder Iod, denn Chlorwasser (die Lösung von Chlor in Wasser) reagiert mit Bromid- bzw. Iodidlösungen unter Ladungsaustausch (Elektronenaustausch, Redoxreaktion):
 $\text{Cl}_2 + 2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$ und $\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Cl}^-$. Brom und Iod lösen sich in Hexan viel besser als in Wasser. Im Hexan nehmen sie eine braunorange Farbe an (Brom) bzw. rosaviolett (Iod).

LAC 04a: Alkalimetalle und ihre Verbindungen im Labor

V10: Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Lithium (inkl. Flammfärbung)

Geräte:	☒ Reagenzgläser ☒ kleines Becherglas	☒ UIP ☒ Bunsenbrenner
	☒ Labormesser ☒ Pinzette	☒ Filter- und Wischpapier ☒ Pipette
	☒ Magnesiastäbchen ☒ Glasstab	☒ Verbrennungslöffel, langstielig
	☒ Stativ mit Muffe und Klemme	☒ Kobaltglas
Stoffe:	☒ Lithium ☒ Wasser	☒ ethanolische Phenolphthaleinlösung
	☒ Kupfer-II-sulfatlösung, $c \approx 0,2 \text{ mol/L}$	☒ Lithiumchlorid oder Lithiumhydroxid

VORSICHT im Umgang mit Alkalimetallen! Schneiden Sie sich nicht! Alkalimetalle dürfen keinesfalls auf die Haut oder gar in das Auge kommen: Erblindungsgefahr durch Verätzung! Stets Schutzbrille und Handschuhe verwenden! Niemals mit Halogenen oder Halogenkohlenwasserstoffen zusammengeben und niemals erhitzen, es sei denn, man verwendet ein höchstens sonnenblumenkerngroßes Stück Lithium, hat zwischen sich und dem Alkalimetall eine Abzugsscheibe als Schutz und einen metallischen Verbrennungslöffel mit langem Stiel.

Durchführung:

1. Schneiden Sie mit Pinzette und Labormesser ein höchstens sonnenblumenkerngroßes Stück Lithium ab, trocknen Sie es mit dem Filterpapier ab.
2. Werfen Sie es in ein kleines, hinter der Glasscheibe des Abzuges stehendes Becherglas auf etwa 10 ml Wasser und beobachten Sie.
3. Verteilen Sie nach der Reaktion je eine Probe der verbliebenen Lösung auf 3 Reagenzgläser
4. In das **1.** Reagenzglas geben Sie 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung.
5. Aus dem **2.** Reagenzglas nehmen Sie mit einem Glasstab 1 Tropfen Flüssigkeit und geben ihn auf ein Stück Universal-Indikatorpapier (**UIP**), um zu testen, ob die Lösung sauer reagiert (das heißt: wie eine Säure, Rotfärbung), wie eine Lauge (Blaufärbung bei basischer Reaktion) oder neutral (das UIP bleibt orange).
6. In das **3.** Reagenzglas geben Sie einige mL Kupfersulfatlösung.
7. **Flammprobe:** Halten Sie ein angefeuchtetes Magnesiastäbchen in ein Lithiumsalz und sodann, mit anhaftendem Salzkristall, in die nichtleuchtende Brennerflamme.
8. Wiederholen Sie diesen Arbeitsschritt mit der in Arbeitsschritt 2 entstandenen, wässrigen Lösung und vergleichen Sie. Betrachten Sie die Flamme jeweils mit und ohne Kobaltglas und mit dem Handspektroskop (Spektrallinien aufzeichnen und vergleichen!).

V11: Untersuchung der Eigenschaften von Natrium (und ggf. Kalium, inkl. Flammfärbung)

Geräte:	☒ Reagenz- und Bechergläser	☒ Kobaltglas	☒ Pinzette und Labormesser	☒ Papier
Stoffe:	☒ Natrium ☒ ggf. Kalium	☒ Wasser	☒ ethanolische Phenolphthaleinlösung	
	☒ Kupfer-II-sulfatlösung	☒ Natriumchlorid	☒ Kaliumchlorid	

Durchführung:

1. Schneiden Sie mit Pinzette und Labormesser ein höchstens sonnenblumenkerngroßes Stück Natrium ab, trocknen Sie es mit dem Filterpapier ab und betrachten Sie vorsichtig die Schnittfläche
2. Werfen Sie es in ein kleines, hinter der Abzugsscheibe stehendes Becherglas auf etwa 10 ml Wasser. Kontrollieren Sie nach Reaktionsende den pH-Wert der Lösung mit Ihrem UIP oder mit Phenolphthaleinlösung und geben Sie anschließend einige mL Kupfersulfatlösung hinzu.
3. Untersuchen Sie die entstandene Lösung auch spektroskopisch (wie in Vers. 10, Schritte 4-8).

Abzug, Schutzscheibe, Schutzbrille! **VORSICHT:** Sie hantieren hier mit Gefahrstoffen, die explosionsfähige Gas-Luft-Gemische erzeugen können. Brennende Alkalimetalle lassen sich nur mit Sand löschen. Führen Sie diesen Versuch daher niemals allein (unbeaufsichtigt) durch und niemals mit anderen als den angegebenen Mengen. Die Heftigkeit der Reaktion führt ggf. zum Schmelzen des Natrium-Metall, das auf der Wasseroberfläche hin- und herschwimmt! Es kann gegen Ende der Reaktion oder bei Behinderung der Bewegung zerplatzen! Beim Einsatz von Kalium (nur im Lehrversuch!) bildet sich die Stichflamme!

LAC 04b: Halogene und Halogenide im Labor (Teil 1: Cl₂ / Br₂)**V12: Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Chlor und Brom**

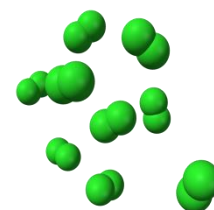
Geräte:	☒ Reagenzgläser	☒ Becherglas	☒ Pinzette	☒ Pipette	☒ Papier
	☒ Bunsenbrenner	☒ UIP	☒ Gummistopfen		
	☒ Abdampfschale	☒ großer Standzylinder mit Uhrglas oder Petrischale abgedeckt			
Stoffe:	☒ Frisch hergestelltes Chlor bzw. Chlorwasser und Bromdampf (im Standzylinder, mit Petrischale abgedeckt) bzw. Bromwasser (beides ggf. von der Lehrkraft hergestellt)				
	☒ mit Phenolphthaleinlösung eingefärbte, stark verdünnte Natronlauge oder Lithiumhydroxid-Lösung (ggf. aus Versuch von LAC 04a)				
	☒ n-Hexan (oder ersatzweise Petrolether oder Waschbenzin)			☒ Tinte	
	☒ 2-3 cm Magnesiumband (Blankgerieben)			☒ Kaliumiodidlösung	

VORSICHT im Umgang mit Halogenen!

Abzug, Schutzscheibe, Schutzbrille! **VORSICHT:** Sie hantieren hier mit ätzenden und reizenden Giftgasen. Im Anfangsunterricht wird die Herstellung von Chlorgas (aus Kaliumpermanganat und Salzsäure) und Bromwasser (aus Brom und Wasser) wegen der Unfall- und Vergiftungsgefahr unter einem Abzug von der Lehrkraft vorgeführt oder nur unter Aufsicht und nach Anweisung der Lehrkraft durchgeführt. Überschüssiges Halogen, Chlorwasser oder Bromwasser leite man zur Entgiftung in Natriumthiosulfatlösung.

Durchführung:

1. Riechen Sie vorsichtig am Chlorwasser (nur durch Zufächeln mit der Hand, niemals direkt mit der Nase!) und geben Sie im Reagenzglas auf einige mL Chlorwasser einige Tropfen Wasser, welches zuvor mit Tinte oder Phenolphthalein und Lauge gefärbt wurde.
2. a) Untersuchen Sie das Chlorwasser mit Ihrem Indikatorpapier UIP (20 min stehen lassen!).
b) Geben Sie in ein zweites Reagenzglas sodann etwa 1 mL Kaliumjodidlösung und einige Tropfen Hexan, verschließen und schütteln Sie es.
3. Lassen Sie ein mit Lauge blaugefärbtes Stück UIP in dem mit Bromdampf gefüllten Standzylinder einige Minuten lang stehen (vgl. Schritt 2a).
4. Bromwasserherstellung: Geben Sie anschließend in den Zylinder Wasser, verschließen Sie ihn und schütteln Sie den Dampf mit Wasser. Teilen Sie das entstandene Bromwasser auf zwei Reagenzgläser auf.
5. Untersuchen Sie das Bromwasser im 1. Reagenzglas ebenso wie das Chlorwasser in Arbeitsschritt 2b.
6. Geben Sie in einem weiteren Reagenzglas ein max. 1 cm langes Stückchen Magnesiumband (blankgerieben) in mindestens 10 mL Bromwasser (Das hier benutzte Bromwasser sollte anfangs schwach gelblich sein).
7. Filtrieren Sie eventuelle Reste von Magnesium ab und verdampfen Sie das Filtrat unter dem Abzug.



Chlorgas-Moleküle



Brom im Reagenzglas (beide Abb. Gemeinfrei)

Auswertung: Notieren und vergleichen Sie tabellarisch die festgestellten Stoffeigenschaften der Halogene: Löslichkeit, Farbkraft oder Bleichwirkung und Reaktivität (Reaktionsfreudigkeit) gegenüber anderen Stoffen (z. B. gegenüber Magnesium und Kaliumiodid, möglichst mit eventuellen Reaktionsprodukten und Nachweismöglichkeiten).

Tabellen-Beispiel:

	Löslichkeit	Farbkraft	Bleichwirkung	Reaktivität
Chlor				
Brom				
Iod				

LAC 04c: Halogene und Halogenide im Labor (Teil 2: Iod und Iodide)

V13: Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Iod und Iodiden

Geräte:	☒ Bunsenbrenner	☒ Reagenzglas	☒ Gummistopfen	☒ Reagenzglasklammer
	☒ Becherglas	☒ Pipette	☒ Scheidetrichter	☒ Gummistopfen
Stoffe:	☒ Iod	☒ Wasser	☒ n-Hexan	☒ Magnesiumpulver
	☒ Chlor- und Bromwasser (ggf. aus Versuch 12)			☒ Kaliumiodidlösung
	☒ Blei-II-nitratlösung (oder Blei-II-azetatlösung, $c < 0,1 \text{ mol/L}$)			☒ Blei

Durchführung:

1. Ein winziger Iodkristall wird unter dem Abzug im Reagenzglas kurz erhitzt. Versuchen Sie, die Dämpfe in ein kleines Becherglas mit ca. 10 mL Wasser zu gießen.
2. Extraktion von Iod mit n-Hexan: Geben Sie in das erkaltete Reagenzglas mit dem Iodrest etwas Wasser, verschließen Sie es und schütteln Sie kräftig, bis dass das Wasser eine gelblich-braune Farbe annimmt. Geben Sie einige Tropfen Hexan hinzu und schütteln Sie erneut!
3. Erhitzen Sie in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Magnesiumpulver zusammen mit einem Körnchen Iod unter dem Abzug zunächst leicht, nach Entstehen des Ioddampfes kräftiger und lösen Sie das Reaktionsprodukt (weiße Salzkruste) nach dem Erkalten in Wasser.
4. Trennen Sie den nicht umgesetzten Iodrest durch Schütteln mit einigen Tropfen Hexan ab (Extraktion).
5. Trennen Sie die wässrige Lösung mit Pipette (oder Scheidetrichter) vom iodhaltigen Hexan ab und entfärben Sie etwaige Iodreste durch Zugabe von Natriumthiosulfatlösung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
6. Iodidnachweis mit Chlorwasser und Hexan: Schütteln Sie sodann die wässrige Salzlösung mit etwas Chlor- oder Bromwasser und einem Tropfen Hexan (Vgl. Vers. 12, Schritt 2b).
7. Herstellung von Blei-II-iodid: Erhitzen Sie einige Körnchen Blei wie in Schritt Nr. 3 mit einem Iodkörnchen zusammen zunächst vorsichtig, schließlich kräftig. Versuchen Sie anschließend, das erkaltete Reaktionsprodukt in etwas Wasser zu lösen.
8. Geben Sie jeweils einige Tropfen Kaliumiodidlösung- und Blei-II-salzlösung in einem Reagenzglas zusammen, filtrieren Sie das entstandene Produkt und vergleichen Sie es mit dem aus Schritt Nr. 7.
9. Stellen Sie drei Reagenzgläser bereit. Geben Sie in das erste Reagenzglas etwa 0,5 mL NaCl-, HCl- oder KCl-Lösung, in das zweite 0,5 mL KBr- oder NaBr-Lösung, in das dritte 0,5 mL KI- oder NaI-Lösung. Geben Sie mit einer Tropfpipette nun in jedes der drei Reagenzgläser jeweils mehrere Tropfen Silbernitratlösung (AgNO_3 -Lösung).

Auswertung:

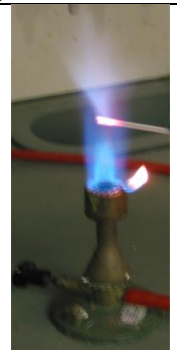
- a) Listen Sie die gemachten Beobachtungen stichwortartig oder tabellarisch auf
(Beispiel: grüne Dämpfe, steinhartes Metall, nach faulen Eiern riechende Lösung - und ähnlich).
- b) Erklären Sie ihre Beobachtungen zusammenfassend in einigen Sätzen. Geben Sie auch an, wie man die in einer unbekannten Lösung enthaltenen Iodide oder auch Bromide nachweisen könnte. Vergleichen Sie die Eigenschaften der drei Halogene Chlor, Brom und Iod miteinander: Was haben sie gemeinsam, und was unterscheidet sie?
(Beispiel: die violette Hexanlösung zeigte das Entstehen von Iod an, Chlor reagiert heftiger als Brom / Iod, weil ... - usw.).
- c) Erstellen Sie zu jeder chemischen Reaktion ein Reaktionsschema in Worten und Formeln
(Beispiel: $\text{Blei} + \text{Iod} \rightarrow \text{Blei-II-iodid}$,
 $\text{Natriumbromid} + \text{Chlor} \rightarrow \text{Natriumchlorid} + \text{Brom}$
- und ähnlich).

Üb 04a: Übung: Beobachtungen auswerten/erklären/deuten

Versuchsauswertung Alkalimetalle:

Nr.	Beobachtung	Auswertung, Erklärung (ggf. mit Reaktionsgleichung)
1	Das Lithium schwimmt auf Wasser,	weil ...
2	Es wird in Kontakt mit Wasser heiß,	weil ...
3	Das Metall löst sich im Wasser auf,	weil ...
4	Es entsteht ein Gas,	weil ...
5	Das Gas ist Wasserstoff,	weil ...
6	Die Lösung wird mit Phenolphthalein rosa,	weil ...
7	Das UIP wird blau,	weil ...
8	Mit CuSO_4 -Lösung entsteht ein hellblauer Niederschlag,	weil ...

und so weiter! (Führen Sie diese Tabelle in Ihrem Versuchsprotokoll fort! **Hinweis:** Ein Reaktionsschema allein ist keine Versuchsauswertung!) Flammfärbungen im Bild (Quelle: wikimedia commons, gemeinfrei):

					
Antimon	Arsen	Blei	Bor	Calcium	Kalium
					
Kupfer	Kupfersulfat	Lithium	Natrium	Strontium	

(Abb.: wikimedia commons, gemeinfrei)

Üb 04b: Übung zu Alkalimetallen und Halogenen

- Wie verläuft die chemische Reaktion zwischen Natrium Na und Brom Br₂?
(Was kann man beobachten und was passiert mit den Atomen während der Reaktion?)
- Erstellen Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen:
a) Chlorwasserstoffgas, b) Kaliumchlorid, c) Eisen-II-chlorid
- Benennen Sie kurz folgende Verbindungen: a) Cu₂S, b) NaOH, c) CO.
- Zählen Sie auf, welche Stoffeigenschaften alle Stoffe aus folgenden Stoffgruppen gemeinsam haben:
a) Salze, b) Halogene, c) Säuren
- Welche Eigenschaften hat der Stoff „Natrium“?
- Erklären Sie in einigen Sätzen den Unterschied zwischen Atombindung und Ionenbindung.
- a) Welcher der folgenden drei Stoffe weist eine polare Atombindung auf: KBr, Br₂ oder HBr?
b) Welche Eigenschaften müsste dieser Stoff dementsprechend aufweisen?
- Erstellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion von Kupfer(II)-oxid mit Wasserstoffgas und für die Zerlegung von Silber(I)-sulfid in die Elemente.
- Geben Sie an, wie man folgende Ionen nachweist:
a) Kaliumion in einem Gemisch aus NaCl und KI,
b) Iodidionen in einem Gemisch aus NaCl und KI.

Hilfsmittel: Das Periodensystem der Elemente (PSE):

PSE in Kurzform (Perioden 1-7 von oben nach unten, Hauptgruppen I-VIII von links nach rechts angeordnet, hier in Kurzform ohne die Nebengruppen I-VIII):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Alkalimetalle	Erdalkali- metalle	Erdmetalle	Kohlenstoff- Gruppe	Stickstoff- Gruppe	Chalkogene (Erzbildner)	Halogene (Salzbildner)	Edelgase
1,0 1 H							4,0 2 He
6,9 3 Li	9,0 4 Be	10,8 5 B	12,0 6 C	14,0 7 N	16,0 8 O	19,0 9 F	20,2 10 Ne
23,0 11 Na	24,3 12 Mg	27,0 13 Al	28,1 14 Si	31,0 15 P	32,1 16 S	35,5 17 Cl	39,9 18 Ar
39,1 19 K	40,1 20 Ca	69,7 31 Ga	72,6 32 Ge	74,9 33 As	79,0 34 Se	79,9 35 Br	83,8 36 Kr
85,5 37 Rb	87,6 38 Sr	114,8 49 In	118,7 50 Sn	121,8 51 Sb	127,6 52 Te	126,9 53 I	131,3 54 Xe
132,9 55 Cs	137,3 56 Ba	204,4 81 Tl	207,2 82 Pb	209,0 83 Bi	210,0 84 Po*	210,0 85 At*	222,0 86 Rn*
223,0 87 Fr*	226 88 Ra*	(weitere radioaktive Elemente, instabil)					

An der hier mit ↑ Strich markierten Stelle stehen die Nebengruppen-Elemente (40 Elemente):

III	IV	V	VI	VII	VIIIa	VIIIb	VIIIc	I	II
44,9 21 Sc	47,9 22 Ti	50,9 23 V	52,0 24 Cr	54,9 25 Mn	55,8 26 Fe	58,9 27 Co	58,7 28 Ni	63,5 29 Cu	65,4 30 Zn
88,9 39 Y	91 40 Zr	93 41 Nb	96 42 Mo	97 43 Tc*	101 44 Ru	103 45 Rh	106,4 46 Pd	108 47 Ag	112 48 Cd
139 57 La	178 72 Hf	181 73 Ta	184 74 W	186 75 Re	190 76 Os	192 77 Ir	195 78 Pt	197 79 Au	201 80 Hg
227 89 Ac*	261 104 Rf*	262 105 Db*	263 106 Sg*	262 107 Bh*	265 108 Hs*	266 109 Mt*	270 110 Uun*	272 111 Uuu*	277 112 Uub*

(Hier ↑ stehen weitere Elemente)

Üb 04b: Übung zu Reaktionsgleichungen

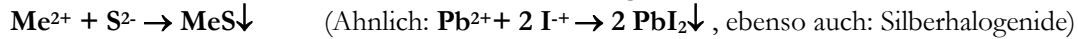
Erstellen Sie zu den bisherigen Laborversuchen Reaktionsgleichungen in Formelschreibweise:

Versuch Nr.	Ausgangsstoffe	Reaktionsgleichung
1	Schwefel, Luftsauerstoff	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow$
2	Kupfer, Schwefel	$\text{Cu} + \quad \rightarrow$
3	Kupfer(II)-sulfid, Kupfer(II)-sulfat, Wasser	Keine Reaktion, nur zwei Stofftrennverfahren!
4	Kupfer(II)-azetat	(Mehrere Reaktionen, Stoffzerlegung)
5	Magnesium, Luft	$\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow$
6	a) Magnesium, Wasser, b) Magnesiumoxid, Wasser	a) $\text{Mg} + \dots$ b) $\text{MgO} + \dots$
7	a) Magnesium, Salzsäure, b) Magnesiumoxid, Salzsäure	
8	Natriumchlorid u.a.	Keine Reaktion, nur ein Nachweisverfahren (Flammprobe)
9	Natriumtetraborat, Kobalt(II)-sulfat (u.a.)	z.B.: $\text{CoO} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2 \text{NaBO}_2 + \text{Co}(\text{BO}_2)_2$
10 (2)	Lithium, Wasser	
10 (3)	Lithiumhydroxid, Kupfer(II)-sulfatlösung	
11 (2)	Natrium, Wasser	
11 (3)	Natriumhydroxid, Kupfer(II)-sulfatlösung	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow$
12 (2)	Chlor, Iodidanion (Iodidlösung)	$\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow$
12 (4)	Brom, Iodidlösung	
12 (6)	Brom, Magnesium	
13 (3)	Magnesium, Iod	
13 (6)	Chlor, Iodidlösung	
13 (7)	Blei, Iod	
13 (8)	Bleikation (-salzlösung), Iodidlösung	$\text{Pb}^{2+} + \dots$
13 (9)	a) Chloridanion, Silberkation; b) Bromidanion, Silberkation; c) Iodidanion, Silberkation	a) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$ b) c)

Kapitel 5: Fällungsreaktionen (Ausfällen und Abfiltrieren)

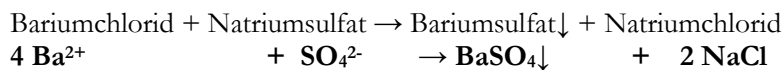
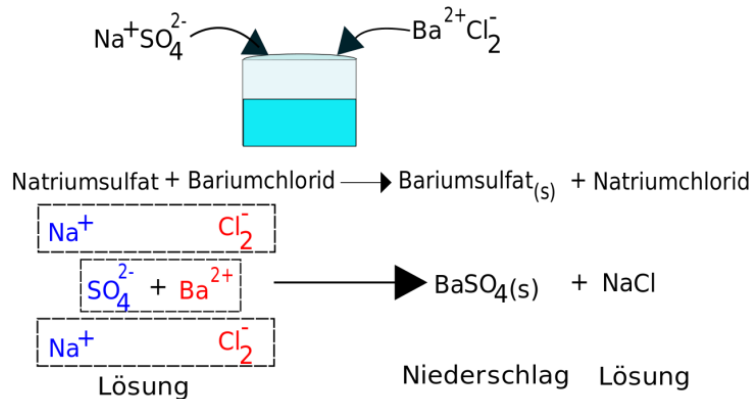
AB 05a: Fällungsreaktionen (Löslichkeitsgrenzen und Niederschlagsfiltration)

Salzlösungen enthalten Kationen und Anionen. Schwermetallkationen Me^{2+} (wie z. B. Fe^{2+} und Cu^{2+}) reagieren mit Sulfid-Anionen S^{2-} zu unlöslichen Niederschlägen, den Schwermetallsulfiden:



Auch viele Schwermetall-Hydroxide, -Carbonate und -Phosphate sind farbig und unlöslich.

Bariumsalzlösungen wie z. B. Bariumchlorid bilden durch Dissoziation Ba^{2+} -Kationen. Diese reagieren mit sulfathaltigen Lösungen z.B. von Natriumsulfat Na_2SO_4 zu „Malerweiß“, dem unlöslichen Bariumsulfat:



Eigentlich reagieren nur die ausfallenden Ionen, denn die Natrium- und Chloridionen bleiben gelöst:



Solche Reaktionen nutzt man, um Kationen **abzutrennen** (ausfällen und abfiltrieren) oder **nachzuweisen**.

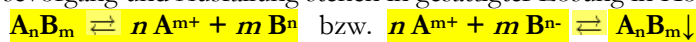
Fällungsreaktion: Metall-Kation A (gelöst) + Nichtmetall-Anion B (gelöst) $\rightarrow$ Niederschlag AB,
 in allg. Symbolen auch: $n \text{A}^{m+} + m \text{B}^{n-} \rightleftharpoons \text{A}_n\text{B}_m \downarrow$

Grundbegriffe zu Dissoziation, Löslichkeit und Niederschlagsbildung:

Löslichkeit L : Maximal lösliche Stoffmenge in g Stoff pro 100 mL Lösung („gesättigte“ Lösung)

Massenkonzentration β = m/V : in g/L, **Stoffmengenkonzentration c** = n/V : in mol/L

Löslichkeitsgleichgewicht: Lösevorgang und Ausfällung stehen in gesättigter Lösung in Konkurrenz:



Löslichkeitsprodukt K_L : Produkt der Konzentrationen von Anion und Kation in gesättigter Lösung

$$K_L(\text{A}_n\text{B}_m) = c(\text{A}^{m+})^n \cdot c(\text{B}^{n-})^m \quad (\text{Angaben in mol}^x/\text{L}^x)$$

Dissoziationskonstante (K_D -Wert): Das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $c(\text{A}^{m+})^n \cdot c(\text{B}^{n-})^m$ zur Konzentration des nicht in Ionen dissoziierten Stoffes $c(\text{AB})$ ist ein gleichbleibender Wert:

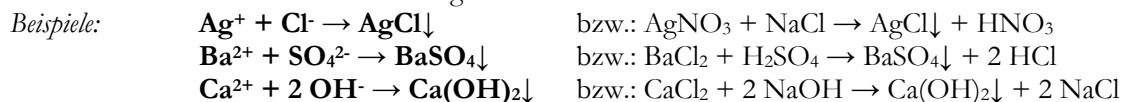
$$K_D = c(\text{A}) \cdot c(\text{B}) / c(\text{AB}),$$

als Rechenformel für Elektrolyte im Lösungsgleichgewicht vom Typ $\text{A}_n\text{B}_m \rightleftharpoons n \text{A}^{m+} + m \text{B}^{n-}$ auch:

$$K_D = \frac{c(\text{A}^{m+})^n \cdot c(\text{B}^{n-})^m}{c(\text{A}_n\text{B}_m)} \quad (\text{oft mit } c(\text{A}_n\text{B}_m) = 1).$$

AB 05b: Nutzung von Fällungsreaktionen als Nachweisreaktionen

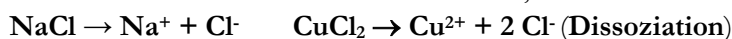
Ein wesentliches methodisches Ziel der chemischen Arbeitstechnik bei der anorganischqualitativen Analyse ist die Überführung eines einheitlichen (homogenen) Systems (der Lösung) in ein heterogenes System (Aufschlammung, Suspension). Dieses lässt sich dann filtrieren. Ein Feststoff, der sich beim Zusammengießen zweier klarer (durchsichtiger) Lösungen bildet, wird als **Niederschlag** bezeichnet und die Reaktion als **Fällungsreaktion**. Der Niederschlag (die „Ausfällung“) wird in der Reaktionsgleichung mit einem nach unten weisenden Pfeil gekennzeichnet.



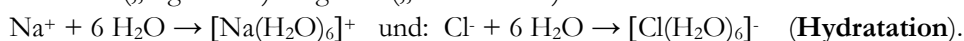
Solange der Niederschlag im gesamten Volumen der flüssigen Phase gleichmäßig verteilt ist, liegt eine **Suspension** vor. Die Abtrennung des Niederschlags von der Mutterlauge erfolgt im einfachsten Fall durch Absitzenlassen (**Sedimentieren**) und anschließendes Abgießen der überstehenden Lösung über die Kante des Gefäßes (**Dekantieren**). Alternativ wird man häufig das **Filtrieren** anwenden (V.04). Man erhält ein idealerweise klares **Filtrat** und einen festen **Filtrerrückstand**.

Der Filtrerrückstand wird von restlicher Lösung durch Waschen im Filter befreit. Hierzu gibt man ein neues, kleines Becherglas unter den Filter mit Filtrerrückstand. Dann wird aus einer Tropfpipette entmin. Wasser über den Filtrerrückstand geträufelt, bis dass das unten abtropfende Waschwasser farblos und rein ist („Filtrerrückstand waschen“).

Beim **Auflösen eines Salzes** lagern sich die Wassermoleküle mit ihren entgegengesetzt geladenen Enden an die Ionen und lösen diese aus dem Kristallverband, das Salz dissoziiert:



Die Ionen verteilen sich dabei in der gesamten Flüssigkeit. In der Lösung sind die Ionen von einer Hydrathülle umgeben (Symbol z.B. Na^+_{aq} oder $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ mit „aq“ für Hydrathülle, von lat. *aqua* = Wasser). Zudem entstehen dabei oft sogenannte „(Aqua-)Komplexe“, in denen das Zentralion häufig von 4 oder 6 Wassermolekülen („Liganden“) umgeben („koordiniert“) wird:



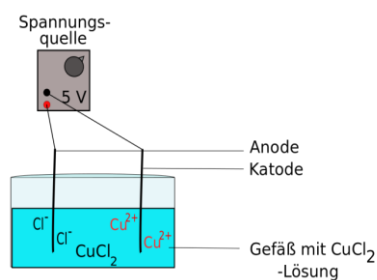
Diese **Komplexe** bestehen allgemein aus **Zentralteilchen** (Ionen oder elektrisch neutrale Atome) und **Liganden** (Ionen oder elektrisch neutrale Moleküle; die Bezeichnung Ligand leitet sich von lat. *ligare* = binden ab, vgl. „Liga“). Solche Komplexe entstehen unabhängig von der Ladungszahl der Anionen und Kationen.

Nicht alle Salze sind in Wasser gleich gut löslich. Für die **Wasserlöslichkeiten von Salzen**, die in diesem Praktikum Verwendung finden, gelten folgende **Faustregeln** (eine Regel mit kleinerer Nummer hat jeweils höhere Priorität):

1. Alle Li^+ -, Na^+ -, K^+ - und NH_4^+ -Salze sind gut löslich.
2. Alle Nitrate (NO_3^-) und Acetate (CH_3COO^-) sind gut löslich.
3. Ag^+ - und Pb^{2+} -Salze sind schwer löslich (außer: AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgCH_3COO , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).
4. Chloride (Cl^-), Bromide (Br^-) und Iodide (I^-) sind gut löslich (außer: mit Ag^+ und Pb^{2+}).
5. Carbonate (CO_3^{2-}), Phosphate (PO_4^{3-}), Sulfide (S^{2-}) und Hydroxide (OH^-) sind schwer löslich.
6. Sulfate (SO_4^{2-}) sind gut löslich (außer: CaSO_4 (Gips), SrSO_4 , BaSO_4 und PbSO_4).

Salze mit charakteristischen Farben können daher zum Erkennen (Identifizieren) bestimmter Ionen genutzt werden. Niederschläge von PbI_2 und CdS sind z.B. typisch gelb, MnS ist lachsfarben, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hellblau usw.

Kationen und **Anionen** können in Salzlösungen voneinander abgetrennt und entladen werden, wenn man diese einer Gleichspannung aussetzt, so dass elektrischer Strom fließt. Die Kationen wandern dann zum Minuspol (Katode) und werden dort entladen, die Anionen werden am Pluspol (der Anode) entladen (vgl. Abb. rechts). Eine Kupferchloridlösung wird so z.B. in Kupfer und Chlorgas zerlegt: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ (**Elektrolyse**, Umkehrreaktion zur Herstellung von CuCl_2 aus den Elementen: $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2$).



(Abb. gemeinfrei, aus wikimedia commons)

AB 05c: Analysieren über Nachweisreaktionen: Blind- und Kontrollproben

Blindprobe und Kontrollprobe

Um ein eindeutiges Analysenergebnis zu erhalten, muss grundsätzlich vor einem Nachweis die **Reinheit der Reagenzien** durch eine **Blindprobe**, nach einem negativen Nachweis die **Einhaltung der Reaktionsbedingungen** durch eine **Kontrollprobe** (Positivprobe) überprüft werden.

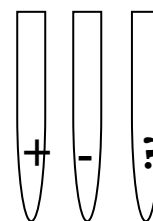
Chemisch analysieren heißt vergleichen! .

Bei einer **Blindprobe** werden die erforderlichen Reagenzien zusammengegeben, ohne die gesuchte Substanz bzw. das gesuchte Ion zuzufügen. Der Nachweis muss dabei **negativ** ausfallen.

Wenn eine Blindprobe (erwartungsgemäß) oder ein beliebiger Nachweis negativ verläuft, könnten Sie trotzdem bei der Versuchsdurchführung Fehler begangen haben (Lösungen organischer Reagenzien sind häufig nur begrenzte Zeit haltbar, falsche Substanz zugetropft, etc.). Um auch diese Fehler auszuschließen, wird bei allen negativen Nachweisen eine **Kontrollprobe** durchgeführt, d.h., die gesuchte Substanz wird absichtlich zugefügt. Der Nachweis muss dann positiv sein.

Beispiel: 1), „Blindprobe“ (auch: **Negativprobe**): Wenn man eine unbekannte Substanz auf Chloridionen überprüfen will, muss man sicher sein, dass man mit den Reagenzien keine Cl⁻-Ionen eingeschleppt hat, die dann ein falsches Ergebnis vortäuschen (Cl⁻-Ionen treten tatsächlich häufig als Verunreinigungen auf). Man gibt deshalb entmin. Wasser (das Sie benötigen, um die Analysesubstanz zu lösen) und Silbernitratlösung AgNO₃ zusammen. Nun darf kein weißer Niederschlag entstehen, andernfalls ist das destillierte oder entmineralisierte Wasser nicht in Ordnung, oder das Reaktionsgefäß wurde vorher nicht genügend gereinigt.

2), „Kontrollprobe“ (Positivprobe): In unserem Beispiel würde man einige Tropfen Salzsäure oder Kochsalzlösung zugeben, um den weißen Niederschlag von Silberchlorid zu beobachten.



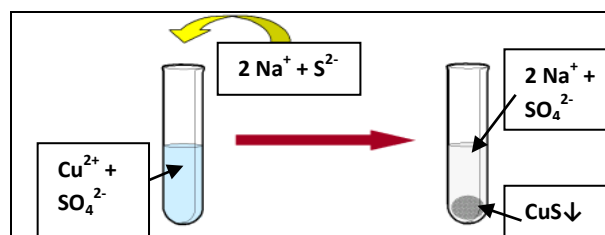
Analytische
Vergleiche bei
Nachweisreaktionen:
Positiv- und
Blindprobe neben der
unbekannten Probe
(Analysesubstanz,
abgekürzt: AS)

Ein weiteres Beispiel ist der Nachweis von Zink-Ionen. Zinksalzlösungen enthalten Zn²⁺-Kationen. Diese reagieren wie alle Schwermetall-Kationen mit Sulfid-Ionen S²⁻ zu Niederschlägen von Schwermetallsulfid: $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow$. Zinksulfid ist jedoch im Unterschied zu allen anderen Schwermetallsulfiden weiß – eine Schwermetall-Salzlösung, die mit Natriumsulfidlösung einen weißen Niederschlag ergibt, muss also Zn²⁺-Ionen enthalten haben (**Zn²⁺-Nachweis**).

Die Kontrollprobe mit ZnSO₄- und Na₂S-Lösung ergibt also einen weißen Niederschlag. Die Blindprobe mit K₂SO₄- und Na₂S-Lösung zeigt keine Reaktion (Negativprobe). Die Analysesubstanz AS reagiert ebenso – sie ist dann frei von Zn²⁺-Ionen – oder sie zeigt eine positive Reaktion (ZnS-Niederschlag, weiß).

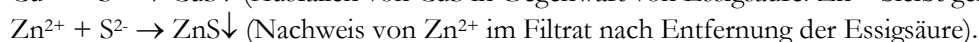
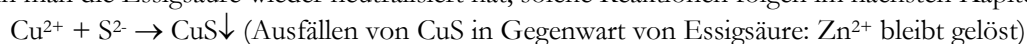
Eine Kupfersulfatlösung CuSO₄ zeigt diese Reaktion nicht. Eine **Vergleichsprobe** zeigt: Sie ist hellblau und bildet einen schwarzen Niederschlag von Kupfer(II)-sulfid: $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$.

Eine mit Kupfersulfat CuSO₄ verunreinigte Zinksulfatlösung ZnSO₄ bildet also ebenfalls einen schwarzen Niederschlag von CuS. Zusätzlich



entsteht zwar weißes ZnS, doch die Farbe wird vom CuS überdeckt – der Nachweis ist „gestört“.

Solche **Störungen von Nachweisreaktionen** durch anwesende Begleitstoffe müssen ausgeschlossen werden. Dazu werden störende Ionen mit Hilfe von **Fällungsreaktionen** abgetrennt – hier müsste also eine Möglichkeit gefunden werden, zunächst nur das CuS auszufällen und abzufiltrieren (**Entstörung**, hier: eine **Trennoperation TO** durch Sulfidzugabe unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure, die das Zn²⁺ in Lösung hält, so dass das schwerer lösliche CuS zuerst ausfällt). Dann kann dann im Filtrat der zuvor mit Kupfersulfat CuSO₄ verunreinigten Zinksulfatlösung das Zn²⁺ als weißes ZnS ausgefällt werden (wenn man die Essigsäure wieder neutralisiert hat, solche Reaktionen folgen im nächsten Kapitel):



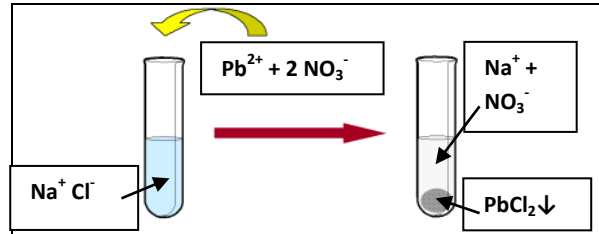
Üb 05a: Schriftliche Übung zu Fällungsreaktionen

Aufgaben:

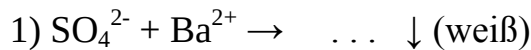
A) Erstellen Sie die Reaktionsgleichungen folgender Fällungs- und Nachweisreaktionen, recherchieren Sie die Farbe der Reaktionsprodukte und geben sie diese mit an:

- 1) Sulfat-Anionen reagieren mit Bariumsalzlösung Ba^{2+} ,
- 2) Schwermetallionen wie Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} reagieren mit Sulfidlösungen,
- 3) Schwermetallionen wie Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} reagieren mit OH^- - Ionen,
- 4) Kohlendioxid reagiert mit Wasser und mit Kalkwasser (das ist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung),
- 5) Eisen(III)-Kationen reagieren mit Hexacyanoferrat(II)-Anionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,

B) Erklären Sie folgende Begriffe in je 1 Satz: ungesättigte, gesättigte und übersättigte Lösung, Niederschlag, Ausfällung, Sedimentation, Filtration, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Dissoziation, Hydratation und Dissoziationskonstante **am Beispiel von Blei(II)-chlorid** (PbCl_2 ist in kaltem Wasser kaum löslich, in heißem Wasser gut).



Lösungen:



und:

3)

4)

5)

B) (siehe umseitig)

LAC 05a: Niederschläge ausfällen, abfiltrieren und vergleichen

V14: Löslichkeit von Calciumsalzen

Chemikalien: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaF_2 , 5 %ige HCl (verdünnte Salzsäure, H-/P-Sätze beachten!), Na_2SO_4 oder 5 %ige H_2SO_4 (verdünnte Schwefelsäure, H-/P-Sätze beachten!)

Durchführung: In je ein mi. Reagenzglas, das 3 cm hoch mit entmin. H_2O gefüllt ist, wird jeweils eine Spatelspitze oder ein Mikrospatel **a)** CaCl_2 , **b)** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und **c)** CaF_2 gegeben. Beobachten Sie, bei welchen Verbindungen nach dem Umschütteln eine klare Lösung (Lsg.) entsteht, und vergleichen Sie das Ergebnis mit der Voraussage durch die Faustregeln!

d) Die trübe Mischung von b) wird durch Zutropfen von 5 %iger HCl in eine klare Lsg. von CaCl_2 überführt: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

e) Zur einem Teil der so hergestellten Lösung wird aus einer Tropfpipette etwas Na_2SO_4 -Lösung gegeben. Der andere Teil wird in einem zweiten Reagenzglas mit etwas 5 %ige H_2SO_4 versetzt. Es fällt Kalziumsulfat aus („Gips“): $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4\downarrow$

Entsorgung: Lsg. von d) in den Abfallbehälter Säuren und Laugen, Rest in den Ausguss.

V15: Füllen und Sedimentieren von BaSO_4 – eine weitere Fällungsreaktion

Chemikalien: BaCl_2 -Lösung (Lsg.), 5 %ige H_2SO_4 (verdünnte Schwefelsäure, H-/P-Sätze beachten!)

Durchführung: In einem Reagenzglas wird eine Lsg. aus 1 ml 5 %iger H_2SO_4 in 1 ml entmin. H_2O mit 5 Tr. BaCl_2 -Lsg. versetzt, wobei weißes BaSO_4 ausfällt: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ (auch: $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2 \text{HCl}$). Lassen Sie das Reagenzglas nach dem Umschütteln längere Zeit stehen und stellen Sie die Zeit fest (in min), die der Niederschlag zum vollständigen Absitzen benötigt!

Protokoll: Zeitdauer bis zum vollständigen Absitzen des Niederschlags.

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen.

V16: Ausfällung von Chloridionen als AgCl (ein Cl^- -Nachweis)

Chemikalien: 5 %ige HNO_3 (verdünnte Salpetersäure, H-/P-Sätze beachten!), AgNO_3 - Lsg., NaCl -Lsg., 5 %iges NH_4OH (Ammoniakwasser)

Durchführung: **a)** In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. NaCl -Lsg. (als Analysensubstanz/AS-Lsg., Probe) mit 5 Tr. AgNO_3 -Lsg. versetzt. Es fällt weißes AgCl aus: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$.

b) Bei Zugabe von 5 Tr. 5 %iger HNO_3 (pH <6) löst sich der AgCl -Nd. nicht auf. Bei Zugabe von 5 %iger NH_3 löst sich der AgCl -Nd. jedoch auf, sobald der pH-Wert über 8 steigt.

Entsorgung: Abfallbehälter Silber.

Eine Vergleichsprobe mit Na_2CO_3 -Lsg. zeigt, dass CO_3^{2-} -Ionen den Cl^- -Nachweis stören, indem sie ebenfalls einen weißen Niederschlag erzeugen und so Cl^- -Ionen vortäuschen können:

$2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$. Der weiße Ag_2CO_3 -Nd. ist jedoch in Säure löslich:

V17: Fällung von Ag_2CO_3

Chemikalien: Na_2CO_3 -Lsg., AgNO_3 - Lsg., 5 %ige HNO_3

Durchführung: In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. Na_2CO_3 -Lsg. mit 5 Tr. AgNO_3 - Lsg. versetzt. Es fällt weißes Ag_2CO_3 aus. Bei Zugabe von 5 Tr. 5 %iger HNO_3 löst sich der Ag_2CO_3 -Nd. auf.

Entsorgung: Abfallbehälter Silber.

V18: Fällung von SO_4^{2-} als BaSO_4 (zum Sulfat-Nachweis)

Chemikalien: Na_2SO_4 -Lsg., BaCl_2 - Lsg., 5 %ige HNO_3

Durchführung: In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. Na_2SO_4 -Lsg. (AS-Lsg.) mit 5 Tr. BaCl_2 - Lsg. versetzt. Es fällt weißes BaSO_4 aus: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$.

Bei Zugabe von 5 Tr. 5 %iger HNO_3 löst sich der BaSO_4 -Nd. nicht auf (eine Möglichkeit der Unterscheidung von BaCO_3 , welches sich in Säuren auflöst; vgl. V.17).

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen.

LAC 05b: Fällungsreaktionen vergleichen (Reihenversuche)

Hinweis: Bei diesen Versuchen sollen gemeinsamen und unterschiedlichen Eigenschaften einiger Stoffgruppen von ionischen Verbindungen entdeckt und vergleichend untersucht werden. Die möglichst effektive **Durchführung** der Versuche ist, wie im Arbeitsalltag im Labor auch, im Voraus zu **planen**. Erforderliche Geräte und Stoffe werden deshalb eingangs hier nicht mehr jeweils gesondert aufgelistet, wie in den bisherigen Versuchsvorschriften für den Anfangsunterricht im Labor, sondern nur Arbeitsanweisungen zur Durchführung.

ACHTUNG! Tropfpipette vor Entnahme von Reagenzien in einem mit Wassergefüllten Becherglas immer ausspülen; Reagenzien nicht verunreinigen, alle Pipetten und Reagenzgläser jeweils durch Ausspülen reinigen! Schwermetalle sind umweltschädlich und oft auch giftig! H-/P- Sätze und Entsorgungsvorschriften beachten! Schwermetallabfälle am Arbeitsplatz nach jedem Schritt in ein großes Becherglas spülen und sammeln, um sie am Ende des Labortages im Kanister für Schwermetallabfälle flüssig zu entsorgen – nicht in die Kanalisation geben!

V19: Untersuchung von Fällungsreaktionen mit Chloriden (Reihenversuch 2)

Geben Sie im Reagenzglas jeweils max. 0,5 mL Kochsalzlösung mit je einigen Tropfen der folgenden Salzlösungen zusammen:

- I) Magnesiumsalzlösung (Kation: Mg^{2+}),
- II) Blei-II-azetat- oder Bleinitratlösung, Kation: Pb^{2+}),
- III) Kupferchloridlösung oder Kupfersulfatlösung, Kation: Cu^{2+}),
- IV) Silbernitratlösung (Kation: Ag^+ / Anion: NO_3^-).

Vergleichen und tabellieren Sie die jeweils eventuell auftretenden Färbungen und/oder Niederschläge.

V20: Untersuchung von Fällungsreaktionen mit Sulfaten (Reihenversuch 3)

- Geben Sie je 0,5 mL Natriumsulfatlösung mit je einem Tropfen der folgenden Salzlösungen zusammen:
- I) Kalziumsalzlösung (Kation: Ca^{2+}),
 - II) Blei-II-azetat- oder Bleinitratlösung, Kation: Pb^{2+}),
 - III) Bariumchlorid-, azetat oder -nitratlösung, Kation: Ba^{2+}),
 - IV) Eisen(III)-chlorid (Kation: Fe^{3+}).

Vergleichen und tabellieren Sie die jeweils eventuell auftretenden Färbungen und/oder Niederschläge.

V21: Fällungsreaktionen auf der Tüpfelpalette und im Reagenzglas (Reihenversuch 1)

a) Tüpfelpalette: Geben Sie etwa jeweils drei Tropfen CuSO_4 -Lösung mit einer Tropfpipette in je eine von drei Vertiefungen auf einer Tüpfelpalette. Fügen Sie der ersten Probe einige Tropfen Natronlauge hinzu, der zweiten Probe etwas Natriumsulfidlösung und der dritten Probe etwa Natriumcarbonatlösung.

b) Reagenzglasfällung (mit anschließender Thermolyse): Versetzen Sie 0,5 bis 1 mL CuSO_4 -Lösung mit 2 bis 3 mL Natronlauge NaOH. Beobachten Sie die Reaktion. Erhitzen Sie anschließend die Suspension im Reagenzglas zum Sieden (Stoffzerlegung durch Wärmezufuhr, Thermolyse).

c) Reihenversuch (mit tabellarischer Auswertung): Wiederholen Sie diese beiden Versuche (a+b, aber ohne Ergitzen) unter Verwendung mehrerer Reagenzgläser und ggf. mehrerer Tüpfelpaletten. Setzen Sie statt der Kupfer(II)-sulfatlösung jeweils einige Tropfen kleinstmögliche Mengen einer Lösung folgender Schwermetall-Salze ein: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, MnCl_2 oder MnSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oder CoSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 und AgNO_3 . Vergleichen und notieren Sie die jeweils auftretenden Färbungen und/oder Niederschläge, am Besten in Form einer Tabelle:

Niederschläge	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ag^+
OH ⁻										
S ²⁻										
CO ₃ ²⁻										

Auswertung: Welche der hier untersuchten Ionen-Kombinationen geben Hydroxid-, Sulfid- oder Carbonat-Niederschläge mit typischen Färbungen, die sich zum Nachweis einzelner, bestimmter **Schwermetall**-Kationen in unbekannten Probelösungen eignen würden?

LAC 05c: Fällungsreaktionen zum Nachweis von Ionen nutzen

V22: Reinheitsüberprüfung einer Zinksulfatlösung mit Sulfid (Zn^{2+} -Nachweis)

Chemikalien: ZnSO_4 -Lösung, CuSO_4 -Lösung, Na_2S -Lösung (Achtung: H-/P-Sätze beachten, keine Säuren zugeben!), unbekannte Lösung der Lehrkraft (Probe, Analysesubstanz AS: Eine ZnSO_4 -Lösung, die mit CuSO_4 verunreinigt sein könnte).

Durchführung: a) Positivprobe: Versetzen Sie in einem kleinen Reagenzglas 10 Tr. ZnSO_4 -Lösung mit 10 Tr. Na_2S -Lösung. Ein Niederschlag entsteht.

b) Blindprobe: Versetzen Sie in einem zweiten kl. Reagenzglas 5 Tr. MgSO_4 -Lösung mit 10 Tr. Na_2S -Lösung. Es entsteht kein Niederschlag (es sei denn, die MgSO_4 -Lösung ist mit ZnSO_4 verunreinigt worden!).

c) Eigentliche Probe: Versetzen Sie in einem dritten kl. Reagenzglas 10 Tr. der möglicherweise mit CuSO_4 verunreinigten ZnSO_4 -Lösung mit 10 Tr. Na_2S -Lösung. Entsteht ein Niederschlag? Farbe?

d) Vergleichsprobe 1: Versetzen Sie in einem kleinen Reagenzglas 5 Tr. CuSO_4 -Lösung mit 10 Tr. Na_2S -Lösung. Ein weiterer Niederschlag entsteht.

e) Vergleichsprobe 2: Versetzen Sie in einem kl. Reagenzglas ein Gemisch aus 5 Tr. CuSO_4 -Lösung und 10 Tr. ZnSO_4 -Lösung mit etwas Na_2S -Lösung (ca. 15 Tr. bis 1 mL). Ein Niederschlag entsteht..

Bei der Probe c) muss sich ein weißer Nd. bilden, kein schwarzer. Andernfalls ist die Zinksulfatlösung mit einem anderen Schwermetall-Kation verunreinigt oder das benutzte Reagenzglas war nicht sauber. Wiederholen Sie in diesem Fall den Nachweis mit einem gespülten Reagenzglas und wenden Sie sich an die Laboraufsicht, wenn der Niederschlag erneut schwarz ist und es sich bei der ZnSO_4 -Lösung um eine Reagenzlösung aus dem Vorrat handelte, die weiter benutzt werden sollte.

Hinweis: Zur Auswertung vergleichen Sie mit V.21, Fällungsreaktionen!

(ZnS weiß↓, CuS schwarz↓, Na_2S -Lösung konz. Gelblich, Mischfarbe gelb/schwarz: bräunlich)

Entsorgung: Abfallbehälter Schwermetall-Abfälle flüssig.

V23.1: Reinheitsüberprüfung der Säuren des Reagenziensatzes auf Chlorid (Cl^- -Nachweis)

Chemikalien: 5 %ige HCl (verdünnte Salzsäure), 5 %ige H_2SO_4 (versünnte Schwefelsäure), 5 %ige HNO_3 (versünnte Salpetersäure), 5 %ige CH_3COOH (versünnte Essigsäure), AgNO_3 - Lsg.

Durchführung: Versetzen Sie in je einem kl. Reagenzglas je 10 Tr. von **a)** 5 %iger HCl ,

b) 5 %iger H_2SO_4 , **c)** 5 %iger HNO_3 und **d)** 5 %iger CH_3COOH mit je 2 Tr. AgNO_3 - Lsg..

Nur bei der Salzsäure HCl darf sich ein weißer Nd. bilden! Andernfalls ist die entsprechende Säure mit Chlorid verunreinigt oder das benutzte Reagenzglas war nicht sauber. Wiederholen Sie in diesem Fall den Nachweis und informieren Sie die Lehrkraft, wenn noch immer ein Niederschlag entsteht.

Hinweis: Zur Auswertung vergleichen Sie mit V.16, Chloridnachweis!

Entsorgung: Abfallbehälter Silber.

V23.2: Reinheitsüberprüfung der Säuren des Reagenziensatzes auf Sulfat (SO_4^{2-} -Nachweis)

Chemikalien: 5 %ige HCl , 5 %ige H_2SO_4 , 5 %ige HNO_3 , 5 %ige CH_3COOH , BaCl_2 - I Lsg.

Durchführung: Versetzen Sie in je einem kl. Reagenzglas je 10 Tr. von **a)** 5 %iger HCl ,

b) 5 %iger H_2SO_4 , **c)** 5 %iger HNO_3 und **d)** 5 %iger CH_3COOH mit je 2 Tr. BaCl_2 - Lsg..

Nur bei der H_2SO_4 darf sich ein weißer Nd. bilden! Andernfalls ist die entsprechende Säure mit Sulfat verunreinigt oder das benutzte Reagenzglas war nicht sauber. Wiederholen Sie in diesem Fall den Nachweis und wenden Sie sich an die Lehrkraft, wenn noch immer ein Niederschlag entsteht.

Hinweis: Zur Auswertung vergleichen Sie mit V.18, Sulfatnachweis!

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen

Kapitel 6: Säure-Base-Reaktionen (Protolyse, Protonenaustausch)

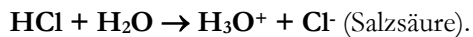
AB 06a: Säure-Base-Reaktionen

Chlorwasserstoff HCl ist ein Gas. Es ist wasseranziehend und aggressiv, denn es reagiert wie eine Säure. Ammoniak NH_3 ist ebenfalls ein aggressives Gas, doch es reagiert wie eine Base: Es nimmt Protonen H^+ von der Säure Chlorwasserstoffgas auf. Als Produkt entsteht in der Luft das Gas Ammoniumchlorid (Salmiaksalz NH_4Cl):

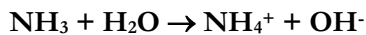


Bei dieser **Säure-Base-Reaktion** gibt HCl ein Proton ab: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Ammoniak nimmt es auf: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (Ammonium-Kation, Abb. 1).

Beide Gase sind extrem gut wasserlöslich. Chlorwasserstoffgas gibt beim Lösevorgang ein Proton an Wasser ab, so dass Hydronium- und Chloridionen entstehen:



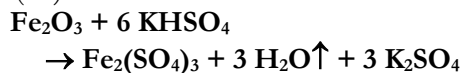
Eine hohe Hydroniumionen-Konzentration färbt Universalindikatorpapier UIP rot und senkt den pH-Wert ab (Abb. 2). Ammoniakgas hingegen senkt die H_3O^+ -Konzentration im Wasser seither ab. Es bildet im Ammoniakwasser OH^- -Ionen:



Wenn bei der „Kreuzprobe“ (Abb. 3) im Uhrglas Salmiaksalz mit festem NaOH reagiert, dann wird Ammoniak freigesetzt. Das unter dem oberen Uhrglas mit Wasser angeheftete UIP färbt sich blau, da das NH_3 sich im Wasser löst.

Basen wie NH_3 entziehen dem Wasser Hydroniumionen, ebenso wie die Oxide unedler Metalle (z.B. CaO , MgO).

Säure-Base-Reaktionen können auch in Salzschnmelzen stattfinden. **Oxid-Anionen** sind starke Basen. Das säureunlösliche Oxid Fe_2O_3 kann deshalb durch Aufschmelzen mit KHSO_4 in lösliches Eisen(III)-sulfat überführt werden:



(Oder einfacher formuliert: $\text{O}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$).

Auch die Bildung von Tropfsteinen in Höhlen, das Lösen und Ausfällen von Kalk, ist eine Säure-Base-Reaktion: Die aus Kohlendioxid in Luft und aus Wasser gebildete Kohlensäure löst den leicht basischen Kalkstein auf. Bei der Verdunstung von Wasser kristallisiert das gelöste Kalziumhydroxid $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ wieder aus – Kohlensäure wird freigesetzt: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

Wie bei allen Säure-Base-Reaktionen liegen auch dieser Reaktion **Gleichgewichtsreaktionen** zugrunde, also umkehrbare Reaktionen, in diesem Fall die Reaktionen

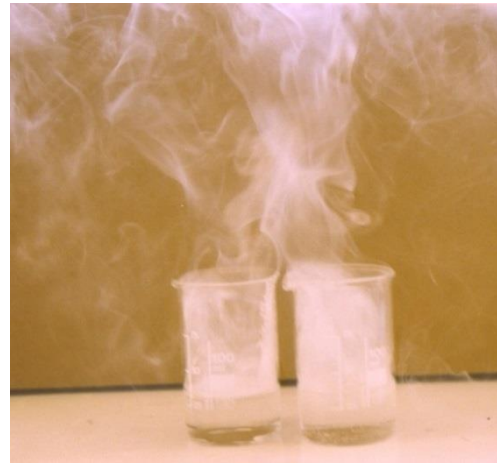
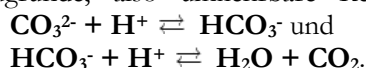


Abb. 1: Konzentrierte Salzsäure gibt Chlorwasserstoff ab, konzentriertes Ammoniakwasser setzt Ammoniakgas frei. Beide Gase reagieren in der Luft miteinander, wobei Salmiaksalz (Ammoniumchlorid) entsteht. Das in der Luft entstehende Salz bildet weißen Rauch.

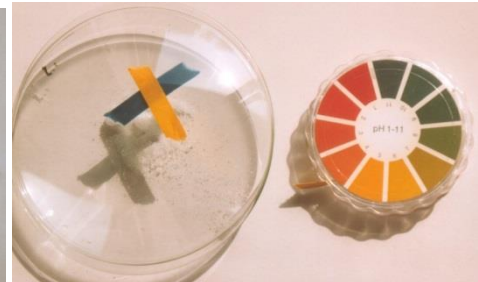


Abb. 2+3: Indikatorpapier zeigt Änderungen der Konzentration an H_3O^+ -Ionen an – als Farbumschlag entsprechend dem pH-Wert. Bild 3 rechts zeigt die Kreuzprobe: Das Indikatorpapier wird vom Ammoniakgas blau gefärbt – es reagiert basisch.

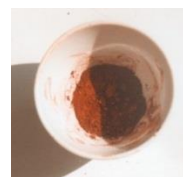


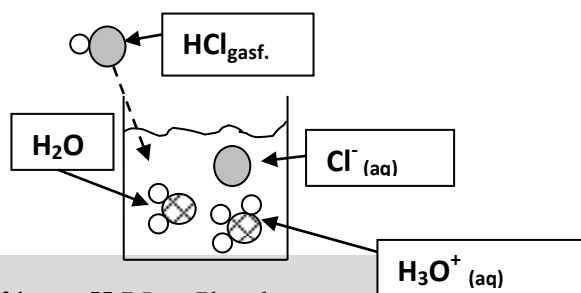
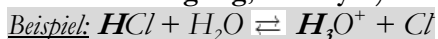
Abb. 4: Saurer Aufschluss von Fe_2O_3 mit KHSO_4



Abb. 5: Kalkablagerungen in der Tropfsteinhöhle in der Bilsteinhöhle (Bildquelle Abb. 1-5: Eig. Fotos)

ÜB 06a: Säuren, Basen und Salze

SÄUREN sind Stoffe, die H^+ -Teilchen abgeben (**Protonendonatoren**: ätzende, meist wasserlösliche Wasserstoff-Verbindungen, polar). Ihre Lösungen färben Universal-Indikatorpapier **rot** ($\text{pH} < 7$). Es gibt starke und schwache Säuren: Die Moleküle starker Säuren geben zu fast 100% ihre Protonen ab (**Protonenübertragung, Protolyse**).



a) Starke Säuren:

HCl = Salzsäure, HNO_3 = Salpetersäure, H_2SO_4 = Schwefelsäure, H_3PO_4 = Phosphorsäure

b) Schwache Säuren:

HCN = Blausäure, H_2S = Schwefelwasserstoffsäure, H_2CO_3 = Kohlensäure, CH_3COOH = Essigsäure

BASEN sind Stoffe, die Protonen aufnehmen (Protonenakzeptoren, auch Laugen genannt, verfügen meist über Hydroxidionen OH^-). Ihre Lösungen, Laugen, färben Indikatorpapier **blau** ($\text{pH} > 7$).

Es gibt starke und schwache Basen: Starke Basen nehmen zu fast 100% Protonen auf. Basen reagieren mit Säuren zu Salzen und Wasser (Neutralisation): $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

a) Starke Basen:

NaOH = Natronlauge, KOH = Kalilauge, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = Kalkwasser (Kalziumhydroxidlösung)

b) Schwache Basen:

NH_3 Ammoniak (Lösen des Gases NH_3 in Wasser H_2O ergibt: NH_4OH Ammoniakwasser)

Reaktionsweisen von Säuren:

- 1) Nichtmetalloxid + Wasser $\rightarrow$ Säure (Säure-Bildung)
- 2) Säure + Metall $\rightarrow$ Salz + Wasserstoff (Elektronenaustausch)
- 3) Säure + Metalloxid $\rightarrow$ Salz + Wasser (Protonenaustausch)
- 4) Säure + Metallhydroxid * $\rightarrow$ Salz + Wasser (* Metallhydroxid = Base)
- 5) Säure + Salz schwächerer Säure $\rightarrow$ Schwächere Säure + Salz stärkerer Säure

Typ 5 = Protonenaustausch („Protolyse“, Übertragung von H^+ -Teilchen oder Verdrängungs-Reaktion (Starke Säure verdrängt schwächere aus deren Salz), Typ 3 Neutralisation.

Reaktionsweisen von Basen:

- 1) Metalloxid + Wasser $\rightarrow$ Metallhydroxid (= Base; nur bei unedlen Metallen)
- 2) Base + Säure $\rightarrow$ Salz + Wasser (Neutralisation, Säure-/Base-Reaktion)
- 3) Base + Salz schwächerer Base $\rightarrow$ Schwächere Base + Salz stärkerer Base

Typ 1-3 sind Protonenübertragungen, Typ 3 zudem ebenfalls eine Verdrängungsreaktion.

Salze entstehen aus den **Metall-Kationen der Lauge** (oder Ammoniumion, organische Basen usw.) und dem (**Nichtmetall**-)Anion der Säure (Ausnahme hier: Nebengruppenmetall-Kationen mit hohen Oxidationszahlen bilden mit Sauerstoff komplexe Oxo-Anionen wie Chromat CrO_4^{2-} oder Permanganat MnO_4^-). Auch Komplexe existieren in Form von Anionen, z. B. Hexacyanoferrat(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Metallkationen: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{4+} / NH_4^+

Anionen: F^- = Fluorid, Cl^- = Chlorid, Br^- = Bromid, I^- = Iodid, O^{2-} = Oxid, S^{2-} = Sulfid, N^{3-} = Nitrid,

CO_3^{2-} = Carbonat, NO_3^- = Nitrat, PO_4^{3-} = Phosphat, SO_4^{2-} = Sulfat, ClO_3^- = Chlorat,

CH_3COO^- = Azetat, SO_3^{2-} = Sulfit, SCN^- = Thiocyanat, CN^- = Zyanid, SiO_4^{4-} = Silikat.

Salze bestehen aus also Metall-Kationen (z.B. Mg^{2+}) und Nichtmetall-Anionen (z.B. O^{2-} oder Cl^-). Anders als Salze sind **Säuren** keine ionischen Verbindungen. Aber sie können **H^+ -Kationen** (Protonen) bilden, z.B. Salzsäure HCl : Chlorwasserstoff $\rightarrow$ Wasserstoffion + Chloridion, in Formeln: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

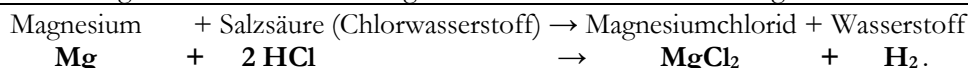
Übungsaufgabe 1 (zum Einstieg):

Geben Sie an, aus welcher Lauge oder Base und aus welcher Säure folgende **Salze** entstehen:

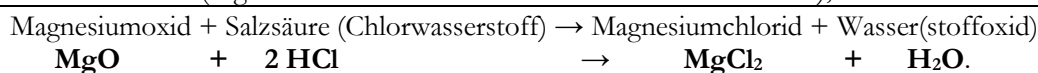
NaCl = Natriumchlorid	MgCl_2 = Magnesiumchlorid,	AlCl_3 = Aluminiumchlorid,
CuSO_4 = Kupfer-II-sulfat,	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ = Eisen-III-sulfat,	CaCO_3 = Kalziumcarbonat (Kalk),
Na_3PO_4 = Natriumphosphat,	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ = Eisen-II-azetat	Na_2CO_3 = Natriumcarbonat (Soda)
NH_4Cl = Ammoniumchlorid,	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ = Ammoniumcarbonat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ = Aluminiumsulfat

AB 06b: H₂, H⁺, pH- und pKS-Werte (Säuregrad und Säurestärke)

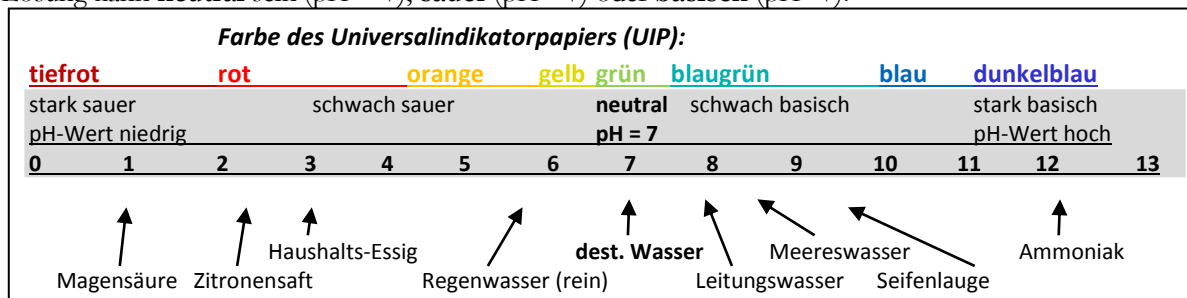
Magnesium reagiert mit Salzsäure zu Magnesiumchlorid und Wasserstoffgas:



Magnesiumoxid MgO löst sich in Salzsäure jedoch ohne Gasentwicklung auf. Der Wasserstoff aus der Salzsäure HCl ist am Ende an den Sauerstoff des Oxids gebunden, denn Metalloxide reagieren mit Säuren zu Salzen und Wasser (allg. Schema: **Metalloxid + Säure → Salz + Wasser**), hier:



Der **pH-Wert** gibt den Säuregrad des Wassers an. Der Charakter von Wasser H₂O oder einer wässrigen Lösung kann **neutral** sein (pH = 7), **sauer** (pH < 7) oder **basisch** (pH > 7):



Säuren geben an Wasser Protonen H⁺ ab, Basen nehmen sie vom Wasser auf. Säuren enthalten daher **Hydroniumionen H₃O⁺**. Sie entstehen durch Anlagerung des Protons H⁺ der Säure an ein Wassermolekül: **H₂O + H⁺ → H₃O⁺**. Der **pH-Wert** (die „*potentia Hydrogenii*“) gibt den Gehalt an Protonen H⁺ bzw. Hydroniumionen H₃O⁺ in der wässrigen Lösung an. Er entspricht der negativen „Hochzahl“ (Potenz) der Hydroniumionen-Konzentration in mol/L.

Auch saure wässrige Lösungen enthalten das Hydroniumion H₃O⁺ (auch „Oxoniumion“ genannt).

Basische wässrige Lösungen (Laugen) enthalten **Hydroxidionen OH⁻**, die entstehen, wenn Wassermoleküle Protonen abspalten: **H₂O → OH⁻ + H⁺** (Zum Beispiel, Ammoniakgas NH₃ ist eine Base, weil sie ein Proton H⁺ aufnimmt – z. B. vom Wasser: **NH₃ + H₂O → NH₄⁺ + OH⁻**; Produkt: Ammoniumion NH₄⁺).

Der pH-Wert ist ein Maß für den **Säuregrad** einer Lösung:

pH < 7 = sauer, pH 7 = neutral, pH > 7 = basisch (alkalisch).

Er gibt die Stoffmengen-Konzentration c an H₃O⁺-Ionen in mol/L wieder, jedoch in Form der Hochzahl mit umgekehrtem Vorzeichen (negativer dekadischer Logarithmus). Daher gilt:

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{und} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}.$$

Bei **starken** Säuren HA geben fast 100% der Moleküle ihre H⁺ ab: **HA + H₂O → H₃O⁺ + A⁻**.

Protolysegrad $\alpha = c(\text{A}^-)/c(\text{HA}) \cong 1,00 = 100\%$ heißt: z.B. eine Salzsäure der Anfangskonzentration $c_0(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol HCl/L}$ enthält ebensoviel an H₃O⁺ (also: $0,01 = 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 2$).

Bei **schwachen** Säuren wie z.B. Essigsäure geben die Moleküle zu nur wenigen % ihre H⁺ ab:

CH₃COOH + H₂O ⇌ H₃O⁺ + CH₃COO⁻ Hier z. B. zu nur ca. 1% (d.h. $\alpha \approx 0,01$). Eine Essigsäure der gleichen Anfangskonzentration von $c_0(\text{HAz}) = 0,01 \text{ mol HAz/L} = 10^{-2} \text{ mol/L}$ enthält also viel weniger an H₃O⁺ (hier also gerundet nur: $0,0001 = 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 4$). Für starke Laugen gilt entsprechend: **pOH = -log c(OH⁻)** sowie in wässriger Lösung: **pH + pOH = 14**. Bei der Verdünnung um das Zehnfache ändert sich der pH-Wert um eine Stufe.

Tabelle: Beispiel für pH- und pOH-Werte:

Lösung	Charakter	c(H ₃ O ⁺), mol/L	pH	c(OH ⁻), mol/L	pOH
Salzsäure (konz.)	Sehr stark sauer	1,0 = 10 ⁰	0	0,000000000000001 = 10 ⁻¹⁴	14
Kaffee	Schwach sauer	0,00001 = 10 ⁻⁵	5	0,000000001 = 10 ⁻⁹	9
Wasser (+20°C)	Neutral	0,0000001 = 10 ⁻⁷	7	0,0000001 = 10 ⁻⁷	7
Seifenlauge	Schwach basisch	0,0000000001 = 10 ⁻¹⁰	10	0,0001 = 10 ⁻⁴	4
Ammoniakwasser (konzentriert)	Stark basisch (alkalisch)	0,000000000001 = 10 ⁻¹²	12	0,01 = 10 ⁻²	2

Üb 06b: Säuren und Basen**Üb(erleg)ungsaufgaben und Zusatzinformationen zu:
Arbeitsblatt Nr. 6: Säure-Base-Reaktionen, pH und pK_s****a) Säure-Base-Reaktionen:****Übungsaufgabe 1:** Zählen Sie jeweils 5 Säuren und 5 Basen auf (Namen und Formeln). Erstellen Sie mit Hilfe dieser Aufzählung eine Liste von 8 Säuren, nach Säurestärke geordnet.**Übungsaufgabe 2:** Erstellen Sie die Reaktionssgleichungen in Formeln zu folgenden Reaktionen (sofern möglich) und benennen Sie die Reaktionsprodukte:

- | | | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------|
| a) Salzsäure + Natronlauge; | b) Schwefelsäure + Kalilauge; | c) Salzsäure + Kalkwasser; |
| d) Magnesiumhydroxid + Salpetersäure; | e) Phosphorsäure + Kalkwasser; | f) Salzsäure + Magnesium; |
| g) Schwefelsäure + Kalziumoxid; | h) Phosphorsäure + Natriumoxid; | i) Ammoniakwasser + Salzsäure; |
| j) Natriumazetat + Schwefelsäure; | k) Kalk + Schwefelsäure; | l) Natriumsulfat + Essigsäure; |
| m) basisches Abflussfrei (Ätznatron) + saures Abflussfrei (Natriumhydrogensulfat); | n) Kalk + Essig; | |
| o) Ammoniumchlorid + Ätznatron; | p) Kalziumhydroxid + Phosphorsäure; | q) Kalziumoxid + Wasser |
- r) Geben Sie auch an, wo in Teilaufgabe a)-q) Verdrängungs- und Neutralisationsreaktionen ablaufen!

Übungsaufgabe 3: Erstellen Sie Reaktionssgleichungen für folgende Edukte und geben Sie die Art der Reaktion an:

- | | | |
|---|---|--|
| a) $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | h) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | o) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| b) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | i) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | p) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ |
| c) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | j) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow$ | q) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| d) $2\text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow$ | k) $2 \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | r) $\text{CuSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ |
| e) $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow$ | l) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | s) $\text{Cl}_2 + \text{NaI} \rightarrow$ |
| f) $2 \text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow$ | + $3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | t) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| g) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ | m) $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | |
| | n) $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$ | |

b) pH- und pK_s-Werte:**Der pH-Wert** gibt die Stoffmengen-Konzentration c an H_3O^+ -Ionen in mol/L wieder, jedoch in Form der Hochzahl mit umgekehrtem Vorzeichen (negativer dekadischer Logarithmus). Daher gilt:

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{und:} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}.$$

Bei **starken** Säuren HA geben fast 100% der Moleküle ihre H^+ ab: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$.Bei **schwachen** Säuren wie z.B. Essigsäure geben die Moleküle zu nur wenigen % ihre H^+ ab: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ Hier z. B. zu nur ca. 1% (d.h. $\alpha \approx 0,01$). Für starke Laugen gilt entsprechend: $\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$ sowie in wässriger Lösung: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Bei der Verdünnung um das Zehnfache ändert sich der pH-Wert um eine Stufe.**Der pK_s-Wert** ist ein Maß für die **Stärke einer Säure**. Der K_s-Wert für starke Säuren ist recht groß (z.B. für Fluorwasserstoff bei 10^{-3} mol/L), für schwache Säuren sehr klein (z.B. $\text{pK}_s(\text{H}_2\text{CO}_3) \approx 10^{-6}$). Er dient zur Berechnung von pH-Werten schwacher Säuren HA aus deren Anfangskonzentration $c_0(\text{HA})$ und berechnet sich als Quotient aus dem Produkt der Ionenkonzentrationen $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)$ durch die Konzentration der Säure $c(\text{HA})$:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$\text{Es gilt hier: } \text{pK}_s = -\log K_s \quad \text{und:} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_s - \log c_0(\text{HA})]$$

Übungsaufgabe 2 (für Fortgeschrittene): Berechnen Sie den **pH-Wert** folgender Lösungen:Starke Säuren: a) 0,1 mol HCl/L, b) 0,000005 mol H_2SO_4 /L, c) 10^{-6} mol HNO_3 /L, d) 10^{-10} mol HCl/L;

Starke Basen: e) 1 mol NaOH/L; f) 40 g NaOH/L; g) 4 g Ätznatron/L; h) 0,001 mol KOH/L

Schwache Säuren: i) 0,01 mol CH_3COOH /L (pK_s (Essigsäure) = 4,75),j) 0,01 mol H_2CO_3 /L (K_s (Kohlensäure) = ca. 10^{-6} mol/L,Schwache Basen: k) 0,01 mol NH_4OH /L (pK_B (Ammoniakwasser) = 4,75**Hilfestellung:**

$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})} \quad \text{Reaktionsschema allgemein: } \text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HB}^+ + \text{OH}^-$$

$$\text{Es gilt hier zudem: } \text{pK}_B = -\log K_B \quad \text{und: } \text{pOH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_B - \log c_0(\text{B})]$$

LAC 6a: Säuren und ihre Hydroniumionen

V24: H_3O^+ -Nachweis in Salzsäure

Chemikalien: 5 %ige HCl, NaCl-Lsg.

Durchführung: a) Legen Sie einen ca. 1 cm langen Streifen Indikatorpapier in ein Schälchen der Tüpfelplatte oder in ein Uhrglas. Das Papier nimmt, nachdem Sie es über den Glasstab mit 1 Tr. entmin. H_2O angefeuchtet haben, einen gelblichgrünen Farbton an, dem Sie durch Vergleich mit einer Farbskala auf der Indikatorpapierbox den pH-Wert 7 zuordnen können.

b) Geben Sie mit dem Glasstab auf einen zweiten Indikatorpapierstreifen 1 Tr. 5 %ige HCl. Sie beobachten eine Rotfärbung, der zugehörige pH-Wert liegt bei 1 oder kleiner als 1.

c) Um zu beweisen, dass die Farbänderung durch die Hydroniumionen und nicht durch die Chloridionen der Salzsäure hervorgerufen wird, geben Sie auf einen dritten Indikatorpapierstreifen einen Tr. NaCl-Lsg.. Es tritt keine Rotfärbung auf, der pH-Wert der Lsg. beträgt 7.

Hinweis: Salzsäure HCl ist die wässrige Lösung von Chlorwasserstoffgas HCl. Das Gas dissoziiert in Wasser in Ionen, ähnlich wie ein Salz: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Die abgegebenen Protonen bilden Hydroniumionen: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ (Gesamtgleichung: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). Auch andere Säuren wie z.B. Salpetersäure HNO_3 reagieren so: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$.

Entsorgung: Hausmüll.

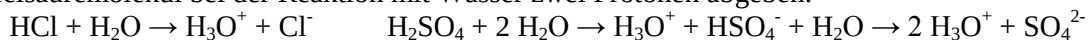
V25: H_3O^+ -Nachweis in H_2SO_4 und in KHSO_4 -Lösung

Chemikalien: 5 %ige H_2SO_4 , KHSO_4 , Na_2SO_4

Durchführung: Auf je einen Indikatorpapierstreifen, der im Schälchen einer Tüpfelplatte oder in einem Uhrglas liegt, wird a) 1 Tr. 5 %ige H_2SO_4 , b) eine Mikrospatelspitze KHSO_4 und 1 Tr. entmin. H_2O , c) 1 Tr. Na_2SO_4 -Lsg. gegeben.

Nur in den Fällen a) und b) wird eine Rotfärbung ($\text{pH} < 7$) beobachtet. Na_2SO_4 -Lsg. reagiert neutral.

Hinweise: Im Gegensatz zum Chlorwasserstoff oder zur Salpetersäure kann ein Schwefelsäuremolekül bei der Reaktion mit Wasser zwei Protonen abgeben:



Das Anion HSO_4^- wird Hydrogensulfat genannt, das Anion SO_4^{2-} Sulfat (Sulfid ist S^{2-}).

Entsorgung: Hausmüll.

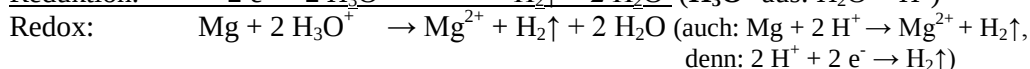
V26: Reaktion von HCl mit Mg

Chemikalien: 5 %ige HCl, Mg-Band

Durchführung: In ein mi. Reagenzglas, das mit 2 mL 5 %iger HCl gefüllt ist, wird ein Stück (ca. 0,5 cm) Mg-Band gegeben. Beobachten Sie die aufsteigenden Gasblasen.

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen

Hinweise zur Auswertung der Beobachtungen: Die ätzende Wirkung von Säuren beruht darauf, dass sie H_3O^+ -Ionen enthalten (Hydroniumionen, durch Abgabe von H^+ an H_2O). Protonen H^+ sind extrem klein und reaktionsfreudig. Salzsäure HCl reagiert z.B. mit vielen Metallen, wie z.B. Magnesium Mg, unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines löslichen Salzes. Ein Stoff, der während einer Reaktion als Gas entweicht, wird in der Reaktionsgleichung mit einem nach oben weisenden Pfeil gekennzeichnet: $\text{Mg} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (Oder vereinfacht in Ionenschreibweise: $\text{Mg} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$). Solche Umsetzungen unedler Metalle mit Säuren sind **Redoxreaktionen**, d.h., es werden **Elektronen** vom **Reduktionsmittel** (dem Metall) auf das **Oxidationsmittel** (Säuren: Proton H^+ bzw. Hydroniumion H_3O^+) übertragen. Das Reduktionsmittel wird dabei oxidiert, das Oxidationsmittel reduziert.



(Fortsetzung folgt)

LAC 06b: Chemische Reaktionen von Säuren (Teil 1)

V27: Reaktion von Säuren mit Metallen und Metalloxiden (Reihenversuch)

Chemikalien: 5 %ige HCl, 5 %ige H₂SO₄, 5 %ige HNO₃, 5 %ige CH₃COOH, Mg-Band, Al-Grieß, Zn-Staub (oder Pulver), Cu-Blech, MgO, CaO, CuO (H-/P-Sätze beachten!)

Durchführung: 1) Versetzen Sie in je einem kl. Reagenzglas jeweils 1 cm Mg-Band mit

a) 5 %iger HCl, b) 5 %iger H₂SO₄, c) 5 %iger HNO₃ und d) 5 %iger CH₃COOH.

2) Wiederholen Sie diese vier Kurzversuche a) bis d) mit je 1 Spatelspitze Al-Grieß statt Mg-Band.

3) Wiederholen Sie diese 4 Kurzversuche a) bis d) nun mit je 1 Spatelspitze Zinkpulver oder –staub, ein weiteres Mal mit ca. 1 cm Kupferblech statt Zn und zum Vergleich auch mit einer Spatespitze MgO-Pulver statt Cu, nochmals mit CaO statt MgO und ein weiteres Mal mit CuO statt CaO.

Hinweis: Zur Auswertung tabellieren Sie Ihre Beobachtungen und vergleichen Sie die Heftigkeit der Reaktionen der Metalle untereinander und auch die der Säuren.

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen, das Reagezglas mit dem CuO in den Abfallbehälter Schwermetalle flüssig, das Cu-Blech abspülen und wiederverwenden (oder mit Papier getrocknet und gesäubert zurück in den Vorratsbehälter)

V28: Wärmeentwicklung beim Verdünnen von konz. H₂SO₄

Chemikalien: Konz. H₂SO₄ (VORSICHT! H-/P-Sätze beachten!)

Durchführung: Ein mi. Reagenzglas wird mit 3 ml entmin. H₂O gefüllt, danach werden aus einer Tropfpipette 10 Tr. konz. H₂SO₄ zugegeben (umschütteln!). Vergleichen Sie die Temperatur vor und nach der Säurezugabe durch Befühlen mit der Hand! Sie werden eine Temperaturerhöhung feststellen, denn die Reaktion $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ verläuft exotherm: Konz. Schwefelsäure ist wasseranziehend (hygroskopisch).

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen.

V29: Verkohlung von Holz durch konz H₂SO₄

Chemikalien: Konz. H₂SO₄

Durchführung: Ein Stück Filterpapier wird in einem kl. Reagenzglas etwa 30-40 s lang in 1 mL konz. H₂SO₄ getaucht. Unter Schwarzfärbung tritt Zerstörung der organischen Substanz ein.

Entsorgung: Abfallbehälter Säuren und Laugen.

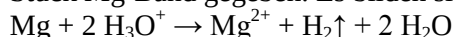
V30: Reaktion von HNO₃ mit Mg

Vorbereitung zu V.30: Der gesamte Versuch ist im Abzug durchzuführen! Tropfpipetten werden mit der Spitze nach unten in einem Becherglas abgestellt.

Vermeiden Sie grundsätzlich, Tropfpipetten, die Lösungen oder Reste davon enthalten, waagerecht abzulegen, oder gar mit der Spitze nach oben zu halten, da Flüssigkeit in das Gummihütchen laufen kann und die Gefahr der Verunreinigung von Reagenzien besteht!

Chemikalien: 5 %ige HNO₃, konz. HNO₃, Mg-Band

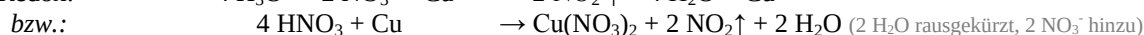
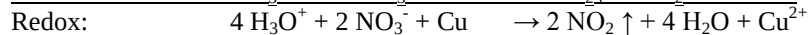
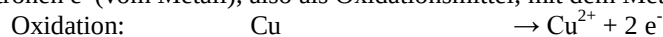
Durchführung: a) In ein Reagenzglas, das mit 2 ml 5 %iger HNO₃ gefüllt ist, wird ein 0,5 cm langes Stück Mg-Band gegeben. Es bilden sich farblose Gasblasen aus Wasserstoff:



b) Mit einer Tropfpipette werden unter dem Abzug 5 Tr. konz. HNO₃ zugegeben. Nun entsteht braunes NO₂ (toxisch!).

Entsorgung: Im Abzug in den Abfallbehälter Säuren und Laugen.

Hinweise zur Auswertung: Bei Reaktionen unedler und einiger edler Metalle mit **konz. Salpetersäure** entsteht kein Wasserstoffgas wie in V. 26+27. Sie kann auch edlere Metalle wie Kupfer angreifen. Aus dem Nitrat-Ion NO₃⁻ entsteht dabei vorwiegend Stickstoffdioxid NO₂ (sowie farbloses Stickstoffmonoxid NO, das mit Luft sofort zu NO₂ reagiert). Statt des H₃O⁺-Ions reagiert hier das Nitration NO₃⁻ unter Aufnahme von Elektronen e⁻ (vom Metall), also als Oxidationsmittel, mit dem Metall:



LAC 06c: Chemische Reaktionen von Säuren (Teil 2) und Laugen

V31: Wärmeentwicklung beim Lösen von NaOH, Hygroskopizität von NaOH

Chemikalien: NaOH-Körnchen oder -Plätzchen („Ätznatron, H-/P-Sätze beachten!")

Durchführung:

- Ein Reagenzglas wird mit 3 ml dest. H₂O gefüllt, danach werden NaOH-Plätzchen zugegeben (umschütteln!). Vergleichen Sie die Temperatur vor und nach der NaOH-Zugabe durch Befühlen mit der Hand! Sie werden eine Temperaturerhöhung feststellen.
- Geben Sie einen etwa 1 cm langen Streifen Indikatorpapier in das Schälchen einer Tüpfelplatte oder in ein Uhrglas und legen Sie ein NaOH-Plätzchen auf das Papier. Die anfänglich matte Oberfläche des Plätzchens beginnt nach einiger Zeit zu glänzen (gegen das Licht beobachten!), und das Indikatorpapier bläut sich durch die gebildete Natronlauge (Zeitdauer ca. 30 min).

Entsorgung: NaOH in den Abfallbehälter Säuren und Laugen, Indikatorpapier zum Hausmüll.

Hinweise: Festes NaOH ist hygroskopisch, d. h., es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Behälter zur Aufbewahrung von NaOH-Plätzchen sind deshalb gut zu verschließen. Laugen sind wässrige Lösungen von Basen und ebenso wie Säuren ätzend. Laugen enthalten Hydroxid-Ionen OH⁻. Die Hydroniumionenkonzentration von Natronlauge ist gegenüber derjenigen von Wasser herabgesetzt, da ein Teil der Hydroniumionen des Wassers mit Hydroxidionen der Natronlauge zu Wasser reagiert:

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Diese Verminderung der Hydroniumionenkonzentration lässt sich mit einem Säure-Base-Indikator nachweisen:

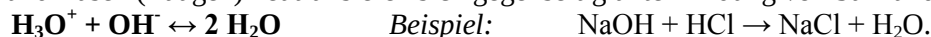
V32: OH⁻-Nachweis in Natronlauge

Chemikalien: 5 %ige Natronlauge (NaOH-Lösung)

Durchführung: Legen Sie einen etwa 1 cm langen Streifen Indikatorpapier in ein Schälchen der Tüpfelplatte oder in ein Uhrglas und geben Sie 1 Tr. 5 %ige NaOH auf das Papier. Sie beobachten eine Blaufärbung, der zugehörige pH-Wert liegt bei 12 oder größer als 12 (basisch).

Entsorgung: NaOH-Plätzchen in den Abfallbehälter Säuren und Laugen.

Säuren und Basen (Laugen) neutralisieren sich gegenseitig unter Bildung von Salz und Wasser:



V33: Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure

Chemikalien: 5 %ige NaOH, 5 %ige HCl

Durchführung:

- Geben Sie in einem 50 mL-Becherglas zu 10 mL 5 %iger NaOH portionsweise 5 %ige HCl und prüfen Sie mit Indikatorpapier den jeweiligen pH-Wert (Mit dem Glasstab umrühren und anhaftenden Tropfen auf ein Stück Indikatorpapier bringen). Beenden Sie die Zugabe von HCl beim pH-Wert 7 (neutral). Sollten Sie bereits zuviel Säure zugegeben haben, so können Sie den pH-Wert durch Zugabe von 5 %iger Natronlauge wieder korrigieren.
 - Die neutrale NaCl-Lösung wird in eine Porzellanabdampfschale überführt und im Abzug mit Gasbrenner, Dreifuß und Ceranplatte bis zur Trockene eingedampft. Besonders gegen Ende des Eindampfens darf nicht zu stark erhitzt werden, da die eingeeengte Lösung zum Spritzen neigt (ggf. Gaszufuhr drosseln oder Brenner zeitweilig ganz abstellen!). Lassen Sie die Porzellanschale nach dem Abdampfen des H₂O erkalten, und gewinnen Sie das NaCl durch Abkratzen mit einem Spatel.
- Anmerkung:** Im Salz können Sie mit Hilfe der Flammprobe das Natrium nachweisen: Bringen Sie ein Salzkristall mit Hilfe eines Magnesiastäbchens in die rauschende, nichtleuchtende Brennerflamme (V.08+09). Ein gelboranges Aufleuchten zeigt die Gegenwart von Natriumionen Na⁺ an. Die Chloridionen der Salzsäure weisen Sie im Salz nach, indem Sie einige Körnchen des NaCl in möglichst wenig entmin. Wasser lösen. Bei Zugabe einiger Tropfen Silbernitratlösung AgNO₃ reagieren die Silberionen Ag⁺ mit den Chloridionen Cl⁻ zu einer weißen Trübung von Silberchlorid AgCl (V.22): $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (oder auch: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$)

LAC 06d: Chemische Reaktionen von Säuren und Laugen (Forts. I)

V34: OH⁻-Nachweis in CH₃COONa-Lösung

Chemikalien: CH₃COONa (Natriumazetat, auch: NaCH₃COO)

Durchführung: Legen Sie einen etwa 1 cm langen Streifen Indikatorpapier in ein Schälchen der Tüpfelplatte oder in ein Uhrglas, geben Sie eine Spatelspitze CH₃COONa auf das Papier und befeuchten Sie das Salz mit 1 Tr. entmin. H₂O. Sie beobachten eine Blaufärbung des Indikatorpapiers, der zugehörige pH-Wert liegt im basischen Bereich.

Entsorgung: Hausmüll.

Hinweise zur Auswertung: Basische Salze wie Azetate und Carbonate nehmen vom Wasser Protonen auf, so dass Hydroxidionen OH⁻ entstehen: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$. Umgekehrt sind Säuren wie Kohlen- H₂CO₃ und Essigsäure CH₃COOH schwache Säuren. Sie geben ihre Protonen H⁺ nur schwer an Wasser ab: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

V35: pH-Werte in Verdünnungsreihen und Salzlösungen

Durchführung:

1. Eine konz. Salzsäure enthält etwa 10 mol HCl-Gas pro Liter Lösung. Nehmen Sie 1 mL konz. Salzsäure mit der Pipette, verdünnen Sie ihn durch Zugießen von 99 mL Wasser und bestimmen Sie mit Universal-indikatorpapier (pH-Papier) oder mittels pH-Meter den pH-Wert der Lösg.
2. Nehmen Sie 1 mL der so verdünnten Lösung, gießen Sie 99 mL Wasser hinzu (Verdünnung 1/100) und bestimmen Sie den pH-Wert erneut. Wiederholen Sie auf diese Weise mindestens 3 Verdünnungsschritte jeweils 1:100 und drei pH-Messungen (Messwerte tabellieren, Reagenzgläser kennzeichnen und aufheben).
3. Stellen Sie eine Lösung von 1/10 mol Ätznatron (NaOH) in 100 mL Wasser her (durch Auffüllen eines mit 1/10 mol NaOH versehenen 100mL-Meßkolbens mit Wasser bis zur Eichmarke) und messen Sie den pH-Wert der so entstandenen Natronlauge mit einer Konzentration von 0,1 mol NaOH/0,1 L = 1 mol/L.
4. Nehmen Sie 1 mL der so verdünnten Lösung, gießen Sie 99 mL Wasser hinzu (Verdünnung 1/100) und bestimmen Sie den pH-Wert erneut. Wiederholen Sie auch auf diese Weise mindestens drei Verdünnungsschritte jeweils 1:100 und drei pH-Messungen.
5. Bestimmen Sie nun mit Universalindikatorpapier (pH-Papier oder pH-Meter) den pH-Wert folgender Säuren und Basen: verd. und konz. Essigsäure, verd. Salpetersäure, verd. und konz. Ammoniakwasser. Der Verdünnungsgrad soll jeweils ca. 1:1000 betragen.
6. Lösen Sie jeweils eine Spatelspitze folgender Salze im Reagenzglas mit destilliertem Wasser und messen Sie den pH-Wert: NaCl, NH₄Cl, CH₃COONa, CH₃COONH₄, Na₂CO₃, NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₂SO₄, NaHSO₄, CuSO₄, AlCl₃•6 H₂O, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄.

Auswertung: Tabellieren Sie Ihre Messwerte. Beschreiben Sie den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Verdünnungsgrad, dem rechnerischen Sollwert und Ihren Messungen in der Verdünnungsreihe (Schritte 1 bis 5). Erklären Sie auch, warum manche Salze neutral, basisch oder sauer reagieren (Schritt 6).

V36: Verdrängungsreaktionen

Durchführung:

1. In einem Reagenzglas im Abzug wird 1 Spatel Natriumacetat (fest) vorsichtig mit einigen Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt. Prüfen Sie vorsichtig den Geruch sowie mit feuchtem pH-Papier den pH-Wert.
2. In ein 2. Reagenzglas geben Sie etwas NaCl (fest) und versetzen (im Abzug) mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Prüfen Sie mit feuchtem pH-Papier den pH-Wert der auftretenden Dämpfe.
3. In ein 3. Glas geben Sie etwas Kalium- oder Natriumcarbonat (eine Spatelspitze) und einige mL Essigsäure.
4. Wiederholen Sie den Versuch mit Kalk oder Marmor (= Kalziumcarbonat) und verdünnter Salzsäure.

LAC 06e: Chemische Reaktionen von Säuren und Laugen (Forts. II)

V37: Nachweisreaktionen für Anionen über Verdrängungsreaktionen (NH_4^+ , S^{2-} , CH_3COO^-)

- a) **Der Sulfidnachweis:** Geben Sie einige Körnchen FeS oder Na_2S in ein Reagenzglas. Auf einen Filterpapierschnipsel geben Sie einige Tropfen AgNO_3 -Lösung oder $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (Herstellung von „Bleiazetatpapier“ als Teststreifen). Stellen Sie das Reagenzglas in einen Reagenzglasständer unter dem Abzug und geben Sie mit einer Tropfpipette ca. 1 mL HCl hinzu. Legen Sie dann das vorbereitete Silbernitrat- oder Bleiazetat-Papier auf die Öffnung des Reagenzglases und lassen Sie den Versuchsansatz einige min. unter dem Abzug stehen. Kontrollieren Sie das Testpapier auf eventuelle Verfärbung (Schwarzfärbung durch Ag_2S oder PbS weist Sulfid sowie H_2S -Gas nach, Achtung: H_2S ist giftig!)
- b) **Der Kohlendioxid- bzw. Carbonatnachweis:** Für diesen Versuch verwenden Sie ein Reagenzglas mit seitlichem Gasableitungsrohr oder biegen Sie sich ein Glasrohr zu einem rechten Winkel (ungefähres Längenverhältnis 1:2; das Rohr sollt etwa 30 cm lang sein). Die längere Seite ziehen Sie zu einer Spitze aus. Das Ende des Röhrchens wird durch einen durchbohrten Stopfen gesteckt, der auf ein Reagenzglas passen soll. Dann geben Sie eine Spatelspitze CaCO_3 in ein Reagenzglas und geben etwas Salzsäure hinzu. Setzen Sie anschließend möglichst schnell das gebogene Rohr auf. Den entstehenden Gasstrom leiten Sie in ein zweites Reagenzglas, das eine frisch dekantierte oder filtrierte und somit klare Bariumhydroxidlösung enthält (Achtung: Enthält eine unbekannte Analysensubstanz (AS) das hier störende Anion Sulfid, Thiosulfat oder Sulfit, so ist dieses durch vorherige Zugabe von etwas konz. Wasserstoffperoxidlösung zu zerstören!).
- c) **Der Azetatnachweis:** Verreiben Sie etwas NaHSO_4 (oder KHSO_4) und etwas Natriumazetat (oder Kaliumazetat) in einem Mörser. Prüfen Sie vorsichtig den Geruch durch Zufächeln mit der Hand (Blindprobe: Wiederholen Sie den Versuch mit NaCl an der Stelle von Azetat, Vorsicht bei vorherigem, positiven Sulfidnachweis: US zuvor mit etwas konz. H_2O_2 verreiben, Sulfid wird so zu Sulfat).

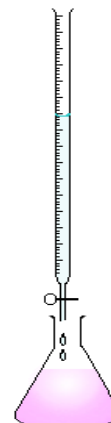
V38: Die „Kreuzprobe“ – der Ammoniumnachweis (für NH_4^+)

Auf ein kleines Urglas gebe man eine Spatelspitze NH_4Cl , ein NaOH-Plätzchen und einige Tropfen Wasser. Ein mit Wasser befeuchteter pH-Papierstreifen wird auf der Innenseite eines zweiten Urglases befestigt und damit das erste Urglas zugedeckt. Zur Kontrolle befestigt man auf der Außenseite des zweiten Urglases einen weiteren pH-Papierstreifen.

V39: Herstellen einer „Maßlösung“ / Konzentrationsbestimmung über eine „Säure-Base-Titration“

- Herstellung einer NaOH-Maßlösung (für alle Arbeitsgruppen gemeinsam): Wiegen Sie 1/10 mol Ätznatron (4 g) möglichst genau ab und lösen Sie sie in einem 1000mL-Meßkolben. Dabei entsteht Lauge mit einer Konzentration von $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$.
- Pipettieren Sie zur Titration einer Salzsäureprobe möglichst genau 10 mL der von der Lehrkraft bereitgestellten Salzsäure unbekannter Konzentration in ein Becherglas ein, verdünnen Sie mit Wasser auf etwa 20 mL und versetzen Sie diese Lösung mit 1 Tr. Phenolphthaleinlösung.
- Füllen Sie eine Bürette mit der hergestellten Natronlauge-Maßlösung bis zur 0-mL-Marke auf und lassen Sie nun unter ständigem Schwenken oder Rühren (Magnetrührer) der Lösung im Becherglas langsam Natronlauge-Maßlösung zutropfen, bis zu dem Tropfen, bei dem die Lösung mindestens 15 sec lang rosa oder rotviolett bleibt (dann ist der Säurevorrat im Becherglas aufgebraucht, das Phenolphthalein zeigt überschüssige Natronlauge an).
- Notieren Sie die verbrauchte Natronlauge-Menge und wiederholen Sie diesen Versuch mindestens 2 mal, um genauere Werte zu erzielen.

Auswertung: Dieser Versuch dient der Hinführung auf das quantitative Analyseverfahren „Säure-Base-Titration“. Mit einer Titration kann z. B. die Konzentration einer unbekannten Probe oder auch die Qualität eines Präparates analytisch bestimmt werden. Aus der Konzentration c_1 und dem Volumen V_1 der eingesetzten Maßlösung und dem Volumen V_2 der titrierten Probelösung kann deren Konzentration c_2 über die Gleichung $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ berechnet werden.



Titration
(Bildquelle: David Berardan/ wikipedia commons, GNU-Lizenz für freie Dokumentation, Version 1.2)

LAC 06f: Trennoperationen und Kationen-Nachweise durchführen **- über Säure-Base- und Fällungsreaktionen**

V40: Nachweis und Trennung der Kationen Cu^{2+} und Ba^{2+} voneinander (Trennoperation, TO)

Hinweis: Hier werden nach vier kurzen Vorversuchen (Eigenschaften und Nachweis von Cu^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen) zwei Kationen voneinander getrennt, indem man eines der beiden als Niederschlag vollständig ausfällt und abfiltriert. Der Erfolg der Trennoperation wird anschließend mit Hilfe von Nachweisreaktionen (Ausfällung von Hydroxiden bzw. Sulfaten) kontrolliert – er hängt u. a. von Arbeitsweise, Mengen, Filtersorten und pH-Werten der Lösungen ab. Beachten Sie auch die H-/P-Sätze von Natriumsulfid-Lösung! Die zu entsorgenden Schwermetallniederschläge sammeln Sie am Arbeitsplatz in einem großen Becherglas (kennzeichnen!), das abschließend in den Kanister „Schwermetalle flüssig“ gegeben wird!

A) Vorversuche: Nachweisreaktionen für Cu^{2+} und Ba^{2+} -Ionen:

- 1) **Cu-Nachweis:** Gelöste Cu^{2+} -Ionen $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ ergeben mit $\text{S}^{2-}_{\text{aq}}$ -Ionen einen schwarzen, mit $\text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}}$ -Ionen und $\text{OH}^{-}_{\text{aq}}$ -Ionen jedoch jeweils einen hellblauen Niederschlag. Führen Sie im Reagenzglas mit je etwa 0,5 mL CuSO_4 -Lösung einmal mit etwa 0,5 mL Na_2S -Lösung und ein anderes Mal mit etwa 0,5 mL Na_2CO_3 -Lösung eine entsprechende Proben durch: Nach Zugabe von 1-2 mL konz. Ammoniakwasser NH_4OH (**VORSICHT:** ätzender Reizstoff: H-/P-Sätze beachten!) wird der hellblaue CuCO_3 -Niederschlag mit tieferblauer Farbe gelöst (**Nachweis** des Kupfer(II)-Kations, hier als „Positivprobe“).
- 2) **Ba-Nachweis:** $\text{Ba}^{2+}_{\text{aq}}$ -Ionen (in Bariumchlorid-, Bariumnitrat- oder Bariumazetat-Lösung) ergeben mit CO_3^{2-} -Ionen und SO_4^{2-} -Ionen jeweils einen weißen Niederschlag. Stellen Sie jeweils aus wenig BaCl_2 - oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und etwas Na_2CO_3 - bzw. Na_2SO_4 -Lösung im Reagenzglas die beiden Niederschläge her. Fügen Sie anschließend in beiden Reagenzgläsern konz. Essigsäure CH_3COOH hinzu, bis dass sich einer der beiden Niederschläge auflöst (Unterscheidung: BaCO_3 ist im Unterschied zu BaSO_4 löslich, wenn man der BaCO_3 -Aufschlämmung tropfenweise konz. Essigsäure CH_3COOH hinzufügt, bis der pH-Wert der Lösung unter 7 liegt (Messen Sie pH-Werte durch Eintauchen eines Glasstabes, Überführen des Tropfens auf ein Universalindikatorpapier UIP und Vergleichen des Farbumschlages auf dem Papier mit der pH-Farbtouren-Messkala am UIP-Gehäuse!). Diese Reaktion eignet sich zum **Nachweis** von Barium- mit Sulfat-Ionen in einer unbekannten Lösung (und umgekehrt zum **Nachweis** von Sulfat- mit Barium-Ionen).
- 3) Stellen Sie in einem kleinen Becherglas etwa 5 - 10 mL Ba^{2+} -Lösung her, die durch Zugabe von etwa 2-3 mL Cu^{2+} -Lösung gefärbt wurde (Kupfer(II)-azetat-, Kupfer(II)-chlorid oder Kupfer(II)-nitrat-Lösung, **keine** CuSO_4 -Lösung!). Führen Sie die beiden Nachweise (Positivproben) nun auch an je ca. 0,5 mL von diesem **Gemisch** aus etwa 0,5 mL Cu^{2+} -Lösung und 0,5 mL Ba^{2+} -Lösung durch.

B) Trennoperation $\text{Cu}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$:

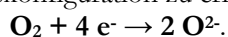
- a) Versetzen Sie die restliche, soeben hergestellte Cu^{2+} - Ba^{2+} -Mischlösung unter dem Abzug mit etwa 20 mL Na_2S -Lösung (**VORSICHT:** Natriumsulfid kann in Kontakt mit Säuren und mit Lösungen von pH-Werten unter 7 das nach faulen Eiern riechende Giftgas namens Schwefelwasserstoff H_2S freisetzen – NICHT einatmen und pH-Wert durch Zugabe von einigen Tropfen Natronlauge oder Na_2CO_3 -Lösung wieder auf pH = 7 bringen! Liegt er über pH = 9, so ist vorsichtig konz. CH_3COOH zuzuträufeln, bis er wieder zwischen 7 und 9 liegt.). Es fällt ein schwarzer Niederschlag (Nd.) von CuS aus. Filtrieren Sie den CuS -Nd. ab.
- c) **Prüfen des Filtrates auf Vollständigkeit der Ausfällung:** Geben Sie erneut Na_2S -Lösung in das farblose Filtrat. Ist das Filtrat blaugrün und fällt wiederum schwarzes CuS aus, so ist noch nicht alles Cu^{2+} ausgefallen. Geben Sie in diesem Fall nochmals Na_2S -Lösung hinzu, kontrollieren Sie den pH-Wert erneut (s. o., Schritt 5b) und filtrieren Sie erneut. Bleibt das Filtrat auch nach Na_2S -Zugabe farblos, so ist das Filtrat frei von Cu^{2+} -Ionen.
- d) **Waschen des Niederschlages:** Um den Nd. von anhaftenden Ba^{2+} -Ionen zu reinigen, geben Sie einige Tropfpipetten dest. Wasser über den Filtrerrückstand – so lange, bis dass weitere Proben des Waschwassers mit Na_2SO_4 -Lösung keinen weißen, in Säure unlöslichen Nd. mehr ergeben (Bariumnachweis im Waschwasser). Der CuS -Nd. ist nun frei von Ba^{2+} -Ionen.
- e) **Prüfen des Filtrates auf Cu^{2+} und Nachweis von Ba^{2+} -Ionen:** Versetzen das Filtrat nach dem Abfiltrieren des CuS mit etwas konz. Na_2CO_3 -Lösung und kochen Sie es kurz auf: Es fällt weißes BaCO_3 aus. Ist der Nd. hellblau gefärbt, so enthält er noch Reste von Cu^{2+} (als CuCO_3 , die Cu-Abtrennung war unvollständig, s.o.: zurück zu Schritt 5b!). Ist er weiß, so liegt vermutlich reines BaCO_3 vor. Weisen Sie das Barium hierin nach, indem Sie den weißen Nd. durch Zugabe von etwas konz. CH_3COOH lösen und konz. Na_2SO_4 -Lösung zugeben: In Gegenwart der nun gelösten Ba^{2+} -Ionen fällt weißes BaSO_4 aus (Ba^{2+} -Nachweis).

Kapitel 7: Redoxreaktionen (Ladungs- / Elektronenaustausch)

AB 07a: Oxidations-Reaktionen

Wenn ein Brennstoff wie z.B. Kohlenstoff verbrennt, dann reagiert der Luftsauerstoff mit ihm zu einem **Oxid**: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Auch Metalle oxidieren, oft sogar ohne Verbrennungserscheinungen: Wenn sich Natrium an Luft mit einer Kruste überzieht, Eisen rostet oder Kupfer zu Patina verwittert, dann sind auch das Oxidationsreaktionen.

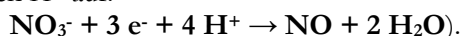
Lavoisier fand heraus, dass Oxide Sauerstoff-Verbindungen sind. Sauerstoff nimmt bei Reaktionen zu Oxiden vom Reaktionspartner Elektronen auf, und zwar so, dass jedes der beiden Sauerstoffatome im O_2 -Molekül zwei Elektronen e^- aufnimmt, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen:



Später entdeckte man, dass auch andere Stoffe

Sauerstoff abgeben und Oxide bilden – **Oxidationsmittel** wie z.B. Salpeter KNO_3 , Kaliumpermanganat $KMnO_4$ und Wasserstoffperoxid H_2O_2 . Doch auch sauerstofffreie Verbindungen wie Silbernitrat oder Kupfer(II)-sulfat können andere Stoffe oxidieren – so z.B. leicht oxidierbare Metalle wie Magnesium und Aluminium: Sie nehmen deren Elektronen auf und oxidieren sie zum Kation. Und das Permanganat-Anion MnO_4^- kann das Chlorid-Anion Cl^- in der Salzsäure zum grünen Chlorgas aufoxidieren (Teilgleichung: $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2 e^-$, vgl. Abb. 1). Also definierte man den Begriff schließlich Oxidation neu: Eine **Oxidation** ist die **Abgabe von Elektronen e^-** .

Wenn man also konz. Salpetersäure mit Metallen reagieren lässt, so entsteht Stickstoffmonoxid NO statt Wasserstoff (Abb. 2). Der Stickstoff im Nitrat-Anion NO_3^- (Oxidationszahl +V) nimmt die Elektronen vom Metall auf – er oxidiert es. Das Nitrat ist dabei zum NO -Molekül geworden (Stickstoff hat hier drei Elektronen aufgenommen und die Oxidationszahl +II erreicht, die beiden freigewordenen Oxidationen reagieren als Basen und nehmen je zwei Protonen H^+ auf:



Das freiwerdende NO reagiert dann mit Luftsauerstoff weiter zum braunen Giftgas Stickstoffdioxid NO_2 . Auch Nitrat-Salze können als Oxidationsmittel reagieren: Im Schwarzpulver oxidiert Kaliumnitrat KNO_3 die Elemente C und S, und bei einer Oxidationsschmelze oxidiert es Kationen wie Cr^{3+} und Mn^{4+} in die extrem hohen Oxidationsstufen +VI (im gelben Chromat CrO_4^{2-} und im blaugrünen Manganat MnO_4^{2-} , Abb. 3). Der Grund: Verbindungen, in denen die Elemente höchstmögliche Oxidationszahlen einnehmen, sind oft gute Oxidationsmittel: Sie nehmen Elektronen auf (Vgl. Abb. 4: In $KClO_4$ hat Chlor genauso wie Mangan in $KMnO_4$ die Oxidationszahl +VII, und im H_2O_2 hat Sauerstoff die instabile, ungewöhnliche Oxidationszahl –II!).

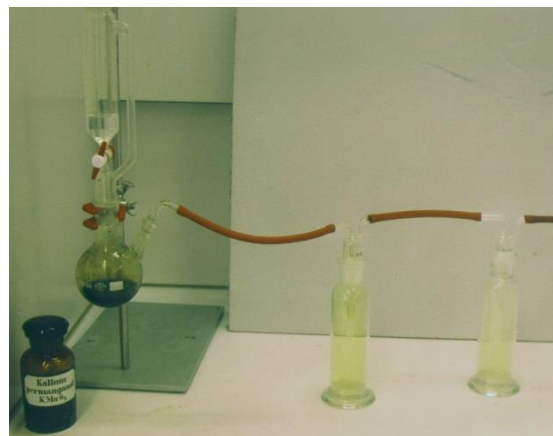


Abb. 1: Chlorgasherstellung im Labor

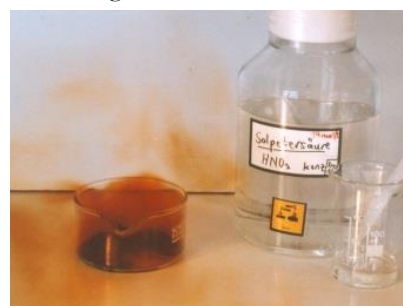


Abb. 2: Reaktion von konz. Salpetersäure mit einer Kupfermünze



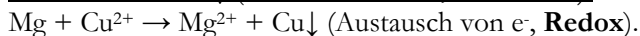
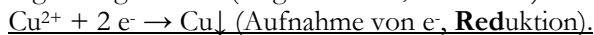
Abb. 3: Oxidationsschmelzen mit Chrom(III)- und Mangan(IV)-oxid: Das Nitrat-Ion oxidiert die nicht säurelöslichen Oxide Cr_2O_3 (grün) und MnO_2 (schwarzbraun) zu löslichem, gelbem Chromat CrO_4^{2-} und blaugrünem Manganat MnO_4^{2-} (ein „Aufschluss“ unlöslicher Proben)

Abb. 4: Oxidationsmittel im Labor (von rechts): Kaliumperchlorat $KClO_4$, Kaliumpermanganat $KMnO_4$, konz. Salpetersäure HNO_3 und Wasserstoffperoxid H_2O_2 .

(Bildquellen Abb. 1-4: Eig. Fotos)

AB 07b: Reduktionsreaktionen – die Aufnahme von Elektronen

Magnesiumband reagiert mit Kupfer(II)-sulfat-Lösung zu einem braunen Belag (Kupferpulver), wobei sich das Magnesium unter Bildung von Magnesiumsulfat auflöst:



Bei jeder Oxidation findet ein Ladungs- und Elektronenaustausch statt: Das Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf (Reduktion), der oxidierte Stoff hat Elektronen abgegeben (Oxidation). Reaktionen, bei denen sich Ladungszahlen ändern, werden daher als **Elektronenaustausch-Reaktionen** oder kürzer auch **Redox-Reaktionen** bezeichnet. Stoffe, die Elektronen aufnehmen, sind Oxidationsmittel – Stoffe, die Elektronen abgeben, sind Reduktionsmittel (denn sie reduzieren den Reaktionspartner).

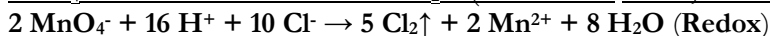
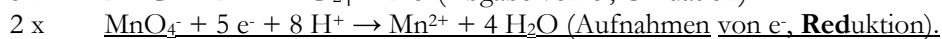
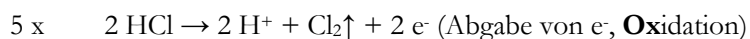
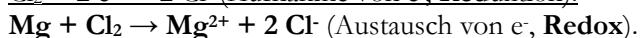
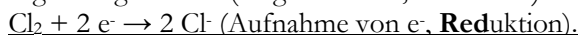
Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium, Zink, Wasserstoffgas und Verbindungen, in denen Elemente ungewöhnlich niedrige Oxidationszahlen aufweisen, sind gute **Reduktionsmittel** – sie geben leicht Elektronen ab (Beispiele: Kalium, Abb.1, Kaliumhydrid KH , und Natriumsulfid Na_2S).

Ein besonders starkes Reduktionsmittel ist atomarer Wasserstoff. Er entsteht, wenn unedle Metalle mit Säuren reagieren: $\text{Mg} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}^0$. Erst einige Sekunden später vereinigen sich die H^0 -Atome zum Gasmolekül: $2 \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$.

Atomarer Wasserstoff ist ähnlich reaktionsfreudig wie Alkalimetalle. Im Unterschied zum Wasserstoffgas H_2 reduziert er Silber-Kationen zu schwarzem Silberpulver, gelbe, giftige Chromat-Ionen CrO_4^{2-} zu grünen Chrom(III)-Ionen und Zinn(IV)-Kationen zu Zinn(II)-Kationen und Stannan SnH_4 , was ein blaues Leuchten in der Gasflamme verursacht.

Auch Ionen wie H , S^{2-} , I^- , Fe^{2+} und Sn^{2+} sowie Schwefel in SO_3^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ weisen sehr niedrige Oxidationszahlen auf, so dass sie bestrebt sind, Elektronen abzugeben. Ebenso wie brennbare Stoffe sind sie daher gute Reduktionsmittel.

Elektronenaufnahme und –abgabe laufen bei den Redoxreaktionen immer gleichzeitig ab. Ebenso sind Reduktion und Oxidation stets umkehrbare Vorgänge. Das zeigt sich z.B. bei der Reaktion von Chlor zum Chlorid (bei der Reaktion mit Magnesium) und die Rückreaktion vom Chlorid zum Chlor (bei der Reaktion von Salzsäure mit Kaliumpermanganat (Abb. 1 auf der Vorseite):



So gibt es für Chlor und die Chloridionen ein **Redox-Gleichgewicht**:

$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow + 2 \text{e}^-$. Ähnlich löst sich Kupferblech in Silbernitratlösung auf, während Zink aus Kupfer(II)-salzlösungen Kupfermetall abscheiden kann – umgekehrt jedoch geschieht nichts: Kupferblech kann aus Zinksalzlösungen kein Zink abscheiden, und Silberblech kein Kupfer aus Kupfersalzlösungen (Redox-Gleichgewichte:

$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$; $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$; $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$). Andere Redox-Gleichgewichte sind z.B. für die Oxidationsmittel Sauerstoff und Salpetersäure $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ und $\text{NO}_3^- + 3 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Richtung, in der die Gleichgewichtsreaktion abläuft, wird vom „Redoxpotenziel“ der Reaktionspartner bestimmt, ihrer Oxidations- oder Reduktionskraft.



Abb. 1: Kalium kann sogar Wasser zu Wasserstoff reduzieren. Es wird zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit unter Petroleum aufbewahrt.

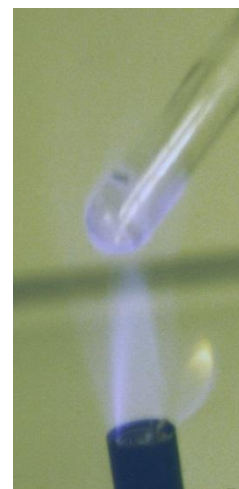


Abb. 2: Die „Leuchtprobe“ – hier reduziert atomarer Wasserstoff Sn^{4+} - und Sn^{2+} -Ionen z.T. bis zum Stannan SnH_4 . Die Sn^{2+} -Ionen und Stannan-Moleküle verursachen ein blaues Fluoreszieren in der Flamme – ein Zinn-Nachweis.

AB 07c: Redox als Elektronenübertragung / Oxidationszahl-Änderung

Reaktionen, bei denen **Elektronen übertragen** werden, nennt man **Redoxreaktionen**:

- Eine **Oxidation** ist die Abgabe von Elektronen. Die Oxidationszahl (Ionenladung) wird größer.
- Eine **Reduktion** ist die Aufnahme von Elektronen: Die Oxidationszahl wird reduziert.
- Ein **Oxidationsmittel** oxidiert andere Stoffe (wird selbst reduziert, nimmt e^- auf)

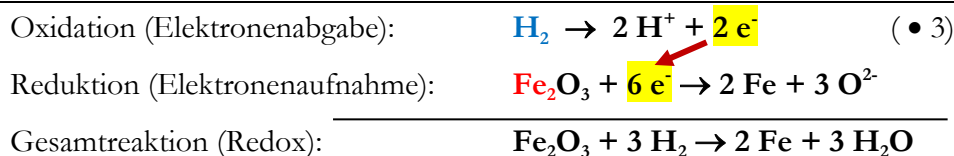
Gute **Oxidationsmittel**: F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , HNO_3 (konz), KNO_3 , H_2SO_4 (konz), H_2O_2 , Ag^+ , Cu^{2+}

- Ein **Reduktionsmittel** liefert Elektronen (wirkt reduzierend, wird selbst oxidiert).

Gute **Reduktionsmittel**: unedle Metalle, H_2 , C , H_2S , P , SO_3^{2-} , SO_2 , CH_4 , N_2H_4

Reduktionsmittel + **Oxidationsmittel** → **Oxidationsprodukt** + **reduzierte Form**
 (gibt e^- ab) (nimmt e^- auf) (z.B. Metallkation Me^{n+}) (z.B. O^{2-} , F^- , ...)

Eine **Oxidation** z.B. von Eisen zu Eisenoxid kann auch **rückgängig** gemacht werden, indem man ein **Reduktionsmittel** wie z.B. Wasserstoffgas mit dem Metalloxid reagieren lässt. Der Wasserstoff gibt Elektronen an das Metall ab, woraufhin sich die verbliebenen Protonen mit den Oxid-Ionen zu Wasser verbinden:



Die **Oxidationszahl** gibt an, welche positiven oder negativen Ladungen ein Atom tragen würde, wenn die Komplex-Ionen oder die Moleküle aus Einzel-Ionen aufgebaut wären.

Beispiele:

Na^+	Oxidationszahl +1 (ebenso H in HF)	Cl^- , F^-	Oxidationszahl -1 (auch: H in CaH_2)
Ca^{2+}	Oxidationszahl +2 (ebenso Fe in $FeCl_2$)	S^{2-}	Oxidationszahl -2 (in H_2O , SO_2 , ...)
Al^{3+}	Oxidationszahl +3 (ebenso Fe in Fe_2O_3)	N^{3-}	Oxidationszahl -3 (in NH_3)
C^{4+}	Oxidationszahl +4 (in CO_2 + H_2CO_3)	C^{4-}	Oxidationszahl -4 (in CH_4)
N^{5+} , P^{5+}	Oxidationszahl +5 (in N_2O_5 + H_3PO_4)		

Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahlen:

- Für Elemente / Elementverbindungen gilt die Oxidationszahl Null
Beispiel: O_2 Oxidationszahl O = 0.
- Alle **Metalle** haben immer **positive** Oxidationszahlen (als Elemente jedoch 0)
- **Fluor F** hat die immer die Oxidationszahl -1 (es sei denn, es liegt elementar vor).
- **Wasserstoff H** hat die Oxidationszahl +1 (als Element jedoch 0, in Metallhydriden -1).
- **Sauerstoff O** hat die Oxidationszahl -2 (außer als Element, Peroxid oder Sauerstofffluorid).
- Bor B und Silicium Si haben positive Oxidationszahlen (außer als Hydride).
- Unter Rückgriff auf die bereits bekannten Oxidationszahlen von Elementen in einer Verbindung und Anwendung der Regeln Nr. 1-7 lassen sich die unbekannten Oxidationszahlen weiterer Elemente in einer anorganischen Verbindung berechnen:
- Die **Summe der Oxidationszahlen** ist: a) in einem Molekül gleich Null, b) in einem (Komplex-) Ion gleich der Ladung, die das (Komplex-)Ion nach außen trägt.
- Bei den **Ionenladungen** geben die Ziffern die Anzahl der positiven bzw. negativen Ladungen an.

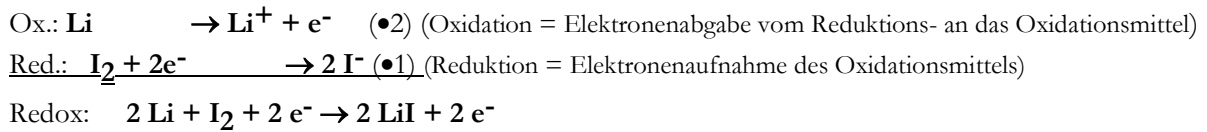
Zu jedem **Oxidationsmittel Om** gibt es ein zugehöriges („korrespondierendes“) **Reduktionsmittel Rm** ; solche **korrespondierende Redoxpaare** sind durch Elektronenverschiebung ineinander überführbar:



Korrespondierende Redoxpaare können ihrer Stärke bzw. Schwäche nach in Reihen angeordnet werden. Diese Reihen nennt man **Spannungs- oder Redoxreihen**. Die Stärke eines Reduktions- oder Oxidationsmittels kann elektrochemisch gemessen werden („Redoxpotential“).

Üb 07a: Zusatzinformationen zu Arbeitsblatt Nr. 7: Redoxreaktionen

Redoxreaktionen wie z. B. die von Lithium mit Iod verlaufen in zwei „Schritten“:

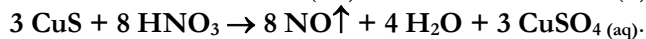


- es entsteht also (bei Zusatz eines Wassertropfens u.U. explosionsartig) Lithiumjodid.

Immer wenn sich in einer Reaktion **Oxidationszahlen** ändern, dann werden **Elektronen übertragen**: Beim Reduktionsmittel wird die Oxidationszahl größer (vgl. oben: Li geht von null im Elementarzustand zu +1 im Kation), beim Oxidationsmittel kleiner (Iod von null nach -1 im Anion).

Ob eine theoretisch formulierbare Reaktion allerdings auch abläuft, das ist abhängig von der Stärke der u.U. konkurrierenden Oxidations- bzw. Reduktionsmittel (ablesbar in der "Spannungsreihe" der Metalle bzw. am "Redoxpotential"). So reagiert zwar Magnesium mit Kupfersulfatlösung oder Chlorwasser mit Kaliumiodidlösung - nicht aber umgekehrt, da Kupfer und Iodid viel zu schwache Reduktionsmittel und Magnesium und Chlorid viel zu schwache Oxidationsmittel sind.

Auch Reaktionen wie die der konz. Salpetersäure mit unedlen Metallen oder mit Sulfiden sind Reaktionen, bei denen nicht Protonen (H^+), sondern Elektronen (e^-) übertragen werden. Die Gleichung hier ist:



Die Redoxreaktion ist erkennbar an der Änderung der Oxidationszahl, hier z.B. des Stickstoffs von +V in HNO_3 zu +II im NO-Gas und des Schwefels von -II im Sulfid zu +VI im Sulfat). Aber auch weniger komplizierte Redoxreaktionen - z.B. zwischen Elementen von sehr großer **EN-Differenz** (wie z.B. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ oder $\text{F}_2 + \text{K}$) - laufen ebenso schnell und heftig, u.U. auch explosionsartig ab.

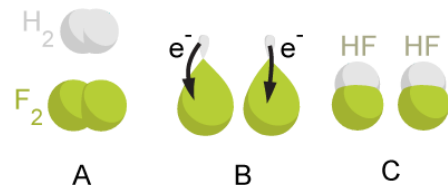
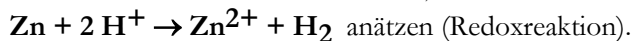


Abb.: H_2 gibt an F_2 Elektronen ab – eine Redoxreaktion (Abb. gemeinfrei)

Die **Stärke eines Oxidationsmittels** (sein "**Redoxpotential**") wird in galvanischen Elementen im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode gemessen. Hier tauchen zwei Metallstücke M+N (**Elektroden**) in einmolare Elektrolytlösungen. Die Metallstücke werden über einen elektrischen Leiter miteinander verbunden, die Lösungen über ein ebenfalls mit Salzlösung gefülltes Glasrohr (**Salzbrücke**). Somit schließt sich ein Stromkreis und an es lässt sich über einen Spannungsmesser ablesen, daß hier eine elektr. Spannung abgreifbar wird - eine "Batterie" ist entstanden, in der nun der Strom über den elektr. Leiter von einer Halbzelle zur anderen fließt.

Die **Normalwasserstoffelektrode (NWE)** besteht - anstelle von "metallischem" Wasserstoff in 1molarer Salzsäure - aus einem Platinblech, welches von unten mit Wasserstoffgas umspült wird. Dieses kann vom Platin aufgesaugt werden. Die gasumspülte Pt-Elektrode verhält sich nun so wie "metallischer" Wasserstoff. Jedes andere Element (z.B. Zn in ZnSO_4 -Lösung, 1mol/L) baut nun im Vergleich zur NWE eine ganz charakteristische Spannung auf, die als "**Redoxpotential**" bezeichnet wird. Im galvanischen Element $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+/\text{H}_2$ würde ja die Säure das Metall Zink nach der Gleichung



Daher gibt hier das Zink seine Elektronen über den Metalldraht an das Platinblech ab. An dessen Oberfläche reagieren die Protonen der Säure mit diesen Elektronen zu Wasserstoffgas. Zum Ladungsausgleich wandern gleichzeitig die Anionen der Säure über die Salzbrücke in die Zink-Halbzelle. So lange Strom fließt, wird also die Konzentration des Zinksalzes zunehmen, die der Säure abnehmen - ganz so, als ob man Zink direkt in die Säure gegeben hätte. Nur, dass hier Reduktion und Oxidation räumlich voneinander getrennt worden sind.

Über die aus den Normalpotentialen erstellbare "**Spannungsreihe der Metalle**" lässt sich nun sagen, welche Metalle das jeweils stärkere Reduktionsmittel darstellen – eine Reihe, die etwa folgendermaßen aussieht: **K Na Mg Al Zn Fe H₂ Sn Cu Ag Au Pt**. Entsprechendes lässt sich auch für Nichtmetalle ermitteln: **S J Br Cl F**. Auch die Redoxpotenziale zeigen es an: Fluor ist das stärkste aller elementaren Oxidationsmittel.

Üb 07b: Üb(er)legungsaufgaben zu Arbeitsblatt Nr. 7: Redoxreaktionen

Auswahl-Aufgaben:

(Richtige Lösung bitte rechts ankreuzen →)

- | Nr. | a | b | c | d | e |
|-----|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 4 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| 6 | | | | | |
| 7 | | | | | |
| 8 | | | | | |
| 9 | | | | | |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |
| 12 | | | | | |
| 13 | | | | | |
| 14 | | | | | |
| 15 | - | - | - | - | - |
- 1) Welche der folgenden Reaktionen dient als Nachweis für NH_4^+ -Ionen?
a) Oxidationsschmelze, b) Kreuzprobe, c) Flammprobe, d) Amalgamprobe, e) Keine
 - 2) Wie ändert sich der pH-Wert einer Lauge mit $\text{pH} = 12$ bei Verdünnung um 1 : 100?
a) Er wird zwei Stufen größer, b) Er wird 100 Stufen kleiner, c) Er wird 1 Stufe kleiner, d) Er wird zwei Stufen kleiner, e) Er wird 10 Stufen größer
 - 3) Welcher der folgenden Stoffe ist basisch?
a) KMnO_4 , b) NH_3 , c) NH_4Cl , d) CH_3COOH , e) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
 - 4) Welche der folgenden Substanzen kann Kupfer am Besten oxidieren?
a) Natronlauge, b) Kohlensäure, c) Wasserstoffgas, d) Chlorgas, e) Magnesiumpulver
 - 5) Welches der folgenden Ionen wird nicht über eine Säure-Base-Reaktion nachgewiesen? a) Azetat, b) Sulfid, c) Carbonat, d) Chlorid, e) Ammoniumkation
 - 6) Welche Wertigkeit (Oxidationszahl) hat Schwefel in Schwefelsäure (H_2SO_4)?
a) +V, b) +IV, c) +VI, d) -II, e) null, f) +I
 - 7) Welche der folgenden Reaktionen dient dem Nachweis von Chrom-III-ionen?
a) Oxidationsschmelze, b) Kreuzprobe, c) Flammprobe, d) Amalgamprobe, e) Keine
 - 8) Welcher der folgenden Stoffe reagiert sauer?
a) KMnO_4 , b) NH_3 , c) NH_4Cl , d) CH_3COONa , e) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
 - 9) Welches der folgenden Salze reagiert am stärksten basisch?
a) KMnO_4 , b) Na_2SO_4 , c) NH_4Cl , d) CH_3COONa , e) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
 - 10) Welche Wertigkeit (Oxidationszahl) hat Chrom in Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)?
a) +V, b) +IV, c) +VI, d) -II, e) null, f) +I
 - 11) Was ändert sich an der Oxidationszahl, wenn ein Element oxidiert wird?
a) Sie wird kleiner, b) Sie geht auf Null, c) sie wird größer, d) Sie wird halbiert, e) Nichts
 - 12) Warum ist Silbernitratlösung ein gutes Oxidationsmittel?
a) Sie enthält Edelmetallkationen, b) sie enthält Stickstoffanionen, c) sie enthält Edelmetallanionen, d) sie enthält Nitratkationen, e) sie reagiert stark sauer.
 - 13) Warum ist Kaliumpermanganat (KMnO_4) ein starkes Oxidationsmittel? a) Weil es ein Farbstoff ist, b) es wirkt stark reduzierend, c) es enthält zwei O_2 -Moleküle, d) Es enthält Mangan mit der Oxidationszahl +VII, e) Es enthält Sauerstoffanionen,
 - 14) Welches der folgenden Reduktionsmittel ist das stärkste?
a) Stickstoff, b) Atomares Chlorgas, c) Atomarer Wasserstoff, d) Bleipulver, e) Fixiersalz ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
 - 15) Begründen Sie kurz Ihre Antwort zu Nr. 14 und nennen Sie ergänzend weitere Reduktionsmittel: zwei elementare und zwei molekulare oder ionische Stoffe.
 - 16) Erstellen Sie die Reaktionsschemen für folgende Vorgänge:
a) Aluminium wird in Salzsäure gelöst
b) Blei-II-oxid reagiert mit Aluminiumpulver
c) Kaliumchromat reagiert mit konz. Salzsäure (u. a. zu Cr^{3+} -Ionen)
 - 17) Nennen Sie je zwei Reduktionsmittel und vier Oxidationsmittel.
 - 18) Ordnen Sie die von Ihnen aufgeführten Oxidationsmittel in der Reihenfolge Ihres Oxidationsvermögens, beginnend mit dem stärksten Oxidationsmittel ($\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$)
 - 19) Erstellen Sie folgende Reaktionsschemen für Redoxreaktionen (jeweils Elektronenbilanz, Teilschritte Red/Ox und Gesamtschema): a) Fe^{2+} -Ionen in schwefelsaurer Permanganatlösung (MnO_4^-), Produkte u.a.: Mn^{2+} , Fe^{3+} , b) Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit Fe^{2+} -Ionen, Produkte: H_2O und O_2 , c) H_2S -Gas in konz. Salpetersäure, Produkte u.a.: NO und S , d) Lithium in Wasser.
 - 20) Welche Reaktionsmöglichkeiten gibt es, wenn Magnesiumband in Bromwasser gegeben wird?
(Hinweis: Mögliche Versuchsbeobachtungen sind Entfärbung, Gasbildung und Auflösung des Magnesiumbandes)

LAC 07a: Redoxreaktionen mit Metallen und Ionen

V41: Elektronenabgabe von Kohlenstoff und Zink an Kupfer(II)-ionen

- Erhitzen Sie im Reagenzglas ein gut gemörstertes Gemisch aus zwei Spatel Kupfer(II)-oxid-Pulver zusammen mit zwei Spateln Holzkohlepulver bis zur Glut.
- Geben Sie ein Stück Zinkblech in ein Reagenzglas mit ca. 2 mL CuSO₄-Lösung. Lassen Sie das Gemisch ca. 60 min stehen und kontrollieren Sie es danach auf eventuelle Veränderungen (ggf. frische Vergleichsprobe danebenstellen).

Entsorgung: Abfallbehälter Schwermetalle flüssig, ebenso bei den folgenden Versuchen.

V42: Elektronenübertragungen zwischen weiteren Metallen und Kationen

Untersuchen Sie in kleinen Reagenzglasversuchen das Verhalten von etwas metallischem ...

- Kupferblech in verdünnter Lösung von Eisen(III)-sulfat,
- Eisenwolle oder -nagel in verdünnter Lösung von Kupfersulfat,
- Zinkblech oder -granalien in verdünnter Lösung von Blei(II)-acetat und von
- Magnesiumband in verdünnter Lösung von Blei(II)-acetat.
- Wiederholen Sie Schritt b) mit Magnesiumband statt Eisen. Vergleichen Sie die Heftigkeit der Reaktionen b+d.

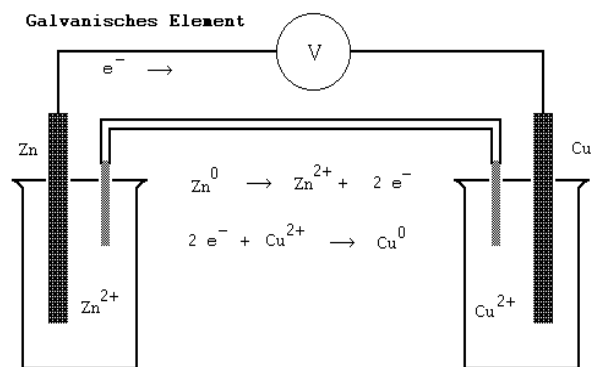
Hinweis: Metallisches Blei reagiert weder mit Eisen(III)-sulfat- noch mit Zinksulfatlösung. Mit Kupfer(II)-nitratlösung reagiert es unter Bildung eines braunen Belages auf dem sich langsam auflösenden Blei. Kupfer hingegen reagiert auch nicht mit Bleisalzlösungen. Lediglich in AgNO₃-Lösung entsteht ein schwarzauer Belag auf dem Kupfer, während sich die AgNO₃-Lösung selbst langsam blau färbt.

Auswertung: Versuchen Sie, die in V.41b und 42 verwendeten und genannten Metallkationen der Reihe nach in steigendem Bestreben, in den metallischen Zustand überzugehen, anzuordnen.

V43: Räumliche Trennung von Elektronenabgabe und -aufnahme

Übergießen Sie in einem kleinen Becherglas ein Stück Stangen-zink mit verd. Schwefelsäure. Die Wasserstoffentwicklung ist relativ gering. Berühren Sie die Zinkstange nun mit einem Kupferblech und beobachten Sie.

Hinweis zur Auswertung: Informieren Sie sich darüber, was ein Galvanisches Element ist, und beschreiben Sie, welche Teilreaktion hier wo stattfindet (an der Oberfläche des Kupferbleches und der des Zinkbleches). Wodurch unterscheidet sich Ihre Versuchsanordnung von der im Bild rechts gezeigten? (Das eingekreiste V symbolisiert hier ein Voltmeter zur Messung der elektrischen Spannung, der Minuspol entsteht am Kupferblech)



V44: Herstellung und Reaktion von atomarem Wasserstoff

Versetzen Sie 2 ml verd. Salzsäure mit 2 mL Silbernitrat-Lösung. Filtrieren Sie inden weißen, käsigen Niederschlag. Geben Sie nun ca. 1 ml verd. Schwefelsäure und eine Spatelspitze Zinkpulver hinzu und beobachten Sie. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet.

Hinweis: Eine Einleitung von Wasserstoffgas in eine Mischung aus NaCl- und AgNO₃-Lösung zeigt diese Reaktion nicht – der Niederschlag bleibt käsig-weiß.

LAC 07b: Redoxreaktionen und Nachweise über Redoxreaktionen

V45: Reaktion von Chlorwasser mit Halogenid-Anionen

- Geben Sie in ein Reagenzglas einige mL deutlich nach Chlor riechendes Chlorwasser. Geben Sie in dieses Reagenzglas sodann etwa 1 mL Kaliumiodidlösung und einige Tropfen Hexan, verschließen Sie es mit einem Gummistopfen und schütteln Sie es.
- Geben Sie in ein Reagenzglas einige mL orangefarbenes Bromwasser. Geben Sie in dieses Reagenzglas sodann etwa 1 mL Kaliumiodidlösung und einige Tropfen Hexan, verschließen Sie es mit einem Gummistopfen und schütteln Sie es.
- Wiederholen Sie Schritt b) ohne Zugabe von Kaliumiodidlösung.

Welche Halogenide kann man mit Chlorwasser und Hexan nachweisen?

V46: Reaktion von Metallen mit Sulfat- und Nitrat-Ionen

- Erhitzen Sie unter dem Abzug vorsichtig ein Stückchen Kupfer im Reagenzglas mit konz. Schwefelsäure (Reagenzglasklammer! H-/P-Sätze beachten!).
- Versetzen Sie unter dem Abzug vorsichtig eine Spatelspitze Zinkstaub im Reagenzglas mit konz. Salpetersäure (Reagenzglasständer und -klammer! H-/P-Sätze beachten!).

Auswertung: Beobachten Sie unter Beachtung der Sicherheitsmaßnahmen Farbe und Geruch. Eines der giftigen Reaktionsprodukte ist NO (farblos). Es reagiert mit Luftsauerstoff zu NO₂ (braun).

V47: Redox-Vorgänge in Gasphasen: Reduktion von Kohlendioxid mit Magnesium und Komproportionierung in wässrigen Gas-Lösungen

- Versehen Sie ein Versehen Sie ein großes Reagenzglas oder einen Erlenmeyerkolben, in dem sich mehrere Spatel Sodapulver befinden, mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen. In die eine Öffnung stecken Sie ein Glasrohr, so dass Sie das hier entstehende Gas durch Rohr und Gummischlauch in einen Standzylinder leiten können. In die zweite Öffnung stecken Sie eine mit Salzsäure gefüllte Pipette. Leiten Sie das entstehende Gas einen den Standzylinder: Starten Sie die Reaktion, indem Sie die Säure aus der Pipette auf das Soda drücken.
- Leiten Sie eine größere Menge CO₂-Gas in den Standzylinder (Vorgang ggf. wiederholen!) und verschließen Sie ihn mit einem Uhrglas oder einer Petrischale. Legen Sie ein ca. 10 cm langes Stück Mg-Band bereit, eine Tiegelszange und einen Bunsenbrenner. Stellen Sie den Brenner an (nichtleuchtende Flamme). Entzünden Sie nun in der Brennerflamme das Magnesiumband (Tiegelszange!), und bringen Sie das brennende Mg-Band rasch in die CO₂-Atmosphäre.
- Untersuchen und vergleichen Sie die Reaktionsprodukte, indem Sie versuchen, beide Bestandteile in etwas verdünnter Salzsäure aufzulösen.
- Geben Sie eine Spatelspitze Natriumsulfit (Na₂SO₃) in ein Reagenzglas mit 2 – 3 mL Wasser. Geben Sie eine Spatelspitze Natriumsulfid (Na₂S) in ein zweites Reagenzglas, das ebenfalls 2 – 3 mL Wasser enthält. Stellen Sie beide Reagenzgläser im Reagenzglasständer unter den Abzug. Fügen Sie nun zu beiden Reagenzgläsern je 1 Tropfen konz. Salzsäure hinzu, um durch Verdrängung wässrige Lösungen von SO₂ und H₂S herzustellen. Vereinigen Sie beide Lösungen. Beobachten Sie.

V48: Reduktionsmittel (Teil 1: Fe²⁺ - die Oxidation von Eisen(II)-Ionen mit Ag⁺-Ionen)

- Geben Sie zu ca. 10 Tr. AgNO₃-Lösung 1 mL frisch zubereitete FeSO₄-Lösung.
- Geben Sie zu 1 mL verd. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat (KMnO₄) wenige Tropfen konz. Schwefelsäure und versetzt dann mit einigen ml einer verd. wässrigen Lösung von Eisen(II)-sulfat (FeSO₄). Ggf. stehen lassen und etwas erwärmen. **VORSICHT:** Schutzbrille verwenden! Konz. Schwefelsäure wirkt auf Kleidung und Haut stark verkohlend und darf nicht ohne Weiteres mit Wasser in Berührung kommen, da sonst eine schlagartige Wärmeentwicklung eintreten kann!

Hinweise zur Auswertung: Das Permanganat-Anion MnO₄⁻ ist wie Ag⁺ ein starkes Oxidationsmittel. In Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Fe²⁺ wird es in neutraler und alkalischer Lösung zu Mangandioxid (MnO₂ = Braunstein bzw. dessen Hydrat MnO(OH)₂ = Mangan-(IV)-oxid-hydrat), in saurer Lösung dagegen zu Mn²⁺ reduziert. Dabei ändert sich auch der pH-Wert!

LAC 07c: Reduktionsmittel

V48: Reduktionsmittel (Teil 2: Das Reduktionsmittel Thiosulfat)

(Entgiftung von Halogen-Resten am Beispiel von Iod durch Reduktion mit Thiosulfat)

Durchführung:

- c) Schütteln Sie im Reagenzglas eine Spatelspitze Stäkepulver mit ca. 2 mL Wasser (Gummistopfen, ggf. leicht erwärmen). Schütteln Sie in einem zweiten Reagenzglas ein oder zwei Körnchen Iod ebenfalls mit ca. 2 mL Wasser (Gummistopfen, intensiv schütteln, bis das Wasser leicht gelb wird, ggf. weitere Iodkörnchen zufügen). Mischen Sie den Inhalt beider Reagenzgläser – es entsteht blaue Iodstärke. Geben Sie in die Iodstärkelösung nun Fixiersalzlösung (Natriumthiosulfatlösung) bis zur Entfärbung hinzu.

Auswertung und Entsorgung: Aus dem Thiosulfat wird in Reaktion mit Iod durch Elektronenabgabe Tetrathionat, also lautet das Reaktionsschema für die Elektronenabgabe (Oxidation):

$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$. Iod gehört zur Stoffgruppe der **Halogene**, ebenso wie Chlor und Brom. Halogene sind flüchtig, farbig und extrem reaktionsfreudig. Diese Gefahrstoffe ätzen daher Haut an, insbesondere Schleimhäute. Sie wirken daher reizend bis toxisch. **Fixiersalz** entgiftet auch Halogene. Es entstehen umweltverträglichere, salzartige Halogenide (Chloride, Bromide und Iodide). Diese dürfen, sofern schwermetallfrei und neutralisiert, im Abguss entsorgt werden.

V49: Entgiftung von Gefahrstoff-Resten am Beispiel von Chromaten

(Reduktion mit atomarem Wasserstoff)

Durchführung:

1. Geben Sie einige mL gelbe Chromatlösung in ein Reagenzglas.
2. Geben Sie nun ein annähernd gleiches Volumen Schwefelsäure sowie einige Spatelspitzen Eisen-, Aluminium- oder Zinkpulver hinzu.
3. Lassen Sie das Gemisch einige Minuten stehen und beobachten Sie den Verlauf der Stoffumsetzung bis zum Farbumschlag.
4. Ist bis zum Ende der Gasbildung kein Farbumschlag erfolgt, geben Sie erneut einige mL Säure und einen Spatel Metallpulver hinzu (z.B. Zink-, Aluminium-, Eisenpulver).
5. Geben Sie etwa 2 mL Kaliumchromat-Lösung in ein Reagenzglas und versetzen Sie die Lösung mit der doppelten Menge Fixiersalzlösung sowie Schwefelsäure bis $\text{pH} < 5$.

Auswertung und Entsorgung:

ACHTUNG: Chromate und Dichromate sind Chrom-VI-Verbindungen und somit stark krebserregende Problemabfälle im Chemielabor: Sie dürfen keinesfalls in die Umwelt gelangen!

Alle **Chromat- und Dichromatabfälle** sind daher gesondert zu sammeln und mit Säure und einem unedlen Metall zu behandeln. Erst wenn sich die Lösung durch Einwirkung von Entgiftungsmitteln nach geraumer Zeit grün gefärbt hat, kann sie im Abfallbehälter „Schwermetallabfälle, flüssig“ entsorgt werden. Säuren reagieren mit unedlen Metallen u. a. zu Wasserstoffgas, nach dem Reaktionsschema: $\text{Säure} + \text{Metall} \rightarrow \text{Salz} + \text{Wasserstoffgas}$. Frisch entstehendes Wasserstoffgas ist zunächst noch **atomar** und sehr reaktionsfreudig (vgl. V.44!): Es kann mit Chromaten (Formel: CrO_4^{2-} , gelb) und Dichromaten ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, orange) zu weniger giftigen Chrom-III-salzen (Cr^{3+} , grün) reagieren. Diese Reaktion entgiftet Chromate und Dichromate. Chromat kann alternativ auch mit **Fixiersalzlösung** (Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) behandelt werden. Sie wandelt bei Säurezugabe die krebserregenden Chrom-VI-Verbindungen (Chromate und Dichromate) ebenfalls in Chrom-III-salze um. Vorteil: Hierbei entsteht kein Wasserstoffgas als Nebenprodukt. Zum Ansäuern sollte hier Schwefelsäure eingesetzt werden, da Salzsäure mit Chrom-VI-Verbindungen u. U. zu Chlorgas reagieren kann.

Hilfe zur Versuchsauswertung von Redoxreaktionen: Reduktionsmittel geben Elektronen ab. Ihre Ladungs-/Oxidationszahl wird kleiner. Gute Reduktionsmittel sind z.B. unedle Metalle: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$, ebenso atomarer Wasserstoff, Kohlenstoff, Iodid- und Sulfid-Ionen sowie Fe^{2+} - und Thiosulfat-Ionen. Bestimmen und tabellieren Sie die Reduktionsmittel in V.41 bis V.49! Und welches sind hier die jeweiligen Oxidationsmittel? (Oxidationsmittel nehmen e^- auf, z.B.: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ↓).

LAC 07d: Nachweise mit Reduktionsmitteln / über Redoxreaktionen

V50: Zwei Bismutnachweise

(mit Eisen und Natriumhydroxostannat(II)-Lösung als Reduktionsmittel?)

- Geben Sie einen Eisennagel in eine salpetersaure Lösung von Bismut(III)-Kationen (z.B. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in verdünnter HNO_3) oder die unbekannte, zu untersuchende Lösung und lassen Sie ihn mind. 30 min lang stehen. Kontrollieren Sie anschließend, ob sich ein schwarzer Belag von elementarem Bismut gebildet hat.
- Eine Lösung von Bismut(III)-Kationen (z.B. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in verdünnter HNO_3) oder die unbekannte, zu untersuchende Lösung wird mit Soda oder verd. Natronlauge neutralisiert (pH 6,5 bis pH 8). Anschließend wird eine alkalische Zinn(II)-Lösung hinzugegeben. Diese wird hergestellt, indem man zu einer SnCl_2 -Lösung einer konzentrierte Ätznatron-Lösung (Natronlauge) zugießt, bis dass sich der anfängliche Niederschlag von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ wieder aufgelöst hat (pH > 11).

Hinweis: Bi ist edler als Eisen. Sn^{2+} -Ionen reduzieren Bi^{3+} -Ionen zu elementarem, schwarzem Bismut: $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Bi} \downarrow + 3 \text{Sn}^{4+}$.

V51: Die Amalgamprobe – ein Quecksilbernachweis (mit Kupfer als Reduktionsmittel)

Geben Sie unter Beachtung der H-/P-Sätze vorsichtig einen Tropfen salpetersaure Quecksilbergarnitratlösung (oder die unbekannte Analysesubstanz AS) auf ein Kupferblech, das in einem Uhrglas liegt. Beobachten Sie das Kupferblech. Eine silbrige, nicht abwischbare Verfärbung zeigt Quecksilberionen an.

Vosicht! H-/P-Sätze und Betriebsanweisung sind zu beachten: Alle **Quecksilberverbindungen** sind **giftig** und müssen daher gesondert entsorgt werden! Alle mit Quecksilber in Kontakt gekommenen Gefäße nach Benutzung mit Wasser spülen und das Spülwasser ebenfalls zu den Quecksilberabfällen geben! Handschuhe!

V52: Die Leuchtprobe – ein Zinn-Nachweis (mit atomarem Wasserstoff als Red.-Mittel)

- Lösen Sie für eine **Positivprobe** einige Körnchen SnCl_2 oder SnCl_4 in ca. 5 mL konz. Salzsäure, gießen Sie die Lösung unter dem Abzug in eine Porzellanschale und geben Sie einen Spatel Zinkpulver hinzu.
- Füllen Sie nun ein Reagenzglas (RG) mit kaltem Wasser, bringen Sie die Probe von außen auf das Reagenzglas (Reagenzglas in die reagierende Mischung in Porzellanschale eintauchen und umrühren) und halten Sie das Reagenzglas in die nichtleuchtende Brennerflamme.
- Der Versuch wird nun ggf. mit der unbekannten Analysesubstanz (AS) wiederholt. Diese Vorprobe zeigt dann an, ob Zinn-Ionen in der AS enthalten sind.

V53: Die Marsh'sche Probe – ein Arsen- und Antimon-Nachweis (mit atomarem Wasserstoff)

- Lösen Sie für eine **Positivprobe** einige Körnchen Antimonchlorid (SbCl_3) und einige Körnchen Kupfersulfat (CuSO_4) im Reagenzglas in 3-4 mL Salz- oder Schwefelsäure ($c \approx 1-4 \text{ mol/L}$).
- Versehen Sie das Reagenzglas unter dem Abzug mit einem Spatel Zinkpulver und anschließend rasch mit einem zuvor bereitgelegten, durchbohrten Stopfen und einem gebogenem, zur Spitze (Kapillare) gezogenen Glasrohr aus schwerschmelzbarem Glas.
- Warten Sie etwas ab, damit die Luft vollständig verdrängt wird, und nehmen Sie sodann zur Sicherheit eine Knallgasprobe vor. Anschließend wird entweder an der verjüngten Stelle mit einem Spärbrenner erhitzt (Bildung eines schwarzglänzenden Belages in der Kapillare hinter der erhitzten Stelle) oder aber das austretende Gas an der ausgezogenen Spitze entzündet. Hält man eine Porzellanschale vor die Flamme, so bildet sich auch hier eine schwarze, glänzende Schicht (Sb-Spiegel).
- Falls die Analysesubstanz auch arsenhaltig sein kann (je nach Betriebsanweisung der Lehrerin/des Lehrers), so ist unter Aufsicht der Lehrkraft auf gleiche Weise auch eine Kontrollprobe auf Arsen durchzuführen (mit AsCl_3 statt SbCl_3): Während der As-Spiegel in einer Mischung aus je 2 mL konz. Ammoniakwasser und konz. Wasserstoffperoxid löslich ist (Oxidation zu Arsenationen), löst sich der Sb-Spiegel nur sehr schwer.
- Führen Sie den Versuch nun mit der AS durch und vergleichen Sie das Resultat mit der Positivprobe (Vorprobe auf Antimon- und Arsen-Ionen)

Vosicht! H-/P-Sätze und Betriebsanweisung sind zu beachten: Alle **Arsenverbindungen** sind **giftig** und dürfen daher, wenn sie nicht ohnehin durch **Antimonverbindungen** ersetzbar sind, nur in kleinstmöglichen Mengen (verdünnte Lösungen, tropfenweise) verwendet werden. Jeglicher Hautkontakt mit der Probe- bzw. Salzlösung ist zu vermeiden (Handschuhe!). Stibin (SbH_3) und Arsin (AsH_3) dürfen nur unter dem Abzug hergestellt werden! Vor jeder Arbeitspause und nach dem Aufräumen gründlich die Hände waschen!

LAC 07e: Oxidationsmittel und Nachweise mit Oxidationsmitteln

V54: Das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat

- a) Eine verdünnte wässrige Lösung von Kaliumpermanganat wird zunächst mit vers. Schwefelsäure angesäuert und dann mit einer ca. 10%igen H_2O_2 -Lösung bis zur Entfärbung versetzt.
- b) In einem zweiten Experiment wird die entsprechende Umsetzung ohne Säurezusatz durchgeführt.
- c) Zu je einigen mL einer konz. wässrigen Iodlösung und verdünnter Kaliumpermanganatlösung gebe man tropfenweise eine verd. wässrige Lösung von Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Auswertung: Aus dem Thiosulfat wird in Reaktion mit Iod durch Elektronenabgabe Tetrathionat (s.o., V.48). Bei der Reaktion mit Kaliumpermanganat entstehen hingegen unter Umständen neben Braunstein auch Sulfat-Ionen. Erstellen Sie die Reaktionsgleichungen!

V55: Der Mangannachweis mit Blei(IV)-oxid (Pb^{4+} als Oxidationsmittel)

Einige mL MnSO_4 -Lösung (Positivprobe) oder die auf Mn^{2+} -Ionen zu untersuchende, salpetersaure Probelösung (AS, mind. Tropfen) wird in einem Reagenzglas mit 1-2 mL konz. HNO_3 (= 65 % = 14 mol/L) und 1 Spatelspitze Mn-freiem Blei-IV-oxid PbO_2 (ggf. Blindprobe!) versetzt, unter dem Abzug einige min gekocht und zum Abkühlen und Absetzen-Lassen in einen Reagenzglasständer gestellt. Eine rosaviolette Flüssigkeit über dem Sediment von restlichem PbO_2 und MnO_2 weist MnO_4^- nach.

V56: Die Oxidationsschmelze – ein Chrom- und Mangannachweis (mit NO_3^- als Ox.-Mittel)

Hinweis: Unlösliche Chromsalze, Braunstein, MnO_2 , und Chromgrün, Cr_2O_3 können mit dieser Methode in einem Schmelztiegel in lösliche und somit nachweisbare Salze überführt werden („**Aufschluss**“ einer säure-unlöslichen Analysesubstanz AS. Bei einer Durchführung auf einer Magnesiumrinne (mit kleinerer Menge an gemörsertem Gemisch) kann mit dieser Methode eine Probe auf eventuell in einer AS vorhandene Cr^{3+} - oder $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ -Ionen vorgenommen werden („**Vorprobe**“). Bei einem **Aufschluss** geht es also darum, ein in Wasser und Säuren unlösliches Salz durch eine **chemische Reaktion** in einen löslichen Stoff zu überführen, der dann durch Auslaugen (**Digerieren**) aus dem erkalteten Schmelzkuchen gelöst werden kann. Der Nachweis in wässriger Lösung erfolgt bei Zugabe von spezifischen Nachweismitteln durch Ausfällung oder Farbreaktion. Das heißt: Nur lösliche Salze können nasschemisch nachgewiesen werden.

Durchführung:

1. Verreiben Sie eine Spatelspitze der aufzuschließenden Substanz (Braunstein oder Chromgrün) mit der 5- bis 7-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Soda und Salpeter.
2. Erhitzen Sie das Gemisch auf einer Magnesiumrinne in der Oxidationszone auf Rotglut, bis dass die Gasentwicklung aufhört.
3. Ist die Schmelze blaugrün, so ist das ein Hinweis auf Mangan (Mn). Lösen Sie sie in diesem Fall zur Prüfung auf Mn auf einem Uhrglas in wenig Wasser und lassen Sie einen Tropfen konz. Essigsäure von der Seite her zufließen. Ein Farbumschlag von grün (Manganat) nach violett (Permanganat) zeigt Mangansalze an.
4. Ist der Schmelzkuchen stattdessen gelb gefärbt, so ist das ein Hinweis auf Chrom (Chromat, Entsorgungsvorschriften beachten!).

Auswertung: a) Zählen Sie die einzelnen Arbeitsschritte auf.

b) Geben Sie an, wo hier chemische Reaktionen stattfinden, und begründen Sie die Notwendigkeit des jeweiligen Arbeitsschrittes, insbesondere die Notwendigkeit jeweils in der Versuchsvorschrift angegebenen Auslaugens, Waschens oder Digerierens der Feststoffe bzw. Schmelzkuchen!

V57: Der Halogenidnachweis mit Chlorwasser (als Oxidationsmittel)

Hinweis: Diese Nachweisreaktion wird durch Schwermetallkationen und Laugen gestört. Bei Nachweisen aus unbekannten Analysesubstanzen AS sind sie daher zuvor zu entfernen, indem man die Probe mit Soda Na_2CO_3 und Wasser aufkocht und ausgefallene Schwermetallcarbonate und -hydroxide abfiltriert. Das schwermetallfreie Filtrat, der „**Sodauszug**“ (SA), wird mit etwas HNO_3 auf $\text{pH} < 6$ gebracht.

Durchführung: Einige mL iodid- oder bromidhaltige Lösung (Positivprobe) oder etwas salpetersaurer SA (von der AS) werden im Reagenzglas mit etwas Chlorwasser zusammengebracht und mit 1 mL Hexan überschichtet. Die Mischung wird vorsichtig geschüttelt (Schutzbrille, Gummistopfen!). Eine orangebraune Färbung der Hexanphase zeigt Brom an, eine rosaviolette Hexanphase Iod.

Achtung: Ein Überschuss von Chlor oder H_2O_2 stört: Es kann wieder zur Entfärbung kommen. Sulfidionen reagieren ggf. zu gelbem Schwefel (Trübung), der sich jedoch in Hexan nicht löst.

Kapitel 8: Komplexbildungs-Reaktionen (Ligandenaustausch)

AB 08a: Komplexe

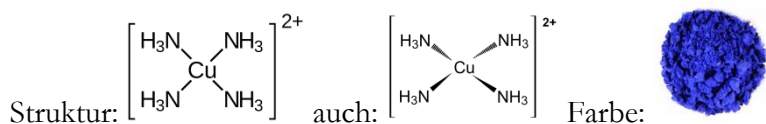
- Komplexbildungs-Reaktionen sind Austauschreaktionen, bei denen Bindungen „höherer Ordnung“ entstehen (Komplexe, koordinative Verbindungen):
- **Komplexe** sind Verbindungen, die sich unabhängig von Oxidations- und Ladungszahlen bilden, indem Metall-Kationen (mit freien d-Orbitalen, *Lewis*-Säuren) zu Zentralatomen werden, die mit Liganden verbunden sind.
- **Liganden** sind Teilchen, die freie Elektronenpaare aufweisen (*Lewis*-Basen). Mehrzählige Liganden (Chelatbildner) weisen mehrere freie Elektronenpaare auf.
- **Koordinationszahlen** geben an, wie viele koordinative Bindungen ein Zentralatom eingehen kann (d. h. wie viele einzählige Liganden es binden kann).
- **Ligandenaustausch-Reaktionen** sind Gleichgewichts-Reaktionen, bei denen ein Zentralatom seine Liganden austauscht.

Neben den ionischen, kovalenten und metallischen Verbindungen gibt es also eine weitere Verbindungsklasse.

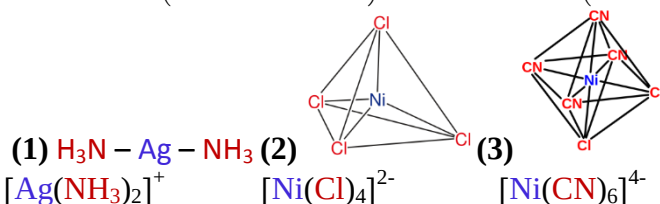
Beispiel: Nachweis von Kupferionen durch Zusammengeben von Kupfer(II)-chlorid und Ammoniakwasser: $\text{CuCl}_2 + 4 \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

In allen bisher bekannten Verbindungen ist Kupfer ein- oder zweiwertig. In dieser Verbindung werden neben den beiden Chloridionen jedoch noch vier Ammoniakmoleküle gebunden. Auch in einer CuCl_2 -Lösung kann nach Zugabe eine Verbindung entstehen, in der ein Cu^{2+} -Ion vier Cl^- -Ionen bindet – das hellgrüne $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$ -Anion: $\text{CuCl}_2 + 2 \text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$

Stoffe, in denen ein **Zentralatom** (Metall-Kationen wie z.B. Cu^{2+}) von **Liganden** umgeben wird (von Ionen oder Molekülen wie Cl^- und NH_3 , die ihre freien Elektronenpaare dem Zentralatom zur Verfügung stellen), werden als **Komplexe** bezeichnet. Aufgrund ihrer „koordinativen Bindung“ entsteht ein Wechselspiel zwischen Elektronen und Licht, das sich in Form von hoher Farbkraft zeigt (nicht, wie bei den Metallen, in Form von Glanz). Diese Komplexe sind darum oft bunt. Die **Koordinationszahl** (KoZ) des Zentralatoms gibt an, wie viele Elektronenpaare ihm zur Verfügung stehen. In Kupfer(II)-Komplexen wie z.B. dem Cu^{2+} -Ammoniak-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Name: Kupfertetramminkomplex) ist die KoZ z.B. vier:



Im Cu^{2+} -Wasser-Komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ (in der Abb. rechts ganz links) ist sie ebenfalls vier, genau wie im $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex (tiefblau, Mitte). Beide haben eine tetraedrische Struktur. Der tiefblaue Cu^{2+} - NH_3 -Komplex wird als Nachweisreaktion für Cu^{2+} -Ionen genutzt (alternativ zum Nachweis mit Blutlaugensalz-Lösung, bei dem durch Fällungsreaktion das Salz $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (braunrot) entsteht (rechte Abb. ganz rechts). Andere Komplexe sind linear (KoZ 2, also 2 Liganden an einem Metallion (dem Zentralatom) oder oktaedrisch (KoZ 6):



Ein linearer, ein tetraedrischer und ein oktaedrischer Komplex, Foto: Nickelkomplexe, ganz links das grüne $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in wässriger NiSO_4 -Lösung. (Bildquellen: Formel (2) und das Foto rechts aus wikimedia commons, gemeinfrei, Formel (3): Philnate/de:Benutzer:Backwahn, Lizenz: CC-BY-SA-3.0)



(Abb. gemeinfrei, wikimedia commons)



AB 08b: Benennung komplexer Verbindungen („höherer Ordnung“)

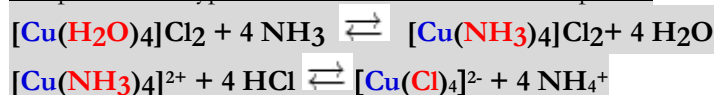
Benennungsprinzip komplexer Verbindungen (Namenselemente)

1. **Zahlsilbe** (für die Anzahl der Liganden im Komplex),
2. **Name des/der Liganden**,
3. **Name des Zentralatoms**, in anionischen Komplexen latinisierter Name mit Endung **-at** (Vanadat (V), Chromat (Cr), Molybdat (Mo), Wolframat (W), Manganat (Mn), Ferrat (Fe), Cobaltat (Co), Platinat (Pt), Cuprat (Cu), Argentat (Ag), Aurat (Au), Zinkat (Zn), Aluminat (Al), Stannat (Sn), Plumbat (Pb), Antimonat / Stibat (Sb), Bismutat (Bi); analog den Anionen Sulfat, Carbonat usw.),
4. **Oxidationszahl des Zentralatoms** (sofern mehrere Oxidationsstufen möglich sind),

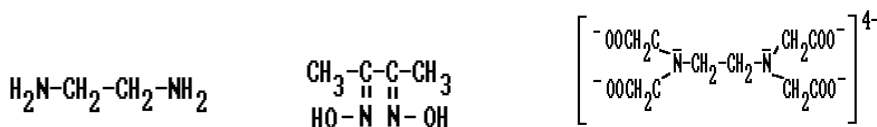
Die Koordinationszahl n ist unabhängig von der Ionenladung $\pm m$ des Zentralatoms Z . Komplexe werden daher in Formeln mit eckigen Klammern gekennzeichnet: $[Z(L)_n]^m$ (n = Koordinationszahl, $\pm m$ = Gesamtladung des Komplexes, Ionenladung). Komplexe sind wichtige Reagenzien. Sie entstehen in Gleichgewichtsreaktionen, indem sich Liganden an Zentralatome anlagern, sie tauschen ihre Liganden aus oder dissoziieren wieder:



Beispiel für die typische Reaktionsweise von Komplexen:



Hinweise: Zentralion sind meist Schwermetallionen hoher Ladung mit kleinen Ionenradien. Häufige Liganden sind die Halogenide F^- , Cl^- , Br^- , I^- , das Hydroxidion OH^- , das Cyanidion CN^- , das Thiosulfat-Ion $S_2O_3^{2-}$ oder auch ungeladene Moleküle mit freien (nichtbindenden) Elektronenpaaren wie H_2O , NO oder NH_3 . Auch organische Moleküle können als Liganden Verwendung finden.

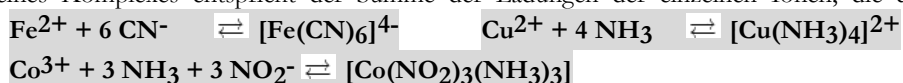


Beispiele für Liganden: Das Ethylendiamin- und das Dimethylglyoxim-Molekül (Letzteres, abgekürzt: DMG, mittig), rechts das Ethylendiamintetraacetat (EDTA, "Komplexon"), das 6 Koordinationsstellen besitzt

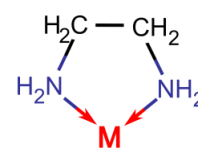
Es gibt auch Komplexe, bei dem sich ein Ligand von zwei Seiten her an ein Metallatom M bindet. So kann sich z.B. das vom Ammoniak abgeleitete Molekül Ethylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ mit seinen zwei Aminogruppen $-NH_2$ bzw. deren freien Elektronenpaaren am Stickstoffatom koordinativ an das Zentralatom binden. Dann entsteht der Chelatkomplex $[M(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)_2]^{2+}$, z.B. mit $M = Ni^{2+}$ (Struktur siehe rechts). Solche Komplexe, die mit **zwei- oder mehrzähligen Liganden** (Liganden, die mehr als eine Koordinationsstelle haben) gebildet werden, heißen **Chelatkomplexe**. Sie haben gegenüber den Komplexen mit einzähligen Liganden eine erhöhte Stabilität. Wenn man in einem Hexaquo-kobalt(III)-Komplex Wasser gegen Ethylendiamin (abgekürzt: en) austauscht, so werden 6 Moleküle Wasser durch 3 Moleküle Ethylendiamin ersetzt:



EDTA bildet sogar mit Erdalkalitionen, die nur wenig Neigung zur Komplexbildung haben, sehr stabile Komplexe. Deshalb wird es zur volumetrischen Bestimmung von Metallkationen, der "Komplexometrie", verwendet. Die Ladung eines Komplexes entspricht der Summe der Ladungen der einzelnen Ionen, die den Komplex bilden:

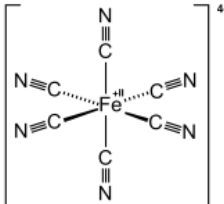
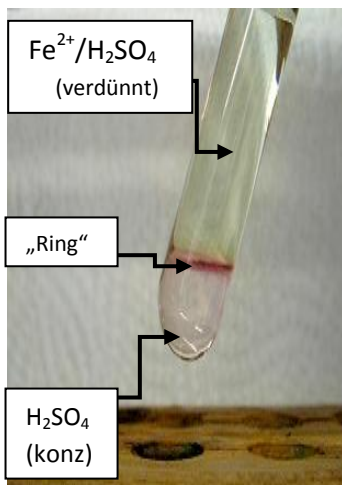
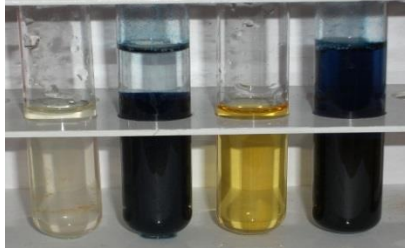
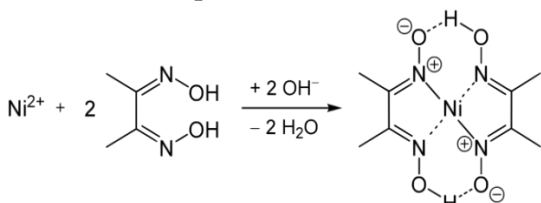
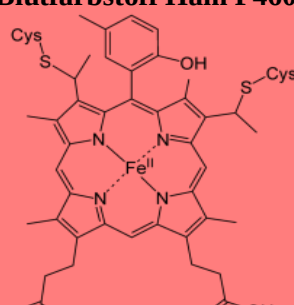
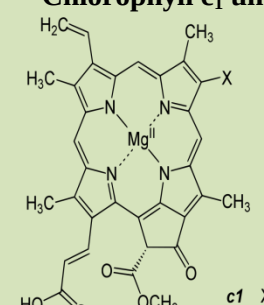


(Eine Besonderheit bei Komplexen ist das Auftreten von Isomeren. Isomere sind Verbindungen, die die gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Molekülstrukturen und Eigenschaften haben. Die verschiedenen Isomeriearten seien hier nur genannt: cis-trans-Isomerie, Spiegeldisomerie, Ionisationsisomerie, Ligandenisomerie, Salzisomerie, Koordinationsisomerie)



(Bildquelle: aus wikipedia commons, gemeinfrei)

AB 08c: Wichtige Komplexe

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  Eisen-Nachweis mit gelbem Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat-II, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$): Das komplexe Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ fällt mit Fe^{3+}-Ionen als „Berliner Blau“ aus: $4 \text{Fe}^{3+} + 3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow (\text{blau})$ 	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (verdünnt) „Ring“ H_2SO_4 (konz) 	<u>Nitratnachweis mit Komplexbildung:</u> 1) Unbekannte Probe mit verdünnter Schwefelsäure und frischer Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzen (Fe^{2+} reduziert Nitrat zu NO-Gas) 2) Reagenzglas schräg halten und mit Hilfe einer Pipette mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichten (vom Rand her einlaufen lassen ohne zu vermischen; H_2SO_4 ermöglicht Bildung des Fe^{2+}-NO-Komplexes durch Wasserentzug aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) <u>Beobachtung:</u> An der Phasengrenzfläche entsteht ein brauner Ring, der Eisennitrosylkomplex $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
Fe-Nachweis mit Thiocyanat SCN^-: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ 	Ringprobe: Nachweisreaktion für NO_3^- mit Komplexbildung: $3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Redox) und: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ (schwach gelbgrünlich) sowie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (gelb-bräunlich) und deren Nachweise mit Blutlaugensalzen (als Berliner Blau, s.o.).	Der Nickel-DMG-Komplex:  Jedes Molekül Dimethylglyoxim (DMG) hat zwei Stickstoffatome, die sich an das Nickel-Ion binden können. Aus Ni^{2+}-Lösungen entstehen bei Zugabe von DMG-Lösungen himbeerrote Niederschläge von $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2]$. 	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  Der Diamminsilber-Komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ als Strukturformel und als Kalottenmodell. Er entsteht aus dem etwas leichter löslichen AgCl schon mit verdünntem Ammoniakwasser NH_3, aus AgBr nur noch mit konz. NH_3 und AgI wird von NH_3 garnicht mehr gelöst.	Der rote Hämoglobin-Blutfarbstoff Häm P460: 	Der Blattgrün-Komplex Chlorophyll c_1 und c_2:  c_1 X: CH_2-CH_3 c_2 X: $\text{CH}=\text{CH}_2$
 Buntmetallsalze (Bildquelle: Puppy8800 - Own work, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7624502 – alle anderen Abb. auf dieser Seite: Wikimedia commons, gemeinfrei)	Der farblose Hexafluoroferrat(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-}$ ist oktaedrisch, ebenso wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 	

Üb 08a: Üb(erleg)ungsaufgaben zu Arbeitsblatt Nr. 8: Ligandenaustausch-Reaktionen

1) Geben Sie an, welche Zentralatome und Liganden in den fünf Komplexen in Abb. 1 vorliegen und nennen Sie die Koordinationszahlen der Zentralatome (vgl. Tabelle unten). Bilden Sie auch die Namen der Komplexe.

2) Geben Sie an, wie man den Komplex in Abb. 2 links in den rechts daneben abgebildeten überführen kann. Welche Reagentien sind hierzu nötig – und welche Nebenreaktionen können auftreten?

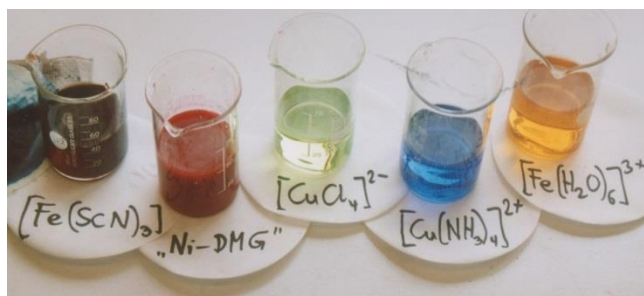


Abb. 1: Lösungen und Niederschläge von Komplexen im Labor

Komplex	Zentralatom und Koordinationszahl	Ligand
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$		
„Ni-DMG“	Ni^{2+} 4	„DMG“
$[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$		
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		



Abb. 2: Zwei Kupferkomplexe

3) Geben Sie an, welche Reaktionen ablaufen, wenn man

a) Nickel(II)-Ionen mit einer ethanolischen Dimethylglyoxim-Lösung versetzt (Abb. 3 rechts), und

b) eine Lösung, die Nitrat-Ionen enthält, mit einer verdünnten, schwefelsauren Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt und diese anschließend mit konz. Schwefelsäure unterschichtet (Abb.4).

Bilden Sie die drei Reaktionsgleichungen dieser Vorgänge.

Hinweise: Fe^{2+} -Ionen sind ein gutes Reduktionsmittel, Nitrat-Ionen ein Oxidationsmittel. Letztere werden hier zu Stickstoffmonoxid NO reduziert. Beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure entsteht an der Phasengrenze anschließend ein brauner Ring, da die komplexen Hexaquo-eisen(II)-Kationen der Eisen(II)-sulfatlösung einen der sechs Aquo-Liganden gegen das NO-Molekül austauschen, so dass der braune Komplex „Pentaquonitrosyleisen(II)-Kation“ entsteht.

a) $\text{Ni}^{2+} + \dots \rightarrow [\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2] \downarrow$ (Fällungsreaktion)

b) $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + \dots \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \dots \text{NO} + \dots$ (Redoxreaktion)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightarrow \dots + \text{H}_2\text{O}$ (Ligandenaustausch)

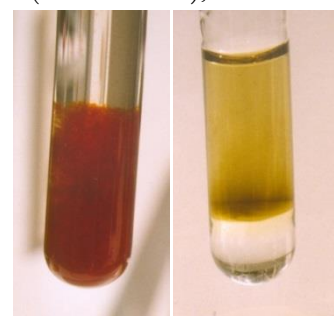


Abb. 3+4: Nachweise von Nickel(II)-Ionen (links) und Nitrat-Ionen (rechts) im Labor

4) Im Labor finden Sie neun Reagentien (Abb.5, von links). Die Formeln sind AlCl_3 , NaBr , Na_2CO_3 , MgSO_4 , HCOONa , CuCl , AgNO_3 , FeCl_3 und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, - viele weisen zudem den Zusatz „ $\cdot x\text{H}_2\text{O}$ “ auf.

- Welche der Salze können Komplexe oder farbige Lösungen bilden?
- Benennen Sie die Salze und die mit Wasser möglichen Komplexe.
- Erklären Sie den Unterschied zwischen Kristallwasser und Aquo-Komplex am Beispiel von „ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ “ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



Abb. 5: Salze im Labor (Bildnachweis Abb. 1 bis 5: Eig. Fotos)

Üb 08b: Üb(erlegungsaufgaben zu AB08 Ligandenaustausch-Reaktionen

Namen von Komplexen und Liganden

Zentralatom	Name als Anionenkomplex	Ligand	Liganden-Name
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	-ferrat(II), -ferrat(III)	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$	fluoro-, chloro-, bromo-
$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	-cobaltat(II), -niccolat(II)	$\text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$	iodo-, cyano-, thiocyno-
$\text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$	-argentat(I), -aureat(III)	$\text{O}^{2-}, \text{OH}^-$	oxo-, hydroxo-
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	-zinkat(II), -cadmat(II)	$\text{S}^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thio-, thiosulfato-
$\text{Hg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	-mercurat(II), -manganat(II)	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$	aquo-, ammin-
$\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	-stannat(II), -plumbat(II)	$\text{CO}, \text{NO}, \dots$	carbonyl-, nitrosyl-/nitroso ...
$\text{Bi}^{3+}, \text{Mo}^{5+}$	-bismutat(III), -molybdät(V)	-di- 2, -tri- 3, -tetra- 4, -penta- 5, -hexa- 6	

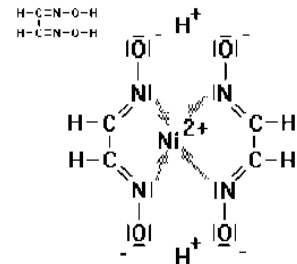
Hinweis: Das nachzuweisende Ion in einer unbekannten Probelösung (der Analysesubstanz AS) wird **Analyt** genannt, die begleitenden Stoffe sind die **Matrix**.

Übungsaufgaben:

1) Für „Anfänger“:

Geben Sie an, wie folgende Analyten und Nachweismittel miteinander reagieren und welche Farbe die Reaktionsprodukte aufweisen:

- Kupfer(II)-Ionen mit Ammoniakwasser,
- Kupfer(II)-Ionen mit Chloridionen im Überschuss,
- Bismut(III)-Ionen mit Iodidionen im Überschuss,
- Silberhalogenidniederschläge mit Ammoniakwasser,
- Silberionen mit Thiosulfationen im Überschuss,
- Silberionen mit Thiosulfationen im Unterschuss,
- Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanat-Ionen,
- Eisen(III)-Ionen mit Fluorid-Ionen,
- Eisen(II)-Ionen (als Hexaquo-Komplexe) mit NO-Gas (Bei der Ringprobe),
- Nickel(II)-Ionen mit Dimethylglyoximlösung (DMG, Formel rechts).



2) Für „Profis“:

- Erklären Sie am Beispiel des Hexafluoroferrat-III-Komplexes folgende Begriffe aus der Komplexchemie in je ein bis zwei ganzen Sätzen:
 - Koordinationszahl, a2) Ligand, a3) Zentralatom, a4) Ligandenaustausch.
- Benennen Sie folgende Komplexe und Komplexsalze:
 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, b2) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, b3) $\text{K}[\text{Bi}(\text{I})_4]$, b4) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, b5) $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, b6) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, b7) $[\text{Sn}(\text{Cl})_6]^{2-}$
- Die Verbindung 1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin, abgekürzt en) bildet mit CoCl_3 -Lösung ein grünes Reaktionsprodukt (Formel: $[\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, Name: Dichlorobis(1,2-diaminoethan)cobalt-III-chlorid). Erklären Sie, welche Art von Verbindung hier vorliegt und wie sie entsteht.
- Bilden Sie die Summenformel folgender Komplex-Ionen und Komplexsalze:
 - Tetrahydroxoaluminat, d2) Natriumtetrahydroxoaluminat, d3) Hexaachrom-III-chlorid, d4) Kaliumhexachloroplatinat-IV, d5) Ammoniumtetrachlorocuprat-II
- Das farblose Kupfersulfat (wasserfrei, CuSO_4) wird in Wasser gelöst blau (Koordinationszahl von Cu^{2+} ist 4). Gibt man etwas Ammoniakwasser hinzu, so entsteht zunächst ein hellblauer Niederschlag, der sich anschließend im Ammoniaküberschuss mit tiefblauer Farbe löst. Wird diese Lösung tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt, so verläuft dieser Vorgang rückwärts, wobei zusätzlich ein weißer Rauch entsteht (über der Flüssigkeit) und am Ende eine grüne Lösung (bei HCl-Überschuss).
- Erklären Sie die hier gemachten Versuchsbeobachtungen mit den hier ablaufenden Reaktionen (*Hinweis: es finden u. a. Ligandenaustausch-Reaktionen statt*).
 - Erstellen Sie deren Reaktionsschemen.

LAC 08a: Ligandenaustausch-Reaktionen an Cu^{2+} - und Ag^{+} -Ionen

V58: Kupferkomplexe mit H_2O , NH_3 und Cl^- als Liganden

1. Erhitzen Sie Kupfersulfat-pentahydrat im Reagenzglas, bis dass Wasser verdampft und die hellblaue Färbung verschwindet (danach nicht weiter erhitzen!).
2. Geben Sie zum so entfärbten Salz einige Tropfen Wasser.
3. Versetzen Sie die entstandene Lösung tropfenweise mit konz. Ammoniaklösung, bis dass der anfängliche Niederschlag wieder gelöst wird. Teilen Sie diese Lösung auf zwei Reagenzgläser auf.
4. In dem einen Reagenzglas versetzen Sie die Lösung mit 1 Spatel NaCl und säuern Sie die Lösung mit konz. HCl an (bis pH ca. 2-3).
5. Im 2. Reagenzglas gießen Sie Brennsprit (Ethanol) zur Kupfer-Komplex-Lösung, so dass ein Niederschlag entsteht. Filtrieren Sie ihn und waschen Sie den Filtrerrückstand mit Ethanol.
6. Geben Sie je 2 mL Kupfer-II-sulfat- oder Kupfer(II)-chlorid-Lösung in drei Reagenzgläser.
7. Fügen Sie im 1. Reagenzglas einen Eisennagel hinzu (ca. 30 min stehen lassen!), im 2. einige mL Natronlauge und im 3. einige mL kalt gesättigte Sodalösung (Na_2CO_3).
8. Stellen Sie sich aus Kupfer(II)-salz-Lösung und konz. Ammoniakwasser tiefblaue Kupfertetramminkomplex-Lösung her (Cu-Nachweis, vgl. oben, Schritt 3 + V.40 A1), teilen Sie diese auf drei Reagenzgläser auf und wiederholen Sie die drei vorausgegangenen Reagenzglasversuche wie in Schritt 7: Fügen Sie im 1. Reagenzglas einen Eisennagel hinzu, im 2. einige mL Natronlauge und im 3. einige mL kalt gesättigte Sodalösung (Na_2CO_3).
9. Geben Sie zu ca. 2 mL Kupfer-II-sulfat- oder Kupfer(II)-chlorid-Lösung ca. 3 mL konz. NaCl-Lösung und fügen bis zur Grünfärbung der Lösung tropfenweise konz. Salzsäure hinzu.
10. Fügen Sie zu dieser Lösung anschließend portionsweise konz. NH_3 hinzu, bis pH=10 erreicht ist.

V59: Silberkomplexe mit NH_3 und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ als Liganden

1. Versetzen Sie 1 mL AgNO_3 -Lösung mit 1 Tropfen NaCl-Lösung.
Lösen Sie den Niederschlag (AgCl) durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter NH_3 -Lösung!
Geben Sie nun 1 Tropfen KBr-Lösung hinzu und beobachten Sie die Fällungsreaktion.
Fügen Sie unter weiterer Beobachtung zunächst 1 – 2 mL verdünntes Ammoniakwasser hinzu, anschließend konz. Ammoniakwasser bis zur Auflösung des AgBr -Niederschlags.
2. Fügen Sie zur Lösung aus Arbeitsschritt Nr. 2 zunächst drei Tropfen KI-Lösung hinzu, anschließend einige mL kalt gesättigte Natriumthiosulfatlösung (Fixiersalz: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bis zur Lösung des AgI -Niederschlags.
3. Geben Sie je 2 Tropfen AgNO_3 -Lösung und NaCl-Lösung zusammen. Lösen Sie den Niederschlag in verdünnter NH_3 -Lösung. Halbieren Sie die Lösung und neutralisieren Sie einen Teil anschließend mit HNO_3 (verdünnt). Den 2. Teil versetzen Sie mit einigen Tropfen NaI- oder KI-Lösung.

Hinweise zur Auswertung zu V.58 und 59: Tabellieren Sie die hergestellten Produkte und erstellen Sie Reaktionsschemen. Formulieren Sie die Ligandenaustausch-Reaktionen ähnlich wie z. B. bei: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Die Koordinationszahl der Ag-Komplexe ist 2, bei Kupfer 4. Nach Zugabe von KI zu AgNO_3 reicht NH_3 nicht mehr als Komplexbildner aus, um AgI zu lösen. Hier wird Natriumthiosulfatlösung (Fixiersalz: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) zugegeben: Es entsteht der lösliche Dithiosulfatoargentat-I-komplex mit der Formel $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Bei der Zugabe von verd. NH_4OH zu Cu^{2+} -Lösung entsteht zunächst Kupfer-II-hydroxid, bei weiterer Zugabe (Erhöhung der NH_3 -Konzentration) schließlich der tiefblaue Kupfer-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

V60: Sichtbarer Zerfall eines Komplexes

Durchführung:

Mischen Sie gleiche Mengen von etwas FeCl_3 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (mit je $c = 0,1 \text{ mol/L}$).

Auswertung:

Die Reaktion von Eisen(III)-chlorid FeCl_3 (aq) mit Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (aq):

- a) Schneller, 1. Schritt: $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+ + 2 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (Produkt violettrot - Komplexbildung)
- b) Langsamer, 2. Schritt: $2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (Produkt farblos - Redoxreaktion)
- c) Gesamtreaktion: $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

LAC 08b: Kationennachweise über Komplexe und Maskieren von Ionen

V61: Nachweise von Eisenionen durch Komplexbildung und -ausfällung

- a) **Eisen-Nachweis als „Berliner Blau“:** Versetzen Sie ca. 10 Tropfen FeCl_3 -Lösung (Positivprobe, alternativ auch ca. 1 mL Lösung Ihrer unbekannten Analysesubstanz AS) in einem Reagenzglas RG mit etwas Lösung von gelbem Blutlaugensalz, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Kaliumhexacyanoferrat-II, ein anionischer, löslicher Eisenkomplex). Es entsteht der unlösliche Komplex „Berliner Blau“ (Nachweisreaktion): $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Fällungsreaktion). Andere Schwermetall-Kationen können diesen Nachweis stören.
- b) **Eisen-Nachweis mit Thiocyanat:** Versetzen Sie FeCl_3 -Lösung (Positivprobe, alternativ auch ca. 1 mL Lösung Ihrer unbekannten Analysesubstanz AS) mit einer Lösung von Kalium- oder Ammoniumthiocyanat (KSCN oder NH_4SCN). Es entsteht ein roter Komplex.

Zusatzinfo: Umgekehrt sind Nachweise von Thiozyanat- und Hexacyanoferrat-Anionen möglich über:
 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ blutrote Lösung: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{KSCN} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3 \text{K}^+$ und über o.g. Fällung von Berliner Blau:
 $4 \text{Fe}^{3+} + 3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{gelb})} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow_{(\text{blau})}$ und: $3 \text{Fe}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{(\text{rot})} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow_{(\text{blau})}$

V62: Komplexbildung weiterer Kationen mit Hexacyanoferraten, Thiocyanat und Iodid:

- a) **Nachweis von Fe^{2+} -Ionen mit rotem Blutlaugensalz, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Kaliumhexacyanoferrat-III):** Versetzen Sie ca. 10 Tr. FeSO_4 -Lösung (Positivprobe, alternativ auch ca. 1 mL Lösung Ihrer AS) in einem RG mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Kaliumhexacyanoferrat-III).
- b) **Nachweis von Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} mit rotem Blutlaugensalz:** Vergleichsproben: Wiederholen Sie Schritt a) mit jeweils einer der vier folgenden Vergleichslösungen: ZnSO_4 -, CoSO_4 -, NiSO_4 - und CuSO_4 -Lösung. Vergleichen Sie die Farbtöne der Niederschläge Nd.
- c) **Nachweis von Bi^{3+} -Ionen mit Iodid:** Geben Sie etwas salpetersaure $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (Positivprobe) oder ca. 1 mL Lösung Ihrer unbekannten Analysesubstanz AS in ein Reagenzglas RG. Fügen Sie tropfenweise KI- oder NaI-Lösung hinzu, bis dass sich der anfänglich schwarze Nd. von BiI_3 wieder unter Bildung des orangen Komplexes $[\text{Bi}(\text{I})_4]^-$ auflöst.
- d) **Nachweis von Co^{2+} -Ionen mit Thiocyanat (mit Komplex-Extraktion):** Geben Sie etwas $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - oder CoSO_4 -Lösung (Positivprobe) oder ca. 1 mL Lösung Ihrer AS in ein RG. Fügen Sie einen Spatel NH_4SCN oder KSCN und ca. 0,5 mL Pentanol (Amylalkohol) hinzu. Verschließen Sie das RG mit einem Gummizopfen und schütteln Sie. So wird der entstandene Komplex von der wässrigen in die organische Lösemittelphase extrahiert.

V63: Entstörung durch „Maskieren“ störender Ionen beim Co^{2+} -Nachweis mit Thiocyanat

- a) Führen Sie den Co^{2+} -Nachweis aus V.62d mit etwas FeCl_3 -Lösung durch (vgl. V. 61b). Wiederholen Sie den Versuch mit einer Mischung aus Co^{2+} - und Fe^{3+} -Lösung: Das Co^{2+} -Ion lässt sich nicht nachweisen, wenn das störende Fe^{3+} -Ion zugegen ist.
- b) Wiederholen Sie den Versuch mit dem FeCl_3 - CoCl_2 -Gemisch nun unter vorheriger Zugabe einer Spatelspitze von festem KF oder NaF: Das Fe^{3+} wird in den farblosen, reaktionsträgen Komplex $[\text{Fe}(\text{F}_6)]^{3-}$ überführt („Entstörung“ des Co^{2+} -Nachweises durch „Maskieren“ des störenden Fe^{3+} -Ions mit Fluoridionen).

V64: Der Nickelnachweis mit Dimethylglyoximlösung („DMG“):

Die NiSO_4 -Lösung (Positivprobe) bzw. die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung Ihrer AS (1-2 mL) wird mit 1-3 Tropfen gesättigter, alkoholischer Dimethylglyoxim (DMG, Diacetyldioximlösung) versetzt. Ein himbeerroter Nd. (**Chelatkomplex**) zeigt Nickelionen an.

Hinweise: „DMG“-Lösung ist die ethanolische Lösung der organischen Verbindung Dimethylglyoxim, ein zweizähliger Ligand. Beachten Sie hier die H- und P-Sätze des Lösemittels Ethanol! Die Erfassungsgrenze EG für diese Reaktion liegt bei nur : 0,16-2,0 $\mu\text{g Ni}^{2+}$, die Dimethylglyoximlösung „DMG“ bildet mit Nickel-II-ionen einen himbeerroten, komplexen Niederschlag: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{C}_2\text{H}_2(\text{NOH})_2 \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_2] \downarrow$ (Nickel-DMG, auch Nickel-Diacetyldioxim, himbeerrot). Starke Oxidationsmittel wie H_2O_2 oder Nitrate stören die Fällung (nur rotorange Färbung), Fe^{2+} -Ionen stören durch rote und Co^{2+} -Ionen durch braunrote Färbung (in ammoniakalischer Lösg.). Auch Cu^{2+} -Ionen können stören (Violett färbung) sowie Fe^{3+} in Gegenwart von Co^{2+} (braunroter Nd.)-Lösung und Ammoniakwasser.

LAC 08c: Anionennachweise über Komplexe und Störungen durch Komplexe

V65: Der Halogenidnachweis mit AgNO₃-Lösung und Ammoniakwasser

Durchführung: Eine Iodid- oder Bromidhaltige Lösung (Positivprobe) oder ca. 1 mL salpetersaurer SA* der AS wird im RG mit 1-3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Eine weiße Trübung zeigt Halogenidionen an. Wenn sich diese weiße Trübung oder der Nd. vollständig in verd. Ammoniaklsg. löst (Bildung des Silberdiamminkomplexes), so ist nur Chlorid zugegen. Löst er sich vollständig nur in konz. Ammoniak, so liegt auch Bromid vor. Silberiodid ist in konz. NH₃ unlöslich und zumeist schwach gelblich.

***Hinweise:** Diese Nachweisreaktion wird durch Schwermetallkationen und Laugen gestört. Bei Nachweisen aus unbekannten Analysesubstanzen AS sind daher vorher störende Kationen zu entfernen, indem man die Probe mit Soda Na₂CO₃ und Wasser aufkocht und ausgefallene Schwermetallcarbonate und -hydroxide abfiltriert (Vgl. V.57). Das schwermetallfreie Filtrat, der „Sodauszug“ (SA), wird mit etwas HNO₃ auf pH<6 gebracht. Sulfid-, Thiosulfat- und Hydroxidionen stören bei dieser Reaktion und bilden mit Ag⁺ schwarze Niederschläge (Nd.), auch Phosphat und Carbonat stören. Beseitigung: SA kurz mit einigen Tropfen konz. HNO₃ und H₂O₂ aufkochen. Sollten hierbei violette statt braune Dämpfe entweichen, so war Iodid zugegen.

V66: Der Nitratnachweis mit FeSO₄-Lösung und H₂SO₄ konz. – die „Ringprobe“

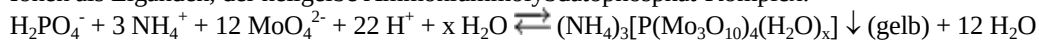
Durchführung: Einige mL KNO₃-Lösung oder ca. 1 mL salpetersaurer SA werden im RG mit verd. H₂SO₄ angesäuert (bis zum Ende der Gasbildung, pH testen!), dann mit frisch bereiteter FeSO₄-Lösung versetzt und diese Lösung im schräg gehaltenen RG mit konz. H₂SO₄ unterschichtet, indem man diese vorsichtig aus einer Pipette am Reagenzglasrand hinunterlaufen lässt, ohne dass sich die konz. Säure mit der Lösung vermischt.

Auswertung: Ein brauner Ring zwischen den beiden unvermischten Flüssigkeiten (Phasengrenze) zeigt Nitrationen an (Bildung von [Fe(H₂O)₅NO]²⁺, Nachweisreaktion), da Fe²⁺-Ionen Nitrat zu Stickstoffmonoxid (NO) reduzieren können. **Hinweis:** Iodid- und Bromidionen stören diesen Nachweis (In diesem Fall ggf. angesäuern, mit konz. H₂O₂ eine Minute aufkochen und restliches Iod mit Hexan oder Waschbenzin extrahieren; organische Phase abpipettieren).

V67: Der Phosphatnachweis mit Ammoniummolybdat-Lösung

Durchführung: Versetzen Sie ca. 5-15 Tropfen verdünnter Phosphorsäure (oder eines mit HNO₃ leicht angesäuerten, wasserlöslichen Phosphates, Positivprobe) bzw. ca. 1 mL salpetersaurer SA mit 5-10 Tropfen konz. HNO₃ und mit mind. 10 Tropfen Ammoniummolybdatlösung und kochen Sie das Gemisch im Reagenzglas kurz vorsichtig auf, bis dass keine braunen, nitrosen Gase mehr entweichen, ggf. filtrieren. Versetzen Sie nun 5 Tropfen des erkalteten Filtrates mit 5 Tropfen konz. HNO₃ und mit mind. 10 Tropfen Ammoniummolybdatlösung.

Auswertung: Hier entsteht aus dem Phosphation ein Komplex mit Phosphor als Zentralatom und Molybdat-Ionen als Liganden, der hellgelbe Ammoniummolybdatophosphat-Komplex:



Hinweise: (a) Reduktionsmittel wie z.B. I⁻, S²⁻ oder auch Fe²⁺ bilden mit dem entstehenden gelben Ammoniummolybdatophosphatkomplex den Farbstoff **Molybdänblau**. Die Störung wird durch das Kochen mit konz. HNO₃ als Oxidationsmittel zuvor beseitigt, kann also bei Abwesenheit störender Ionen entfallen. (b)

Alternativer Phosphatnachweis mit Magnesiumsalz: SA mit einer ammoniakalischen Lösung von Magnesiumsalz (MgCl₂ oder MgSO₄) und 1 Spatelspitze NH₄Cl versetzen, um pH 8 bis 9 einzustellen: Ein weißer, bei pH<7 in verd. Säure löslicher Nd. von MgNH₄PO₄ zeigt Phosphat an.

V68: Der Thiosulfatnachweis mit AgNO₃-Lösung – der „Sonnenuntergang“

Durchführung: 1-3 mL stark verdünnte, neutrale Na₂S₂O₃ (Positivprobe) bzw. ca. 1 mL salpetersaurer SA werden mit AgNO₃-Lösung im Überschuss versetzt.

Auswertung: Es entsteht eine weiße, langsam dunkelnde Trübung (gelb, orange, braun, schwarz), da Ag₂S₂O₃ mit Wasser zu schwarzem Ag₂S und H₂SO₄ reagiert. Bei Verwendung von Thiosulfatlösung im Überschuss (Störung, Ursache: zuwenig Ag⁺) entsteht der lösliche Dithiosulfatoargentat-Komplex [Ag(S₂O₃)₂]³⁻.

Mögliche weitere Störungen: Halogenide, OH⁻, CO₃²⁻ und S²⁻ sind zuvor zu beseitigen (mit HNO₃). Achtung: Im Säuren zerfällt Thiosulfat langsam zu Schwefel und SO₂-Gas: 2 H⁺ + S₂O₃²⁻ → S + SO₂ + H₂O (Zerfallende Zwischenprodukte: H₂S₂O₃ und H₂SO₃).

Kapitel 9: Anionennachweise und Vorproben

AB 09a: Anionen nachweisen, und unlösliche Substanzen aufschließen (I)

Sodauszug: Verfahren zur Entstörung durch Abtrennen störender Schwermetallkationen
(zwecks Anionennachweis aus dem Filtrat = Sodauszug)

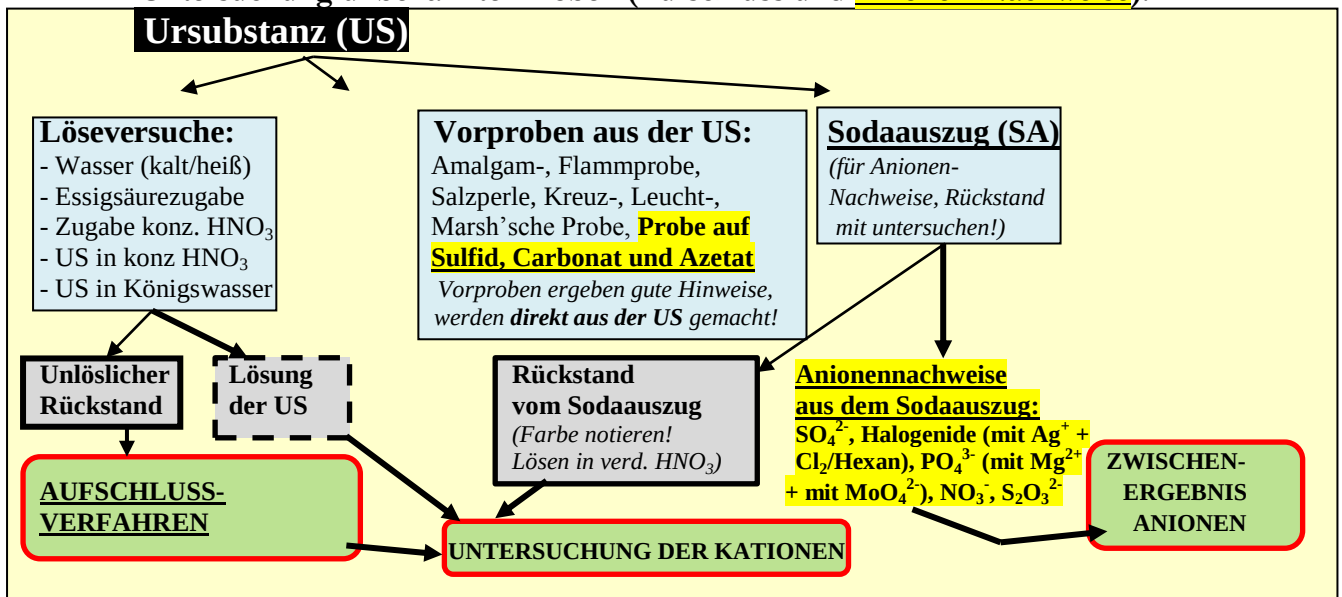
Aufschluss: Verfahren zum Überführen säureunlöslicher Stoffe
in lösliche Form (zwecks Nachweis)

Aufschluss (A)	für ...	Reaktionsgleichung (Beispiel):
Soda-Pottasche-A.	PbSO ₄ , Ca/Sr/Ba-SO ₄ (weiß)	$\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Saurer A. (Schmelzen mit KHSO ₄)	Fe ₂ O ₃ (rot), Al ₂ O ₃ (weiß)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{KHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \uparrow$
Oxidationsschmelze	Cr ₂ O ₃ (grün), MnO ₂ (schwarz)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2 \uparrow$
Freiberger A. (mit Soda + Schwefel)	SnO ₂ (weiß)	$2 \text{SnO}_2 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 9 \text{S} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3 \text{SO}_2 \uparrow + 2 \text{CO}_2 \uparrow$



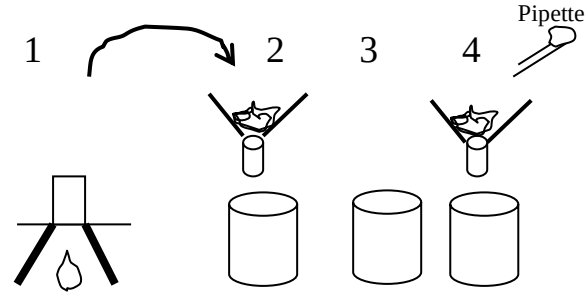
Abb. links: Aufschlüsse von MnO₂ (oben, blaugrünes Manganat) und Cr₂O₃ (unten, gelbes Chromat) mit der Oxidationsschmelze, Abb. Mitte: Iodid-Nachweis mit Pb(NO₃)₂-Lösung, rechts: PO₄³⁻-Nachweis mit Molybdatlösung als Positivprobe (gelb), gestört (blau) und die Strukturformel. (Bildquelle links: Eig. Foto, Wikipedia, CC BY-SA 3.0, Mitte: Stefano sct - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=43814868>, rechts: By Oguenther - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=22872509>)

Untersuchung unbekannter Proben (Aufschluss und Anionen-Nachweise):



AB 09b: Anionen nachweisen, unlösliche Substanzen aufschließen (II)

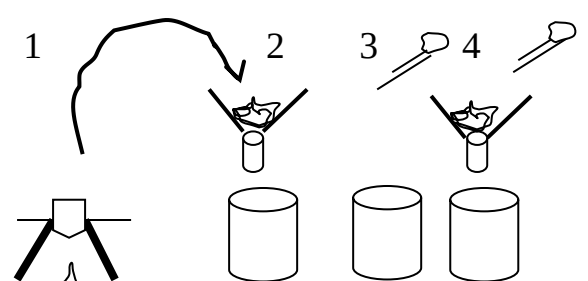
Sodauszug: Verfahren zur Entstörung durch Abtrennen störender Schwermetallkationen aus der Analysesubstanz AS (für Anionennachweis aus dem Filtrat = Sodauszug)

 Vierfuß mit Brenner, Becherglas, Ceranplatte Filtrat = Sodauszug Lösen des Filterrückstands	1 AS mit Soda aufkochen 2 Filtrieren 3 Filtrat = Sodauszug, enthält die Anionen zusammen mit Na^+, CO_3^{2-} und OH^--Ionen, basisch ($\text{pH} > 7$) 4 Filtrerrückstand durch Zugabe von Essigsäure lösen (enthält die Schwermetallkationen als Carbonate und Hydroxide (säurelöslich))
--	--

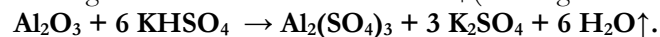
Aufschluss: Verfahren zum Überführen säureunlöslicher Stoffe in lösliche Form

Beim **Soda-Pottasche-Aufschluss** werden unlösliche Erdalkali- und Blei(II)-sulfate in Carbonate überführt. Bei Bariumsulfat entsteht bei diesem basischen Aufschluss z.B. Bariumcarbonat (wasserunlöslich, aber in Säure löslich) und Natriumsulfat (wasserlöslich). Der Schmelzkuchen wird pulverisiert und im Filter mit Wasser ausgewaschen (Lösen von Na_2SO_4). Erst danach, wenn also das Waschwasser sulfatfrei ist (Ansäuern mit HCl und Sulfatnachweis mit BaCl_2 -Lösung durchführen!), darf der ausgewaschene Rest (das BaCO_3) in Säure gelöst werden (für den Bariumnachweis mit Sulfat-Lösung):

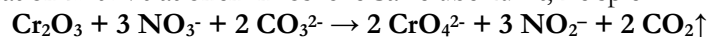


 Vierfuß mit Brenner, Tondreieck und Schmelztiegel + H_2O + Ba^{2+}	1 AS mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ schmelzen 2 Schmelze mörsern und auswaschen 3 „Waschwasser“ enthält Na_2SO_4. Es muss mit Wasser gewaschen werden, bis alles SO_4^{2-} gelöst ist (mit BaCl_2-Lösung testen!) 4 Filtrerrückstand durch Zugabe von Essigsäure lösen (BaCO_3), in der Lösung Ba^{2+} nachweisen (mit Na_2SO_4-Lösung oder H_2SO_4)
--	---

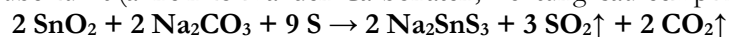
Beim **Sauren Aufschluss** erfolgt das Aufschmelzen mit KHSO_4 (H^+ reagiert mit den Oxid-Anionen):



Bei der **Oxidationsschmelze** werden Kationen in säureunlöslichen Oxiden wie Cr_2O_3 (grün) und MnO_2 (schwarz) durch Oxidation mit Nitraten in lösliche Salze überführt, Beispiel:



Beim **Freiberger Aufschluss** wird säureunlösliches Zinnstein SnO_2 in wasserlösliche Thiosalze (Schwefelkomplexe) überführt (ähnelt formal den Carbonaten; Achtung: säureempfindlich!):



Üb 09a: Zusatzinformationen zu AB09 Anionen nachweisen (I)

1) Nachweise aus der Ursubstanz (US, unbekannte Stoffprobe):

OH⁻/ H⁺ :	Universal-Indikatorpapier (UIP): OH ⁻ : blau H ⁺ : rot
CO₃²⁻: Carbonat	<u>Nachweis:</u> Ursubstanz (US) mit HCl ansäuern; Gasentwicklung; in Kalkwasser Ca(OH)₂ oder Barytwasser Ba(OH)₂ einleiten; weißer Niederschlag (Nd.): $2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <u>Störung:</u> S₂O₃²⁻; bildet im sauren u.a. SO₃²⁻, bildet mit Ca²⁺ ebenf. weißen Nd. <u>Beseitigung:</u> US mit H₂O₂ verreiben: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$
S²⁻: Sulfid	<u>Nachweis:</u> US ansäuern mit HCl; Gasentwicklung; Geruch nach faulen Eiern; mit feuchtem Bleiacetatzpapier Gas als PbS (schwarz) nachweisen: $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} \quad \text{und:} \quad \text{H}_2\text{S} + \text{Pb(Ac)}_2 \rightarrow \text{PbS} + 2 \text{HAc}$ HAc: Essigsäure = CH₃COOH / Ac⁻: Acetation = CH₃COO⁻
CH₃COO⁻: Azetat	<u>Nachweis:</u> US mit festem KHSO₄ (Kaliumhydrogensulfat) im Mörser verreiben; Geruch nach Essig: $\text{Ac}^- + \text{KHSO}_4 \rightarrow \text{HAc} + \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ <u>Störung:</u> SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, bilden SO₂, H₂S (Geruch nach faulen Eiern, giftig!) <u>Beseitigung:</u> US mit H₂O₂ verreiben: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$

2) Entfernung störender Kationen - Sodauszug (SA)

<u>Durchführung:</u> Analysensubstanz (US) mit Soda (Na₂CO₃) kochen: US + 3-fache Menge an Na₂CO₃ und ungefähr 50 mL Wasser 10 Minuten kochen; filtrieren; Rückstand wegwerfen. Filtrat = Sodauszug (SA), Eigenschaften des SA: * enthält Carbonat: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ * ist alkalisch: $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{OH}^-$ Außer Alkali-Ionen bilden fast alle Kationen schwerlösliche Hydroxide /Carbonate.	
---	--

3) Nachweise aus dem Sodauszug (einfache Anionen):

Cl⁻: Chlorid	<u>Nachweis:</u> ansäuern mit HNO₃ (Salpetersäure); mit AgNO₃ (Silbernitrat) versetzen; weißer käsiger Nd., der in NH₃ löslich ist: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \quad \text{und:} \quad \text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag(NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ <u>Störung:</u> im alkalischen: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ <u>Beseitigung:</u> Ansäuern nach Vorschrift (s.o.)
SO₄²⁻: Sulfat	<u>Nachweis:</u> ansäuern mit HCl (Salzsäure); versetzen mit BaCl₂- Lösung; weißer, feinkristalliner Niederschlag (Nd.): $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$ <u>Störungen:</u> im alkalischen: $\text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ba(OH)}_2$ In Gegenwart von Carbonat: $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3$ <u>Beseitigung:</u> Ansäuern (s.o.): $2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Üb 09b: Zusatzinformationen zu Arbeitsblatt Nr. 9: Anionen nachweisen (II)

(Fortsetzung)

PO₄³⁻ (I): Phosphat	<u>Nachweis 1:</u> ansäuern mit HNO₃ (Salpetersäure); mit Ammoniummolybdat versetzen; kochen; gelber Nd. von Ammonium-molybdat-phosphat $3 (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-} + 4 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{NH}_4^+ + 4 \text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \quad \text{gelb}$ <u>Störung:</u> In Anwesenheit von reduzierenden Substanzen bildet sich der Farbstoff Molybdänblau (H_xMoO₃), ein Mischoxid des 4-/6-wertigen Molybdäns: $\text{MoO}_3 + x \text{H} \rightarrow \text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x = \text{H}_x\text{MoO}_3$ <u>Beseitigung:</u> ansäuern mit konz. HNO₃ (mit UIP pH kontrollieren!)
PO₄³⁻ (II):	<u>Nachweis 2:</u> mit NH₃ alkalisch machen; Zugabe von NH₄Cl (puffern damit pH<10); mit Mg-Salz-Lösung versetzen; nach einiger Zeit: nadelförmige, weiße Kristalle: $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \bullet 6 \text{H}_2\text{O}$ <u>Störung:</u> Im Alkalischen: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ <u>Beseitigung:</u> NH₄Cl zum Puffern : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ Durch Zugabe von NH₄⁺ wird das Gleichgewicht nach links verschoben und der pH-Wert verringert sich. (Merke: Puffern = schwache Säure + Salz der Säure im Verhältnis 1:1 bzw. schwache Base und deren Salz. Bei Säure- bzw. Laugezugabe ändert sich der pH-Wert bei diesem Gemisch nur noch geringfügig.)
NO₃⁻: Nitrat	<u>Nachweis: „Ringprobe“:</u> ansäuern mit H₂SO₄; versetzen mit frischer FeSO₄-Lösung; unterschichten mit konz. H₂SO₄. An der Grenzfläche entsteht ein brauner Ring: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \quad \bullet 3$ $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $3 \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}^{3+}$ Komplex: $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ Nitroso-eisen(II)-Ion, braun <u>Störung:</u> im alkalischen: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ rostbraun
S₂O₃²⁻: Thiosulfat	<u>Nachweis für das Thiosulfat-Ion; "Sonnenuntergang ":</u> Probenlösung schwach alkalisch machen (verd. NaOH; verd. NH₃; Na₂CO₃) und mit AgNO₃ (Überschuß) versetzen; einige Minuten warten: Farbänderung: weiß → gelb → braun → schwarz $2 \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad \text{weiß}$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{S} \quad \text{schwarz}$ <u>Störungen:</u> a) bei Unterschluß an AgNO₃: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ b) im sauren: $2 \text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ c) S₂²⁻ fällt sofort als schwarzes Ag₂S aus. <u>Beseitigung:</u> Bei a) + b) pH-Wert-Kontrolle, viel AgNO₃ nehmen, bei c) nicht möglich.
Br⁻ Bromid und I⁻ Iodid:	<u>Nachweis 1:</u> wie Chlorid Nachweis mit AgNO₃ (Silbernitrat) (s.o.), AgBr ist jedoch nur in konz. Ammoniakwasser löslich, AgI (gelbweiß) gar nicht. <u>Nachweis 2:</u> mit H₂SO₄ (verdünnt) ansäuern und mit einigen Tropfen C₆H₁₄ Versetzen (n-Hexan); tropfenweise Cl₂-Wasser zugeben (Cl₂-Wasser ist eine Lösung von Chlorgas in Wasser), mit Stopfen verschließen und Schütteln: Orangebraunfärbung der Hexan-Phase bei Br⁻; Gelbfärbung bei weiterer Zugabe von Cl₂-Wasser. Iodid: Rosaviolett färbung der C₆H₁₄-Phase; Entfärbung bei weiterer Cl₂-Zugabe <u>Störung/Beseitigung:</u> durch Br⁻/I⁻ / alternativer Nachweis mit AgNO₃ + NH₃

LAC 09a: Anionen-Nachweise I (und deren Störung und Entstörung)

V69: Der „Sodauszug“ SA zur Entfernung störender Schwermetallkationen

Durchführung: Zwei Spatel Analysesubstanz AS werden mit drei bis vier Spateln Soda Na_2CO_3 im Mörtel verrieben, im Buecherglas mit ca. 20-30 mL Wasser aufgekocht und filtriert. Das Filtrat ist der Sodauszug (SA), im Filtrerrückstand (FR) befinden sich die Schwermetalle als Carbonate und Hydroxide.

***Hinweise:** Viele Anionen-Nachweise werden durch Schwermetallkationen und Laugen gestört. Bei Nachweisen aus unbekannten Analysesubstanzen AS sind daher vorher störende Kationen zu entfernen, indem man die Probe mit Soda Na_2CO_3 und Wasser aufkocht und ausgefallene Schwermetallcarbonate und -hydroxide abfiltriert (Vgl. V.57). Das schwermetallfreie Filtrat, der „Sodauszug“ (SA), wird mit etwas HNO_3 auf $\text{pH} < 6$ gebracht. Sulfid-, Thiosulfat- und Hydroxidionen stören bei dieser Reaktion und bilden mit Ag^+ schwarze Niederschläge (Nd.), auch Phosphat und Carbonat stören. Beseitigung: SA kurz mit einigen Tropfen konz. HNO_3 und H_2O_2 aufkochen. Sollten hierbei violette statt braune Dämpfe entweichen, so war Iodid zugegen.

V70: Die Anionennachweise (Qualitative Abanalyse einer AS auf Anionen)

1) Führen Sie mit der AS die Anionennachweise von S^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- und mit dem SA die Anionennachweise von SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{Cl}^-/\text{Br}^-/\text{I}^-$, PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ durch.

Hinweise: Der Sodauszug SA zur Abtrennung störender Kationen und Nachweise s.o./ Nachweise für S^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- siehe Versuch V37 a-c, für SO_4^{2-} V.23, für Cl^- V.22, für Halogene V.57 und 65, für NO_3^- V.66, für PO_4^{3-} V.67, für $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ V.66. Nachweisreaktionen können auch in Bezug auf Anionen durch andere Anionen und Kationen gestört werden. Zur Entstörung müssen diese störenden Ionen daher entfernt werden (Ausfällen und Abfiltrieren: Sodauszug/Kationentrenngang) oder in reaktionsunfähige und nicht störende Verbindungen überführt werden (Oxidieren, Maskieren von Kationen).

2) Durchführung von Anionen-Nachweisen in Gegenwart störender Ionen:

Die folgenden Vorschriften sind Beispiele für Vergleichsproben zur Ermittlung und Entfernung von Störungen bei den o.g. Anionennachweisen:

V70.1: Nachweis von Halogenidionen Hal^- als AgHal in Gegenwart von CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Pb^{2+}

- a) **Positivprobe mit Störung durch $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$:** In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. NaCl-Lsg. (als Analysesubstanz/AS-Lsg., Probe) mit 10 Tr. Na_2CO_3 -Lsg. und 5 Tr. AgNO_3 -Lsg. versetzt. Bei $\text{pH} > 7$ fällt weißes Ag_2CO_3 aus, auch in Abwesenheit von Halogenid-Ionen:

$$2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$$
Entstörung: Die Suspension mit dem weißen Ag_2CO_3 -Nd. wird angesäuert (mit HNO_3 beträufelt / versetzt bis $\text{pH} < 7$). Der Ag_2CO_3 -Nd. ist in Säure löslich, wenn kein anderes Halogenidion zugegen ist.
- b) **Positivprobe mit Störung durch $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:** In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. NaCl-Lsg. (als Analysesubstanz/AS-Lsg., Probe) mit 15 Tr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und 5 Tr. AgNO_3 -Lsg. versetzt. Es fällt kein Nd. aus, das Silber bleibt komplex gelöst (Bei $\text{pH} < 7$ zerfällt Thiosulfat unter Bildung von weißgelber Trübung durch elementaren Schwefel). Entstörung: Die Lösung wird unter dem Abzug mit konz. HNO_3 versetzt (bis $\text{pH} < 5$) und 1-2 min. zum Sieden gebracht. Das Thiosulfat wird zu Sulfat oxidiert (Nebenprodukt: nitrose Gase $\text{NO} + \text{NO}_2$) und in Anwesenheit von Cl^- (oder bei dessen Zugabe) fällt AgCl aus. Anmerkung: Br^- und I^- werden von konz. HNO_3 zum Halogen oxidiert und entweichen beim Sieden. Hier muss die HNO_3 erst vollständig zersetzt und verkocht und die fast zur Trockene eingedampfte Lösung mit einigen Tr. entmin. H_2O aufgenommen und verdünnt werden.
- c) **Positivprobe mit Störung durch S^{2-} :** In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. NaCl-Lsg. (als Analysesubstanz/AS-Lsg., Probe) mit 5 Tr. Na_2S -Lsg. und 5 Tr. AgNO_3 -Lsg. versetzt. Es fällt ein schwarzer Nd. von Ag_2S aus. Das weiße AgCl bleibt unsichtbar.
Entstörung: Die Lösung aus V.68c wird unter dem Abzug mit konz. HNO_3 versetzt (bis $\text{pH} < 5$) und 1-2 min. zum Sieden gebracht. Das Sulfid S^{2-} wird zu Sulfat SO_4^{2-} oxidiert (Nebenprodukt: nitrose Gase $\text{NO} + \text{NO}_2$) und in Anwesenheit von Cl^- (oder bei dessen Zugabe) fällt AgCl aus.
Entsorgung: Abfallkanister für Silberabfälle.
- d) **Negativprobe mit Störung durch Pb^{2+} :** In einem kl. Reagenzglas werden 10 Tr. NaCl-Lsg. (als Analysesubstanz/AS-Lsg., Probe) mit 5 Tr. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. versetzt. Es fällt ein weißer Nd. von PbCl_2 aus (Entstörung für einen Halogenidnachweis durch einen Sodauszug).

LAC 09b: Anionen-Nachweise II (und deren Störung und Entstörung)

- e) Nachweis von Halogeniden mit AgNO_3 -Lsg. (als Silberdiamminkomplexe):** Ein mL salpetersaurer Sodauszug der AS wird im Reagenzglas mit 1-3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Eine weiße Trübung zeigt Halogenidionen an. Wenn sich diese weiße Trübung oder der Nd. vollständig in verd. Ammoniaklsg. löst (Bildung des Silberdiamminkomplexes), so ist nur Chlorid zugegen. Löst er sich vollständig nur in konz. Ammoniak, so liegt auch Bromid vor. Silberiodid ist in konz. NH_3 unlöslich und zumeist schwach gelblich (Vgl. V.68a-d und V.70).
Entsorgung: Abfallkanister für Silberabfälle.

V70.2: Nachweis von Thiosulfationen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ als $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / Ag_2S in Gegenwart von H^+ , S^{2-}

- a) Positivprobe („Sonnenuntergang“):** Ein halber mL mit verd. HNO_3 neutralisierter Sodauszug der AS (oder zur Positivprobe 1 mL verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.) wird im Reagenzglas mit mind. 3 mL AgNO_3 -Lsg. versetzt (im „Überschuss“). Eine weiße Trübung, die bei $\text{pH}=7$ langsam dunkel wird, zeigt Thiosulfationen an.
Störung durch H^+ : Der Versuch wird zum Vergleich unter Ansäuern durchgeführt. Bei $\text{pH}<7$ bildet sich eine weißgelbe Trübung durch Schwefel (Entstörung: pH -Wert stets bei 7 halten!).
- b) Positivprobe mit Störung durch S^{2-} :** Ein halber mL mit verd. HNO_3 neutralisierter Sodauszug der AS (oder zur Positivprobe 1 mL verd. Na_2S -Lsg., der etwas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zugegeben wurde) wird im Reagenzglas mit mind. 3 mL AgNO_3 -Lsg. Versetzt. Es entsteht schwarzes Ag_2S , das AgCl (weiß) bleibt unsichtbar.
- c) Positivprobe mit Störung durch $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Überschuss:** 5 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. werden im Reagenzglas mit 1 mL AgNO_3 -Lsg. Versetzt (im Unterschuss). Es entsteht weder ein dunkelnder Niederschlag von $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ („Sonnenuntergang“), noch schwarzes Ag_2S , das komplex gelöste Dithiosulfatoargentat bleibt unsichtbar (Entstörung: AgNO_3 -Lsg. muss hier immer im Überschuss vorliegen!).

Entsorgung: Abfallkanister für Silberabfälle.

V70.3: Nachweis von Halogenidionen Br^- / I^- als Br_2/I_2 in Gegenwart von OH^-

- a) Positivprobe:** 1 mL KBr- oder KI-Lösung (oder 1 mL salpetersaurer Sodauszug der AS) wird im Reagenzglas mit $\frac{1}{2}$ mL Hexan oder Wasschbenzin (Petrolether), 1 Tro. verd. HNO_3 und 1 mL frischem Chlorwasser versetzt (Chlorgeruch vorsichtig durch Zufächeln prüfen!). Das Reagenzglas wird mit einem Gummistopfen verschlossen und geschüttelt. Eine braunorange Färbung der Hexanphase zeigt Bromid Br^- an (dieses wurde durch Chlor zu Brom oxidiert und durch Hexan/Petrolether extrahiert), eine rosaviolette Hexanphase Iodid I^- .
Störung durch $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$: Der Versuch wird wiederholt, indem man statt der HNO_3 2-3 mL Na_2CO_3 -Lsg. Zugibt (bis $\text{pH}>8$). Die Färbung der Hexanphase bleibt aus, da das Halogen in Gegenwart von OH^- zum Hypohalogenid BrO^- bzw. IO^- und zum Halogenid reagiert (Disproportionierung; Entstörung: pH -Wert unter 7 halten!).
- b) Positivprobe mit Störung durch Cl_2 -Überschuss:** Der Versuch wird wiederholt, indem man der Positivprobe (1 mL KBr- oder KI-Lösung) $\frac{1}{2}$ mL Hexan oder Wasschbenzin (Petrolether), 1 Tro. verd. HNO_3 und statt 1 mL frisches Chlorwasser gleich 5-6 mL zugibt (Überschuss). Die Färbung der Hexanphase bleibt nun aus, da das Halogen vom Chlorüberschuss zum farblosen Halogenchlorid (BrCl bzw. ICl) oxidiert wird (Entstörung: Chlorwasser-Überschuss vermeiden!).
- c) Positivprobe mit Störung durch S^{2-} :** Der Versuch wird wiederholt, indem man der KBr- oder KI-Lösung zusätzlich etwa 5 Tr. Na_2S -Lsg. zufügt. Bei Chlorwasserzugabe bildet sich eine weißgelbe Trübung, da Chlor das Sulfid zu Schwefel oxidiert (Manchmal kann trotzdem eine Färbung der Hexanphase beobachtet werden).
Anmerkung: Chlorwasser ist ein starkes Oxidationsmittel. Es entzieht Reduktionsmitteln wie Br^- , I^- , S^{2-} usw. sowie Brom und Iod Elektronen, um Chloridionen zu bilden.
Entsorgung: Hexanphase abpipettieren und in den Abfallkanister „Lösemittel halogenhaltig“. Wässrige Phase zu den Säure-Base-Abfällen, um sie nach der Neutralisation im Ausguss entsorgen zu können.

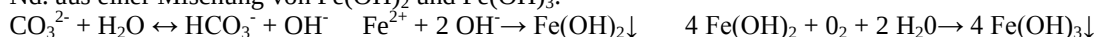
LAC 09c: Anionen-Nachweise III (und deren Störung und Entstörung)

V70.4: Nachweis von NO_3^- mit der „Ringprobe“ in Gegenwart von $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$, Br^-/I^- , S^{2-} , Ag^+

- a) Positivprobe:** In einem kl. Reagenzglas wird 1 Mikrospatel $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oder FeSO_4 in 1 ml entmin. H_2O gelöst. Diese Lsg. wird mit 10 Tr. 5 %iger HNO_3 (bzw. Sodauszug der Analysesubstanz AS, mit verd. H_2SO_4 angesäuert bis $\text{pH} < 7$) versetzt. Anschließend wird das Gemisch im schräg gehaltenen Reagenzglas mit einer Tropfpipette, deren Spitze auf den Boden des Reagenzglases gesetzt wird, mit konz. H_2SO_4 unterschichtet. Die Phasengrenze zwischen der spezifisch schwereren H_2SO_4 und der leichteren wässrigen Lsg. färbt sich durch die Bildung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ braun (ggf. 10 min warten!).

Störung durch $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$: Der Versuch wird ohne Ansäuern oder mit einer Lösung von je 1 Mikrospatel KNO_3 und Na_2CO_3 in 1 mL H_2O wiederholt. Bei Zugabe der Lösung mit $\text{pH} > 8$ bildet sich in der FeSO_4 -Lsg. ein olivgrüner Nd. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Entstörung: Die AS-Lsg. (Sodauszug der AS) bei der Ringprobe stets mit verd. H_2SO_4 ansäuern!).

Anmerkung: Lösungen von CO_3^{2-} reagieren basisch und fallen aus Fe^{2+} -Lösungen einen oliv- bis graugrünen Nd. aus einer Mischung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



- b) Probe mit Störung durch Br^-/I^- :** Der Versuch wird wiederholt, indem man statt der Positivprobe (10 Tr. 5 %iger HNO_3) 1 mL KBr - oder KI -Lösung zufügt. An der Phasengrenze zwischen der wässrigen Phase und der konz. H_2SO_4 entsteht ein orangebrauner Ring (bei Bromid) oder ein braunvioletter Ring (Iodid), der das Vorhandensein von Nitrat vortäuscht (konz. H_2SO_4 oxidiert das Halogenid zum Halogen; Entstörung: 2-3 mL konz. H_2O_2 zugeben, 1-2 min warten und das Halogen sowie restliches H_2O_2 VOR Zugabe von Hexan/Petrolether durch Kochen unter dem Abzug vertreibt. Ist die Lösung dann noch nicht farblos, so kann restliches Iod durch mehrmaliges Zugeben von je 1-2 mL Hexan oder Petrolether und anschließendes Schütteln und Abpipettieren der Hexanphase extrahiert werden).

Anmerkung: Auch Sulfid- und Thioisulfationen können die Ringprobe stören!

- c) Positivprobe mit Störung durch Ag^+ :** In einem kl. Reagenzglas wird die Lsg. von 1 Mikrospatel $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oder FeSO_4 in 1 ml entmin. H_2O mit 3 Tr. AgNO_3 -Lsg. versetzt. Es bildet sich ein hellgrauer Nd. aus elementarem Ag (ggf. erwärmen!) – die Ringprobe ist in Gegenwart von Ag^+ - und vielen anderen Schwermetall-Kationen so nicht durchführbar (Entstörung: Sodauszug anfertigen!).

Anmerkung: Auch andere Kationen wie z. B. Ba^{2+} stören diesen Nachweis. Wenn die AS z. B. Ba^{2+} -Ionen enthält, fällt BaSO_4 aus, das vor Zugabe der konz. H_2SO_4 mit 5 %iger H_2SO_4 („Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure“, $\text{pH} < 7$) quantitativ gefällt und abzentrifugiert oder –filtriert wird. Auch bei größeren Konzentrationen an Ca^{2+} -Ionen kann sich ein weißer Nd. aus CaSO_4 bilden, der ebenfalls vor Zugabe der konz. H_2SO_4 abgetrennt wird.

Entsorgung: Abfallkanister für Schwermetalle flüssig.

V70.5: Nachweis von PO_4^{3-} als MgNH_4PO_4 in Gegenwart von OH^-/H^+ (bei $\text{pH} < 7$ und $\text{pH} > 10$)

Durchführung: 1 mL Sodauszug mit 1 Spatelspitze NH_4Cl auf pH 8-9 bringen und 1 mL einer Lösung von Magnesiumsalz (MgCl_2 oder MgSO_4) versetzen: Weißer, in verd. Säure löslicher Nd. von MgNH_4PO_4 zeigt Phosphat an.

Störung: Der Versuch wird einmal als Positivprobe im Säuren durchgeführt (z. B. mit HCl bei $\text{pH} < 6$), einmal als Blindprobe (also ohne Phosphatzusatz) im stark Basischen (z. B. mit NaOH bei $\text{pH} > 9$). Im Säuren bleibt bei der Positivprobe der Nd. aus, im stark Basischen fällt ein weißer Nd. aus, auch ohne PO_4^{3-} , da OH^- mit Mg^{2+} zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ reagiert (Entstörung: Beim Puffern mit NH_3 konz. und festem NH_4Cl stets den pH -Wert kontrollieren!).

Anmerkung: Wenn die AS z. B. Mn^{2+} -Ionen enthält, kann MgNH_4PO_4 ausfallen – bei $\text{pH} > 9$ auch rosa $\text{Mn}(\text{OH})_2$, das von Luftsauerstoff zu dunklem MnO_2 oxidiert wird. Viele andere Schwermetalle bilden unlösliche Phosphate, ab $\text{pH} > 7$ unlösliche Hydroxide oder farbige NH_3 -Komplexe. Auch der Phosphatnachweis erfordert also einen Sodauszug!

LAC 09d: Anionen-Nachweise III (und deren Störung und Entstörung)

V70.6: Nachweis von PO_4^{3-} als Phosphatpomolybdatkomplex in Gegenwart von $\text{I}^-/\text{S}^{2-}/\text{Fe}^{2+}$

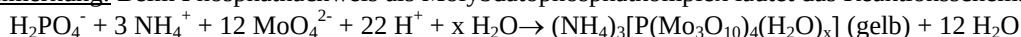
Chemikalien: MgCl_2 - oder MgSO_4 -Lsg., NH_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

Durchführung: 1 mL 10 Tr. NaH_2P_0_4 -Lsg. Bzw. vom salpetersauren Sodauszug mit 10 Tropfen konz. HNO_3 aufkochen lassen, bis dass keine braunen, nitrosen Gase mehr entweichen, gegf. filtrieren und 5 Tropfen des erkalteten Filtrates mit 5 Tropfen konz. HNO_3 und mit mind. 10 Tropfen frischer Ammoniummolybdatlösung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Lsg. (stets frisch ansetzen!) versetzen. Ein gelber Niederschlag von komplexem Phosphatpomolybdat zeigt Phosphat an.

Störung: Den Versuch V.73 als Positivprobe durchführen, aber 1 mL KBr -, KI -, FeSO_4 - oder Na_2S -Lsg. zufügen und das vorherige Aufkochen mit konz. HNO_3 weglassen. Es entsteht ein blauer Niederschlag (Entstörung: Die Probe stets mit etwas konz. HNO_3 aufkochen und zur Molybdatzugabe ggf. auch wieder abkühlen lassen!).

Entsorgung: Abfallkanister für Schwermetalle flüssig.

Anmerkung: Beim Phosphatnachweis als Molybdatophosphatkomplex lautet das Reaktionsschema:



Reduktionsmittel wie Sulfid, Iodid und Fe(II) -Ionen stören durch Bildung von Molybdänblau.

V70.7: Nachweis von PO_4^{3-} als FePO_4

Chemikalien: CH_3COONa , 5 %ige CH_3COOH , NaH_2P_0_4 -Lsg., 5 %iges NH_3 , FeCl_3 -Lsg.

Durchführung: Zu einer Lsg. von 3 Mikrospateln CH_3COONa in 1 ml 5 %iger CH_3COOH werden 10 Tr. NaH_2P_0_4 -Lsg. (AS-Lsg.) gegeben. Beim Zutropfen von FeCl_3 -Lsg., die vorher, mit 5 %igem NH_3 soweit neutralisiert wurde, dass eben kein Fe(OH)_3 ausfällt (Zur Erinnerung: die FeCl_3 -Lsg. des Reagenziensatzes enthält 5 %ige HCl), entsteht ein weißer Nd. von FePO_4 , der sich nach dem Abzentrifugieren/-filtrieren besser erkennen lässt.

V71: Bewertete Anionen-Analyse

AUFGABE:

Die Firma „LaMinGeA“ – ein Labor für Mineral- und Gewässer-Analytik – erhält Wasser- und Salzproben, die auf das Vorhandensein von Anionen untersucht werden soll. Ihr Auftraggeber will wissen, ob in der Probe folgende Anionen enthalten sein könnten: **Carbonat, Sulfid, Azetat, Sulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid, Iodid, Phosphat, Thiosulfat, Hydroxid**. Die Lehrkraft stellt Ihnen diese unbekannte Wasserprobe bereit.

HILFSMITTEL:

Sie haben Becher- und Reagenzgläser, Pasteurpipetten, Bunsenbrenner, Abzüge, Filtriergestelle, Filter und weitere Laborgeräte zur Verfügung, die zu untersuchende Probe (Ursubstanz, US), die Natriumsalze der gesuchten Anionen, weitere Chemikalien und Nachweisreagenzien, Ihre Unterrichtsmitschriften und Schulbücher und die von der Lehrkraft bekannt gegebene Unterrichtszeit.

HILFESTELLUNG:

Informieren Sie sich über etwaige Gefährlichkeit zu verwendender Chemikalien und probieren Sie dann jeden einzelnen Nachweis auf Anionen mit kleinen Mengen der entsprechenden Natriumsalze bzw. Natriumsalzlösungen durch (Positivprobe, Anion nachweisbar). Wenn er Ihnen gelingt, wiederholen Sie ihn genau so, aber mit etwas dest. Wasser an Stelle des Natriumsalzes/der Positivprobe durch (Negativprobe, Anion nicht nachweisbar). Machen Sie sodann den Versuch mit einigen mL der unbekannten Probe und vergleichen Sie sie mit Positiv- und Blindprobe, um zu entscheiden, ob das gesuchte Anion in der Probe sein könnte.

Notieren Sie Ihre Beobachtungen und Schlussfolgerungen (Versuchsergebnisse) im Arbeitsbericht (Laborbericht, Versuchs-/Analyseprotokoll).

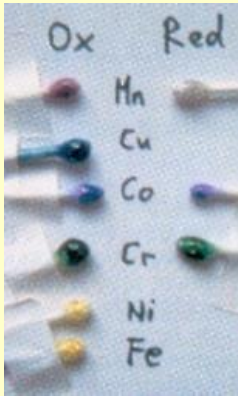
Sollten Störungen auftreten, die Sie beseitigen müssen, oder Beobachtungen, die von den Angaben abweichen, notieren Sie diese und fragen Sie dann unter Vorlage Ihrer Notizen ggf. die Lehrkraft um Rat.

AB 10b: Vorproben

Liste wichtiger Vorproben

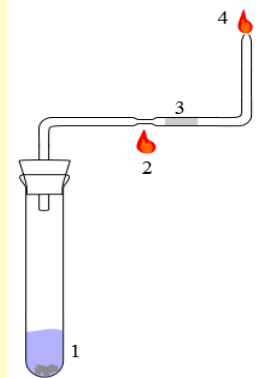
- a) **Die Flammenfärbung:** Flammfärbung weist auf Alkalimetalle, Ca, Sr, Ba, In, Cu hin (**Spektrallinien**)
- b) **Die Phosphorsalz- oder Boraxperle:** Mit Phosphorsalz (Natriumammoniumhydrogenphosphat, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$) und Borax (Dinatriumtetraborat: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ergeben Fe^{3+} , Ni^{2+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$ mit Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} und Mn^{2+} typische Färbungen
- c) **Die Oxidationsschmelze** (Reaktionen: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{NaNO}_3 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_2$
 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (braun) + KNO_3 + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4$ (grün) + KNO_2 + CO_2 + H_2O
 Mit Essigsäure: $4 \text{H}^+ + 3 \text{MnO}_4^{2-}$ (grün) $\rightarrow 2 \text{MnO}_4^-$ (violett) + MnO_2 (braun, unlöslich) + $2 \text{H}_2\text{O}$)
- d) **Die Amalgamprobe (für Hg und Ag):** $\text{Cu} + \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Hg}$ / $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$
- e) **Die Kreuzprobe (für Ammoniumionen, NH_4^+):** $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- f) **Die Leuchtprobe (für Sn):** Bildung von atomarem Wasserstoff: $2 \text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2 \text{H}^0$ und Reduktion zu Zinn(II)-Ionen (fluoreszierend): $\text{SnO}_2 + 2 \text{H}^0 \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- g) **Die Marsh'sche Probe (für As, Sb):** $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 12 \text{H}^0 \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SbH}_3$; $2 \text{SbH}_3 \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{H}_2$
- h) **Anionennachweise aus der US: S^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^-**

A



(A) Salzperle:
Anfertigung einer Salzperle mit Borax zur **Vorprobe** auf evtl. vorhandene Co-, Mn-, Cr-, Ni- und Fe-Kationen (Eig. Foto)

B

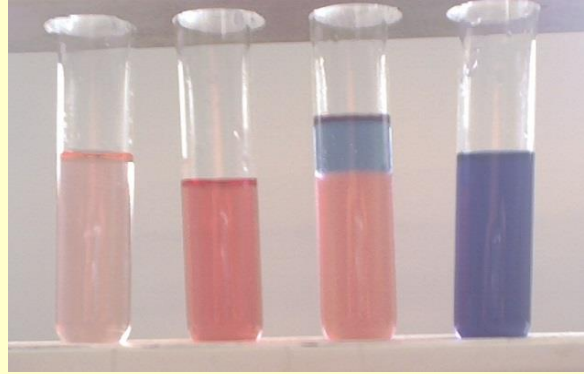


(B) Versuchsaufbau einer Marsh'schen-Probe zur Vorprobe auf Arsen + Antimon:

1: Salzsäure, Zink und Probe, 2: Arsenwasserstoff wird durch Hitze zersetzt, 3: Arsen schlägt sich am Glas nieder (Spiegel), 4: Wasserstoff wird verbrannt

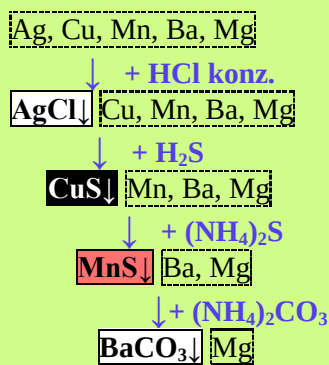
(Bildquelle: Von Talos, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4071864>)

C



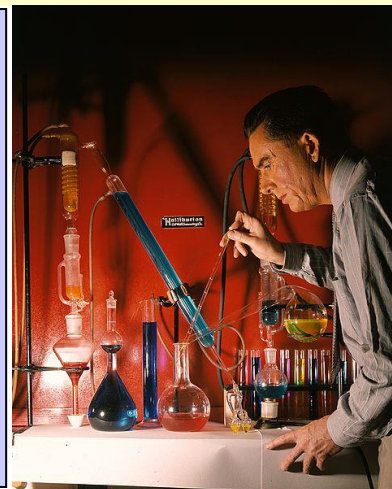
(C) Von links nach rechts: CoCl_2 -Hexahydrat 1%; CoCl_2 -Lösung + 2% NH_4SCN ; CoCl_2 -Lösung + 2% NH_4SCN + 40% Butanol (**Kobaltnachweis**); CoCl_2 -Lösung + 20% NH_4SCN (Abb. gemeinfrei/wikimedia commons/Cobalt thiocyanate.JPG)

Trennschema, -gruppen:



- $\text{Me}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MeCO}_3 \downarrow$
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{2-} + \text{OH}^-$
 $\text{Me}^{n+} + n \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n \downarrow$
- $\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{MeS} \downarrow$
- $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 \downarrow$
 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}/\text{CuS} \downarrow$
 $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS} \downarrow (\text{pH} > 7)$
 $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$

Fällung vieler Kationen in Gruppen,
z. B. unlösliche Chloride ($\text{Pb}, \text{Ag}, \text{Hg}$),
säureunlös. Sulfide (mit $\text{Cu}, \text{Cd}, \dots$),
kaum lösl. Sulfide (mit $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \dots$),
unlös. Carbonate ($\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb} \dots$).



(Abb.: gemeinfrei, Wikimedia commons / Robert Yarnall Richie; https://www.flickr.com/photos/smu_cul_digitalcollections/8380385031/)

AB 10c: Trennoperationen, Vergleichsproben und Analysegang

Unbekannte Analysesubstanzen AS werden bei einer Analyse zunächst homogenisiert (mörsern) und in mehrere gleiche Proben aufgeteilt. Ein erster Teil wird **Löseversuchen** unterzogen. Ein zweiter Teil wird für **Vorproben** genutzt, um vorab Hinweise auf bestimmte Kationen zu erhalten, z.B. durch Oxidationsschmelze, Kreuzprobe (Abb. 1+2), Flammprobe, Boraxperle (Abb.4), Amalgam-, Leucht- und *Marsb'sche* Probe.

Bestandteile, die sich auch in Säuren nicht lösen lassen, werden durch Aufschlüsse in lösliche Formen überführt (Abb.3). Ein dritter Teil wird für den **Sodaauszug** eingesetzt, um die Anionen abzutrennen (da Schwermetall-Kationen die Anionennachweise wie z.B. die Ringprobe, Abb.5, stören können). In der gelösten AS werden die Kationen nachgewiesen, wobei diese wegen gegenseitiger Störungen zunächst in **Trenngangsgruppen** aufgeteilt werden. Das Trennschema auf der folgenden Seite zeigt an, wie der systematische Gang einer solchen Vollanalyse läuft – vereinfacht am Beispiel der wichtigsten Kationen und Anionen („Trenngang“).



Abb.6: Friedrich Hoffmann erweiterte den ersten, 1685 von Robert Boyle entwickelten „Analysegang“ 1703 um den Nachweis von Kochsalz (sein Nachweismittel: „Höllenstein“, AgNO_3 , ein Salz, das er beim Auflösen von Silber in Scheidewasser gewann) und von Schwefelverbindungen (mit Hilfe von Quecksilber und Quecksilbersalzen; Bildquelle: wikimedia commons, gemeinfrei)

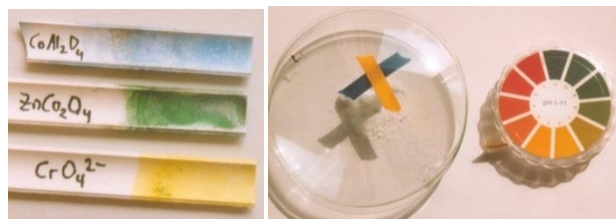


Abb. 1+2: Vorproben wie die Oxidationsschmelze (links) und die Kreuzprobe (rechts) zum Nachweis von Cr^{3+} und NH_4^+ (links zusätzlich der Nachweis von Al^{3+} - und Zn^{2+} -Ionen als *Thénards* Blau und *Rinmanns* Grün)



Abb. 3: Im Tiegel die Oxidationsschmelzen zum Aufschluss von Cr_2O_3 und MnO_2

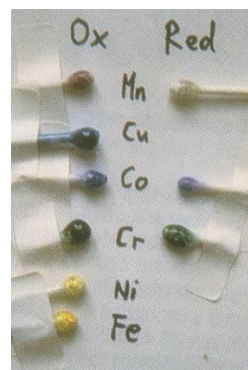


Abb. 4: Salzperlen zur Vorprobe auf Co^{2+} u.a. (Bildquelle Abb. 1-5: Eig. Fotos)

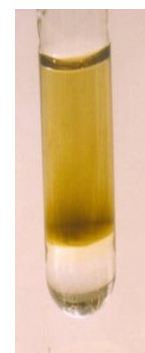


Abb. 5: Ringprobe zum Nitrat-Nachweis aus dem Sodaauszug

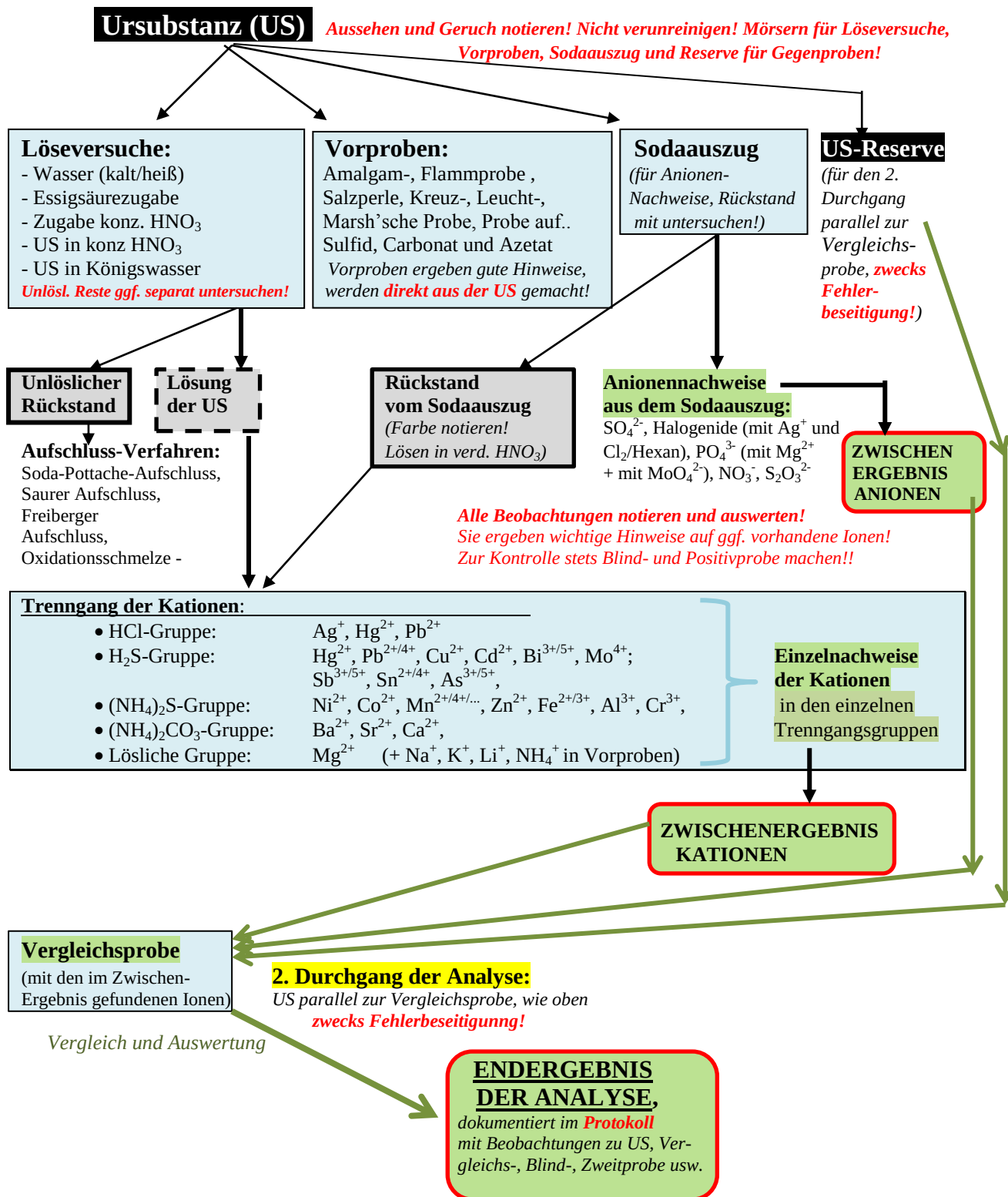
Zuordnungs-Übung:

Ordnen Sie folgende Reaktionen oben genannten Fachbegriffen zu:

- Reaktion von Fe^{3+} -Ionen mit OH^- -Ionen beim Anfertigen des Sodaauszugs,
- Säure-Base-Reaktion von Ammoniumionen NH_4^+ mit OH^- -Ionen bei der Kreuzprobe
- Reaktion von OH^- -Ionen im Sodaauszug mit Fe^{2+} -Ionen bei der Ringprobe,
- Reaktion von S^{2-} -Anionen mit H_2O_2 beim Verreiben mit KHSO_4 im Mörser (Azetatnachweis)
- Reaktion von S^{2-} -Anionen mit KHSO_4 im Mörser (ebenfalls beim Azetatnachweis)
- Reaktion von I^- -Anionen mit H_2SO_4 konz. Bei der Ringprobe (Nitratnachweis mit $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4$)
- Reaktion von Fe^{3+} -Ionen mit Thiozyanat-Anionen beim Nachweis von Eisen mit Thiozyanat,
- Reaktion von Fe^{3+} -Ionen mit Fluorid-Anionen beim Nachweis von Cobalt mit Thiozyanat,
- Redoxreaktion von Fe^{3+} -Ionen mit S^{2-} -Ionen beim Ausfällen bestimmter Kationen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(\text{aq})}$
- Reaktion von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Kationen mit CN^- -Anionen (Cd-Nachweis im Kationentrenngang)
- Reaktion von Fe^{2+} -Ionen mit H_2O_2 und OH^- -Ionen (im Alkalischen Bad beim Kationentrenngang)

AB 10d: Systematischer Gang einer anorganisch-qualitativen Vollanalyse

Vollanalyse = Vorproben, Sodauszug und Anionennachweise, Kationentrenngang und -nachweise



Hinweis: Eine Checkliste für die Labornotizen bei einer solchen Vollanalyse ist im Anhang, S. 114!

LAC 10a: Kationen nachweisen und trennen (Teil 1)

V72: Der basische oder „Soda-Pottasche-Aufschluss“ (für Blei(II)- und Erdalkalisulfate):

1. Trocknen Sie eine Spatelspitze BaSO_4 auf einer Magnesiarinne und verreiben Sie sie mit der sechsfachen Menge einer Mischung aus Soda und Pottasche.
2. Erhitzen Sie dieses Gemisch im Tiegel über einer gut brennenden Bunsenflamme mind. 10 min lang so hoch, dass klarer Schmelzfluss entsteht.
3. Pulverisieren Sie den erkalteten Schmelzkuchen und laugen Sie ihn mit dest. Wasser aus (so dass Alkalisulfate und -carbonate gelöst werden).
4. Waschen Sie den Rückstand im Filter so lange mit heißer Sodalösung, bis dass das Waschwasser keine Sulfationen mehr enthält (Vgl. V.18, Sulfatnachweis zur Überprüfung: ansäuern und mit Bariumchloridlösung prüfen; in Gegenwart von Sulfationen entsteht ein weißer, säureunlöslicher Nd. von BaSO_4).
5. Lösen Sie den Filtrerrückstand durch Übergießen mit warmer Essigsäure und prüfen Sie auf Anwesenheit von Bariumionen, indem Sie etwas verdünnte Schwefelsäure zugeben.

Hinweis: Für **Mangan(IV)- und Chrom(III)-oxid** führt man die **Oxidationsschmelze** durch (V.56), Aluminium- und Eisen(III)-oxid werden durch den **Sauren Aufschluss** (d.h. Schmelzen mit KHSO_4 , Auslaugen und ggf. Filtrieren) aufgeschlossen.

V73: Auftrennung und Nachweis von 5 Kationen (Modellversuch zum Kationentrenngang):

Vorab-Hinweise: Führen Sie in den kommenden Labortagen diesen Modellversuch zum Kationentrenngang durch. Während des Filtrierens bleibt Zeit, parallel dazu die vorausgegangenen Kationennachweise als Positivproben durchzuführen (für Ag^+ : V.16, Bi^{3+} : V.50+62c, Ba^{2+} : V.15+18, Co^{2+} : V.62d+63, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: V.61f, H_3O^+ : V.25, Mn^{2+} : V.55 + 56, NH_4^+ : V.37d, Ni^{2+} : V.64, Sb^{3+} : V.53, Sn^{2+} : V.52, Zn^{2+} : V.22+62b), da bei einer Vollanalyse ebenfalls Kationen der vorausgegangenen Trenngruppen aufgetrennt und nachgewiesen werden, während man die jeweils nächste Gruppenfällung durchführt und filtriert. Wie in diesem Modellversuch – Auftrennung der Ionen von Ag, Cu, Mn, Ba und Mg – werden auch bei Vollanalysen mit allen möglichen Kationen diese in einzelne Kationengruppen aufgetrennt (die HCl-, die H_2S -, die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -, die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und die Lösliche Gruppe). Einzelne Gruppenfällungen werden dann in Grupentrenngängen nochmals weiter aufgetrennt, bevor diese sich oft gegenseitig störenden Kationen dann einzeln nachgewiesen werden (eine qualitativ-anorganische Vollanalyse kann daher nur in einem mehrwöchigen Projekt durchgeführt werden). Die Durchführung dieses Modellversuchs V.73 dauert in weniger geübten Lerngruppen etwa drei Labortage zu je 6 bis 8 Schulstunden.

Laborversuch zur Einführung in den vereinfachten Trenngang der Kationen (Versuchs-Vorschrift VV „Trenngangsgruppen-Modellversuch“)

1) **Herstellen der Probelösung:** Stellen Sie ein Gemisch aus jeweils max. 1-2 mL folgender Lösungen her: AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, und MgO (Letzteres gelöst in 1 Tropfen halbkonz. HNO_3) (Geruch, Farbe?). Diese Kationen sollen Sie im Folgenden mit den Gruppenreagentien HCl, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in fünf Gruppen aufteilen (Jedes Kation steht für eine Trenngangsgruppe).

2) **Die Salzsäuregruppe (hier: Ag^+):** Geben Sie zu dieser salpetersauren Mischung - der US - tropfenweise 2 mol/L Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Filtrieren Sie das Gemisch. Testen Sie auf Vollständigkeit der Ausfällung schwerlöslicher Chloride (hier: AgCl), indem Sie dem Filtrat ein Tropfen konz. Salzsäure zugeben (es darf nun kein Nd. mehr ausfallen, ansonsten erneut durch das zuvor benutzte Filter filtrieren!). Waschen Sie den Nd. im Filter mit dest. Wasser oder verdü. Salzsäure, um Reste gelöster Kationen der weiteren Gruppen mit in das Filtrat zu bekommen! Wenn Sie die Abtrennung der Salzsäuregruppe (hier: AgCl) vollständig durchgeführt haben (im Filtrat mit konz. HCl prüfen!), stellen Sie das Filtrat der HCl-Gruppe beiseite und weisen Sie das Silber nach, indem Sie den Filtrerrückstand durch Übergießen mit oder Lösen in verdü. NH_3 lösen. Beim Ansäuern mit HNO_3 muß AgCl erneut ausfallen.

(Fortsetzung folgt)

LAC 10b: Kationen nachweisen und trennen (Teil 2)

Versuch 73, Fortsetzung „Trenngangsgruppen-Modellversuch“:

3) **Die Schwefelwasserstoffgruppe (hier: Cu^{2+}):** Dampfen Sie das Filtrat der H Cl-Gruppe nach Zugabe von 2-3 Tropfen konz. Salzsäure in einer Porzellanschale bis fast zur Trockene ein (zur Befreiung von Nitrationen). Der erkaltete, fast trockene Rückstand wird unter Erwärmen in etwa 0,5 mL 7 mol/L H Cl gelöst und mit der Tropfpipette in ein Normal-Reagenzglas (RG) überführt. In die saure, warme Lösung gibt man (Abzug!) 2-4 mL Na_2S -Lösung, sodass Schwefelwasserstoff entsteht und die H_2S -Gruppe ausgefällt wird (hier: CuS). Nach 1 Minute wird die Lösg. mit dest. H_2O auf das Dreifache verdünnt, der pH-Wert geprüft (er muß unter $\text{pH}=6,5$ liegen, da sonst im Basischen schon die nächste Gruppe ausfallen könnte - hier: MnS , rosa) und ggf. mit 1 Spatelspitze (SS) Natriumazetat und 1 Tr. Konz. CH_3COOH (HAc) auf $\text{pH} \approx 4-5$ eingestellt (HAc/ NaAc -Puffer). Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert und im Filtrat mit einigen Tropfen verdünnter, mit Essigsäure angesäuerter Na_2S -Lösung auf Vollständigkeit der Fällung und pH-Wert geprüft. Der Nd. wird anschließend mit verdü. HAc angesäuerter Na_2S -Lösung ($\text{pH} \approx 4-5$) gewaschen, um Reste gelöster Kationen der weiteren Gruppen mit in das Filtrat zu bekommen (Filtrat wiederum aufheben!). Der Nd. (hier: CuS) wird in ein Reagenzglas überführt, in 1-2 mL 4 mol/L HNO_3 (1 Teil konz. HNO_3 , 2 Teile H_2O) unter Erwärmen gelöst, mit Soda neutralisiert und der Kupfernachweis mit Ammoniak durchgeführt.

4) **Die Ammoniumsulfidgruppe (hier: Mn^{2+}):** Das Filtrat der H_2S -Gruppe wird in einer Porzellanschale auf ca. 1 mL eingengt, eine Spatelspitze NH_4Cl zugegeben ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer, um Mg^{2+} in Lösung zu halten), zum Sieden erhitzt und tropfenweise konz. Ammoniak zugegeben (bis zur deutlich alkalischen Reaktion, also pH ca. 8-9). Der Nd. wird einige Minuten gelinde erwärmt und dann abfiltriert. Das Filtrat wird mit etwas Na_2S -Lösung versetzt (Schwarzfärbung zeigt nicht erreichte Vollständigkeit der Kationen-Fällung an!). Der Nd. wird sofort mit stark verdünnter Na_2S -Lösung bei pH 8-9 gewaschen, um Reste gelöster Kationen mit in das Filtrat zu bekommen. Das Filtrat sollte nun farblos oder schwach gelb gefärbt sein, der Nd. - da hier aus der Ammoniumsulfidgruppe nur Mn^{2+} enthalten ist - schwach rosa. Er wird zwecks Mn-Nachweis halbiert:

Mit einem Teil führe man die Oxidationsschmelze auf der Magnesiarinne durch (Nachweis als Permanganat), der andere Teil wird in ein RG überführt, in 1-2 mL 2 mol/L Essigsäure gelöst, im Ammoniakalischen mit einem Tropfen konz. H_2O_2 zu Braunstein oxidiert, mit HAc angesäuert und das H_2O_2 verkocht, danach das MnO_2 in 1 mL halbkonz. HNO_3 gelöst und durch Zugabe von 1-2 mL konz. HNO_3 und Aufkochen mit Blei-IV-Oxid (PbO_2) als violettes Permanganat nachgewiesen (Nd. von ungelöstem PbO_2 absetzen lassen oder filtrieren!).

5) **Die Ammoniumcarbonatgruppe (hier: Ba^{2+}):** Das Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe wird mit HCl angesäuert und zur Vertreibung von H_2S einige Minuten aufgekocht. Zur Entfernung der Ammoniumsalze dampft man dann - ggf. mehrmals - unter Zugabe von 1 mL konz. HNO_3 im Porzellanschälchen unter dem Abzug ab (NH_4^+ wird dabei zu N_2 und N_2O oxidiert) und der Rückstand über offener Flamme erhitzt (Sublimation der restl. Ammoniumsalze). Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in 5-10 Tropfen 2 mol/L HCl und 1 mL H_2O aufgenommen, mit NH_3 eben alkalisch gemacht und mit 1-2 mL konz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Das Gemisch wird 1-2 Minuten bei Siedehitze gehalten, danach filtriert und das Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung geprüft (mit 1 mL konz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung), der Nd. im Filter mit verdü. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen.

Weisen Sie in dem HAc gelösten Nd. (BaCO_3) Ba^{2+} durch Fällung mit verdü. H_2SO_4 nach (grüne Flammenfärbung), im Filtrat („Lösliche Gruppe“) das verbliebene Mg-Salz wird mit reichlich festem NH_4Cl gepuffert und anschließend mit NH_3 versetzt. Nach Zugabe einer HPO_4^- -Salzlösung fällt das weiße, feinkristalline Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus.

Üb 10a: Versuchsauswertung für Versuch 73 zum Kationentrenngang

Der Kationentrenngang – Auftrennung und Nachweis der 5 Kationen Ag/Cu/Mn/Ba/Mg

Versuchsvorschrift: Modellversuch zum Kationentrenngang (s.o., V.73)

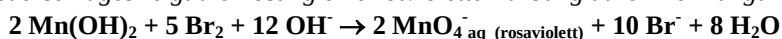
Arbeitsaufgabe: Geben Sie an, welche Reaktionen bei den jeweiligen Trennoperationen und Nachweisreaktionen ablaufen, wenn Sie o. g. Modellversuch durchführen (jeweils alle Reaktionsgleichungen zu den Teilschritten a) bis e) inkl. Redox, Lösen von Niederschlägen usw.)

Trennoperation (TO) / Nachweis (Nw.)	Erwartete Beobachtung	Reaktionsgleichung(en) – Fortsetzung ggf. umseitig
a) Gruppenfällung mit HCl		
Ag-Nachweis		
b) Eindampfen	Braunes Gas	$\dots \text{H}^+ + \dots \text{NO}_3^- \rightarrow \dots \text{H}_2\text{O} + \dots \text{NO}_2 + \dots \text{O}_2$ (Redox)
Gruppenfällung mit H ₂ S		
Lösen von CuS in HNO ₃		$\dots \text{S}^{2-} + \dots \text{NO}_3^- + \dots \text{H}^+ \rightarrow \dots \text{SO}_4^{2-} + \dots \text{NO}$ (Redox)
Neutralisation mit Soda		
Cu-Nachweis		
c) Zugabe von NH ₃		$\rightarrow \dots \text{Mn}(\text{OH})_2 + \dots$
Gruppenfällung mit S ²⁻		$\dots \text{S}^{2-} + \dots \dots \rightarrow \dots$
Lösen des Sulfids		
Oxidation mit H ₂ O ₂		$\dots \text{Mn}^{2+} + \dots \dots \rightarrow \dots$ (Redox)
Mn-Nw. (I) mit Oxidationsschmelze	(I)	(I) Red.: $\dots \text{NO}_3^- + \dots \dots \rightarrow \dots$ Ox.: $\dots \rightarrow \dots \text{MnO}_4^{2-} + \dots$ Redox:
(II) mit PbO ₂ in HNO ₃	(II)	(II) Red.: $\dots \text{Pb}^{4+} + \dots \dots \rightarrow \dots$ Ox.: $\dots \rightarrow \dots \text{MnO}_4^- + \dots$ Redox:
d) Entfernung etwaiger Ammoniumsalze	Weißer Rauch (evtl.)	$\dots \text{NH}_4^+ + \dots \text{NO}_3^- \rightarrow \dots \text{N}_2 + \dots \text{H}_2\text{O}$ (Redox) und: $\dots \text{NH}_4^+ + \dots \text{NO}_3^- \rightarrow \dots \text{N}_2\text{O} + \dots$ (Redox)
Lösen des Rückstandes		
Zugabe von NH ₃ und von (NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung		
Lösen in CH ₃ COOH		
Ba-Nw. mit		
e) Mg-Nw. mit HPO ₄ ²⁻		

Üb 10b: Fehlerquellen bei Versuch 73 zum Kationentrenngang (I)

Gruppen / Ionen:	Reaktionen, Reaktionsschemen und –bedingungen, mögliche Beobachtungen	Mögliche experimentelle Fehler und Fehlerquellen bei der Auftrennung und den Nachweisreaktionen
1) Vorbereitung und Herstellung des Probenmischens	Zur Vorbereitung sollten zunächst die Einzelnachweise der Kationen Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} und Mg^{2+} durchgeführt werden (Nachweismittel: Salzsäure für Silberionen, Schwefelsäure für Barium, Ammoniak für Kupfer, Magnesium und ein Salpeter-Soda-Gemisch für die Oxidationsschmelze, Wasserstoffperoxid, Salpetersäure und Blei-IV-oxid für Mangan und eine phosphathaltige Pufferlösung mit $\text{pH} \approx 8-9$ ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) für Magnesium)	- durch die Verwendung von Leitungswasser können störende Anionen in die Probelösung gelangen, - es ist ratsam, relativ wenig Kupferazetat, aber recht viel Manganazetat zu verwenden, da Cu^{2+} relativ leicht nachweisbar ist, der Mn^{2+} -Nachweis jedoch anfangs erfahrungsgemäß Schwierigkeiten bereitet. (statt MgO kann hier übrigens auch MgCO_3 oder Mg -Band in der HNO_3 gelöst werden, wichtig ist aber, dass keine störenden Anionen wie Cl^- oder SO_4^{2-} in die Probelösung gelangen und alle Salze gelöst vorliegen, daher ggf. leicht erwärmen!)
2) HCl -Gruppe (hier: Ag^+):	<u>Ausfällung:</u> $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (weiß), möglichst bei $\text{pH} < 4-5$; <u>Nachweis:</u> $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ (bei $\text{pH} > 7$) - und bei HNO_3 -Zugabe: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{AgCl} + 2 \text{NH}_4^+$	<u>Ausfällung:</u> bei $\text{pH} > 7$ wird durch Kupfer- und Mangan-II-hydroxid verunreinigt und bleibt hinsichtlich Silber ggf. unvollständig (bzw. Bildung von schwarzem Ag_2O -Nd.); <u>Nachweis:</u> AgCl löst sich nur auf, wenn $\text{pH} > 7$ erreicht wird (zuvor Neutralisation von restlicher HCl !) und AgCl fällt auch erst wieder aus, wenn die Salpetersäure NH_3 ganz neutralisiert hat.
3) H_2S -Gruppe (hier: Cu^{2+}):	<u>Ausfällung:</u> - möglichst bei $\text{pH} \approx 4-5$: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$ (schwarz) <u>Lösen:</u> $3 \text{CuS} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{CuSO}_4 + 8 \text{NO} \uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$ <u>Nachweis:</u> Bei $\text{pH} < 8$ $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (blau), <u>mögliche Störung:</u> bei versehentl. Mitfällung von MnS hier dann: $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ und: $2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 \downarrow$ (schwarzbrown) + $2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{OH}^-$	<u>Ausfällung:</u> Ab $\text{pH} \approx 8$ fällt MnS mit aus und macht sich später beim Cu -Nachweis mit Ammoniak als störender Nd. von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und MnO_2 bemerkbar; ein Tropfen des Filtrates muss mit Na_2S -Lösung bei $\text{pH} \approx 4-6$ auf Vollständigkeit der Cu^{2+} -Fällung geprüft werden, da sonst bei der MnS -Fällung in der nächsten Gruppe störendes CuS mit ausfällt! <u>Lösen des Nd.:</u> Der Nd. muss vollständig gelöst werden (ggf. erwärmen oder konz. HNO_3 einsetzen!) <u>Nachweis:</u> Bei versehentlicher Mitfällung von MnS tritt hier ein brauner Nd. mit auf (s.o. und links)
4) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe (hier: Mn^{2+}):	<u>Ausfällung:</u> $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS} \downarrow$ (rosa) <u>Lösen:</u> $\text{MnS} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ <u>Oxidieren:</u> - bei $\text{pH} > 7$ – $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$ (danach H_2O_2 verkochen!), <u>Nachweise:</u> a) Oxidationsschmelze: $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (blaugrün) + $2 \text{NO}_2^- + 2 \text{CO}_2 \uparrow$ und: $3 \text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^-$ (violett) + $\text{MnO}_2 \downarrow$ (braun) + $2 \text{H}_2\text{O}$ b) Oxidation in HNO_3 -saurer Lösung: $2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^-$ (rosaviolett) + $5 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ c) siehe Anmerkung	<u>Ausfällung:</u> Bei $\text{pH} > 10$ ggf. Mitfällung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (beide weiß), bei unvollständiger Fällung von CuS in H_2S -Gruppe brauner Nd. (durch CuS) – daher pH -Wert beachten und messen ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferung) <u>Lösen des Nd.:</u> Erfolgt bei MnS problemlos, bereitet jedoch bei Verunreinigung durch CuS Probleme <u>Oxidation:</u> Wenn man H_2O_2 nicht verkocht, tritt z.T. heftige Gasbildung ein (katalytische Beschleunigung des Zerfalls in O_2 und H_2O), zudem misslingt zuvor die Oxidation durch H_2O_2 bei Gegenwart von Säure <u>Nachweis:</u> a) Bei der Oxidationsschmelze wird z.T. nur bis MnO_2 oxidiert (Salzschmelze wird braun); b) H_2O_2 muss zuvor verkocht sein (s.o.), das rosaviolette Permanganat wird u.U. erst nach Abfiltration des Braunsteinniederschlags sichtbar

Anmerkung: Unter katalytischem Einfluß von Cu^{2+} kann Mn^{2+} auch zu MnO_4^- oxidiert werden, wenn man relativ konzentrierte Natronlauge und Bromwasser verwendet: Man gebe Bromwasser in Natronlauge, so dass eine Hypobromitlösung entsteht (Disproportionierung: $\text{Br}_{2\text{aq}} + 2 \text{NaOH}_{\text{aq}} \rightarrow \text{NaBr}_{\text{aq}} + \text{NaOBr}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$); ein oder zwei Tropfen der auf Mn^{2+} zu prüfenden Lösung werden dann mit ca. 2mL 1%iger CuSO_4 -Lösung und ca. 8-10mL etwa 0,1 mol/L NaOBr -Lösung versetzt und kurz aufgeköcht. Nach dem Absetzen des MnO_2 -Niederschlags zeigt die Lösung eine rotviolette Färbung durch Permanganat:

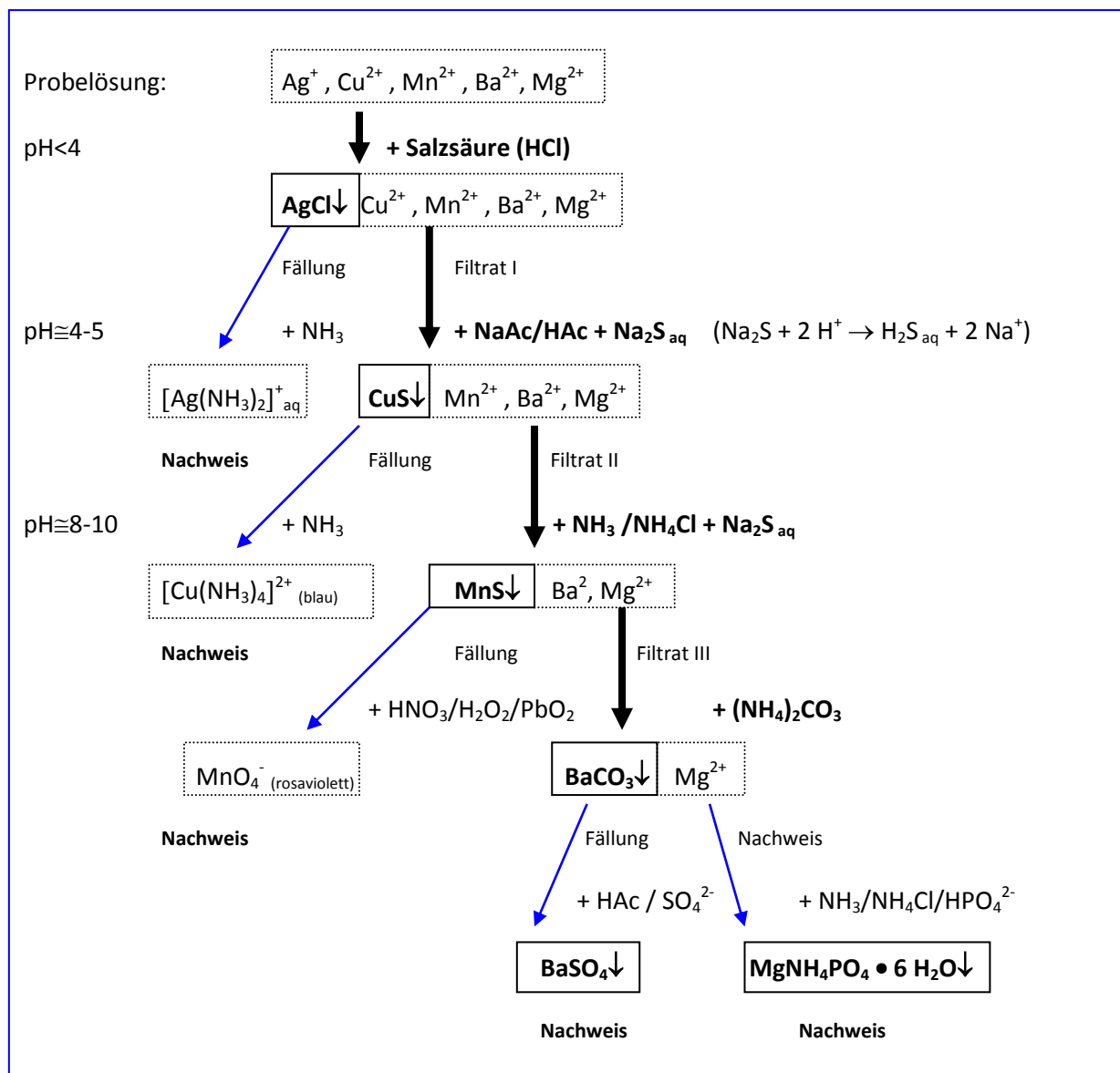


(In Gegenwart von Co^{2+} und Ni^{2+} ist so viel CuSO_4 -Lösung zuzugeben, dass im Vgl. zu Co/Ni ein Cu -Überschuss vorliegt)

Üb 10c: Fehlerquellen bei Versuch 73 zum Kationentrenngang (II)

Gruppen / Ionen:	Reaktionen, Reaktionsschemen und –bedingungen, Beobachtungen	Mögliche experimentelle Fehler und Fehlerquellen während der Auftrennung und der Nachweisreaktionen
5) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe (hier: Ba^{2+}):	<u>Ausfällung:</u> - möglichst bei $\text{pH} \approx 8-10$ - $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow (\text{weiß})$ <u>Lösen:</u> $\text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ <u>Nachweis:</u> $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow (\text{weiß})$	<u>Ausfällung:</u> bei $\text{pH} > 10$ fällt weißes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit aus, bei unvollständiger Fällung von MnS ggf. auch noch $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (dunkelt an Luft nach zu MnO_2 , s.o.) <u>Lösen des Nd.:</u> Der Nd. löst sich nicht, wenn man Schwefelsäure einsetzt! <u>Nachweis:</u> Falls der Nd. ausbleibt, ist ggf. durch Kochen aufzukonzentrieren („einengen“) oder das Ba-Ion ist bei $\text{pH} > 7$ mit MnS zusammen ausgefallen
6) Lösliche Gruppe (hier: Mg^{2+}):	<u>Ausfällung:</u> entfällt! <u>Nachweis:</u> - möglichst bei $\text{pH} \approx 8-10$ - $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{weiß}) + \text{H}^+$	<u>Ausfällung:</u> entfällt (es sei denn, sie fand versehentlich in einer der vorausgegangenen Gruppen statt) <u>Nachweis:</u> Bei $\text{pH} < 7$ bildet sich kein Nd. (MgNH_4PO_4 ist säurelöslich!), bei $\text{pH} > 10$ fallen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und ggf. nicht vollständig gefälltes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aus (ebenfalls Beide weiß).

Trennschema:



Üb 10d: Musterprotokoll zu Versuch 73 zum Kationentrenngang (Teil I)

Musterprotokoll: Qualitative Vollanalyse einer unbekannten Probe

Probe Nr.: XY Labortage, Datum: 28.-31.2.2015 Name: Mustafa Mustermann

Hinweis: Labornotizen und **Gefahrstoff-Liste** mit H-/P-/E-Sätzen siehe **Anhang** (für die GefStoffe)

Quellen: z. B. Schulbuch; Lexikonartikel in www.de.wikipedia.org zu „Kationentrenngang“ sowie „Salzsäuregruppe“ und „Ammoniumcarbonatgruppe“, „Nachweise für Anionen“ und „Nachweise für Kationen“ sowie „Redoxreaktion“; Unterrichtsmitschrift vom 30.2.200X (Stundenthema: Die H₂S-Gruppe“); Arbeitsblatt „Der Sodauszug“ (Kopie) vom 31.2. (ACH-Vertretungsstunde)

1.) Analyseergebnis:

Die Probe enthielt folgende Ionen:

Anionen	Acetat CH ₃ COO ⁻		Carbonat CO ₃ ²⁻		Nitrat NO ₃ ⁻
Kationen	Ag ⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Mg ²⁺
Gruppe	HCl	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	(NH ₄) ₂ CO ₃	Löslich

Vermutlich enthielt die US Kupferacetat (türkis), Barium- und Magnesiumcarbonat (beide farblos), Mangancarbonat (braun) und Silbernitrat (farblos). Es kann auch kristallines Mangan-II-acetat gewesen sein (blassrosa), das beim Verreiben mit Magnesiumcarbonat so reagiert, dass braunes MnCO₃ entsteht.

2.) Beschreibung der Ursubstanz (US, Probe):

Farbe, Konsistenz: hellbraun (beige), einige Körnchen hell blaugrün (türkis), feucht-breiartig
 pH-Wert: US mit Wasser ergab pH ≈ 7 (und unlösl. Rückstand)
 Lösungsverhalten: kalt kaum wasserlöslich (türkisfarbene Körnchen: in heißem Wasser löslich), bei Zugabe von CH₃COOH Gasbildung (Verdacht auf Carbonat) und langsames Lösen, bei Zugabe von verdünnter HNO₃ stärkere Gasbildung und vollständiges Lösen der US mit braungrüner Farbe (olivgrün)

3.) Vorproben:

Versuch	Beobachtung	Schlussfolgerung
Boraxperle	Ox.-Zone: Salzperle hellblau / in Red.-Zone rotbraun	US enthält Cu ²⁺ -Ionen
Flammprobe	schwach blaugrün, auch mit Kobaltglas (Magnesiastäbchen zuvor gegläut, enthielt Na ⁺ -Ionen)	US enthält Cu ²⁺ und evtl. Ba ²⁺
Leuchtprobe	Kein Leuchten	US frei von Sn ⁴⁺ -Ionen
Kreuzprobe	Keine Reaktion	US frei von NH ₄ ⁺ -Ionen
Amalgamprobe	Keine Amalgambildung	US frei von Hg ²⁺ -Ionen
Marsh'sche Probe	Kein Arsenspiegel	US frei von As ³⁺ und Sb ³⁺
Oxidationsschmelze	Magnesiumrinne zeigt bläulichen Rand, Salz schwarzbraun	MnO ₄ ²⁻ blaugrün, US enthält Mn ²⁺ oder Mn ⁴⁺ -Ionen
Probe auf Carbonat	Positiv, starke Gasentwicklung mit HCl, Gas trübt Kalkwasser, Probeflösung in HCl hellgrün-trübe	CO ₃ ²⁻ nachgewiesen, Probe enthält kein Metallpulver, durch [Cu(Cl) ₄] ⁻ hellgrün, durch AgCl helle Trübung
Probe auf Sulfid	Negativ, Bleiazetatpapier bleibt hell, kein H ₂ S-Gas	US frei von S ²⁻
Probe auf Azetat	Positiv, starker Essigeruch	US enthält CH ₃ COO ⁻

4.) Anionennachweise:

Sodauszug	Filterrückstand braun (vmtl. MnCO ₃ /MnO ₂), Filtrat farblos
Ringprobe	positiv, US enthielt NO ₃ ⁻ (Anfangsfehler: olivgrüner Niederschlag bei FeSO ₄ -Zugabe, Sodauszug reagierte: CO ₃ ²⁻ + H ₂ O → HCO ₃ ⁻ + OH ⁻ / Fe ²⁺ + 2 OH ⁻ → Fe(OH) ₂ ↓ Fehlerkorrektur: Sodauszug war nicht angesäuert, H ₂ SO ₄ verdünnt zugegeben), keine Ringproben-Störung durch Brom, da Bromidnachweise beide negativ (s. u.)
weitere Nachweise	Weitere Anionennachweise negativ (Anfangsfehler: Beim Phosphatnachweis mit Mg ²⁺ weißer Niederschlag von Mg(OH) ₂ oder MgCO ₃ , da der pH-Wert über 9 lag, Fehlerkorrektur: Zum Puffern auf pH 8 – 9 einen Spatel festes NH ₄ Cl und 2 mL konz. NH ₃ eingesetzt, statt verdünnte Lösungen, und pH mit UIP kontrolliert)

Üb 10e: Musterprotokoll zu Versuch 73 zum Kationentrenngang (Teil II)

5.) Kationentrenngang und Kationennachweise:

5a) HCl-Gruppe:

Arbeitsschritt	Beobachtung	Reaktion, Folgerung
Zugabe HCl zu salpetersaurer US	Weißer Nd, unlösl. in heißem Wasser	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (weiß, unlösl.), in heißem Wasser nichts löslich, Filtrat somit frei von PbCl_2
Zugabe NH_3 zum Filtrerrückstand (Ag-Nachweis)	Nd. löst sich, fällt bei HNO_3 -Zugabe neu aus (bei $\text{pH} < 7$)	$\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$, beim Ansäuern weißer Nd., Ag⁺ -Nachweis positiv: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + 2 \text{NH}_4^+$

5b) H₂S-Gruppe:

Arbeitsschritt	Beobachtung	Reaktion, Folgerung
Gruppenfällung	Schwarzer Nd.	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \downarrow + 2 \text{H}^+$ (bei $\text{pH} 4 - 5$)
Lösen in HNO_3	Blau lösl. in warmer, halbkonz HNO_3	$3 \text{CuS} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{NO} \uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$ Blaue Lösung: Cu^{2+} , braune Gase: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
Cu-Nachweis	Tiefblaue Lösung (Anfangs hellblauer Niederschlag), kein weißer Nd.	Niederschlag hellblau: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ Tiefblaue Lösung: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 \text{OH}^-$, kein weißer Nd. von $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$, Probe also frei von Bi³⁺

5c) (NH₄)₂S-Gruppe:

Arbeitsschritt	Beobachtung	Reaktion, Folgerung
Gruppenfällung	Nd. rosa-beige (statt schwarz, somit US frei von Co/Ni/Fe!)	$\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS} \downarrow$ (bei $\text{pH} 8 - 9$), bei NH_3 -Zugabe zunächst: $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ wegen: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
Lösen in CH_3COOH	Löslich, Lösung farblos bis blassrosa	$\text{MnS} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$, Mn^{2+} ist blassrosa, da Salzperle hellblau war, ist die US frei von Co/Ni/Cr
Oxidation im Alkalischen Bad	Braunschwarzer Nd., Gasbildung	Zur Abtrennung von MnO_2 und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ von $\text{Cr}/\text{Al}/\text{Zn}$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$ Gasbildung: $4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ (Disproportionierung, Zerfall katalysiert durch MnO_2)
Zn/Al/Cr-Nachweis	Filtrat farblos, Nachweise negativ	farbl. Filtrat vom Alkalischen Bad frei von Kationen (Al, Zn, Cr): kein ZnS , kein $\text{Al}(\text{OH})_3$, kein CrO_4^{2-}
Oxidationsschmelze	Magnesiumrinne blaugrüner Rand (MnO_4^{2-}), mit H^+ violett (MnO_4^-)	$\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4$ (blaugrün) + $\text{KNO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Disproportionierung beim Ansäuern: $4 \text{H}^+ + 3 \text{MnO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
Mn-Nachweis	Lösung nach Absetzen blassviolett (MnO_4^-)	$2 \text{Mn}^{4+} + 3 \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{Pb}^{2+} + 4 \text{H}^+$ (Schwarzer Nd.: Überschuss von PbO_2), US enthielt Mn
Fe-Nachweise	negativ	Kein rotes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, kein Berliner Blau: US frei v. Fe^{2+/3+}

5d) (NH₄)₂CO₃-Gruppe:

Arbeitsschritt	Beobachtung	Reaktion, Folgerung
Filtrat eindampfen	Entfärbung	Gelbes (Poly-)Sulfid aus der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe verschwand bei HCl-Zugabe und anschließendem Einengen auf 2 mL
Gruppenfällung	Weißer Nd.	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$, Sr + Ca ebenso, bei $\text{pH} < 7$ lösl.
Trennung Ba von Sr/Ca	Gelber Nd., Filtrat gelb (CrO_4^{2-})	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{BaCrO}_4 \downarrow + 2 \text{H}^+$ (US: Ba²⁺) Filtrat mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: kein Nd., Probe frei von Sr/Ca

5e) Lösliche Gruppe:

Arbeitsschritt	Beobachtung	Reaktion, Folgerung
Mg-Nachweis	Weißer Nd. ($\text{pH} 8-9$)	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$ (weiß) + $\text{Na}^+ + \text{H}^+$

Labornotizen und Gefahrstoff-Liste mit H-/P-/E-Sätzen siehe **Anhang** (für die Gefahrstoffe)

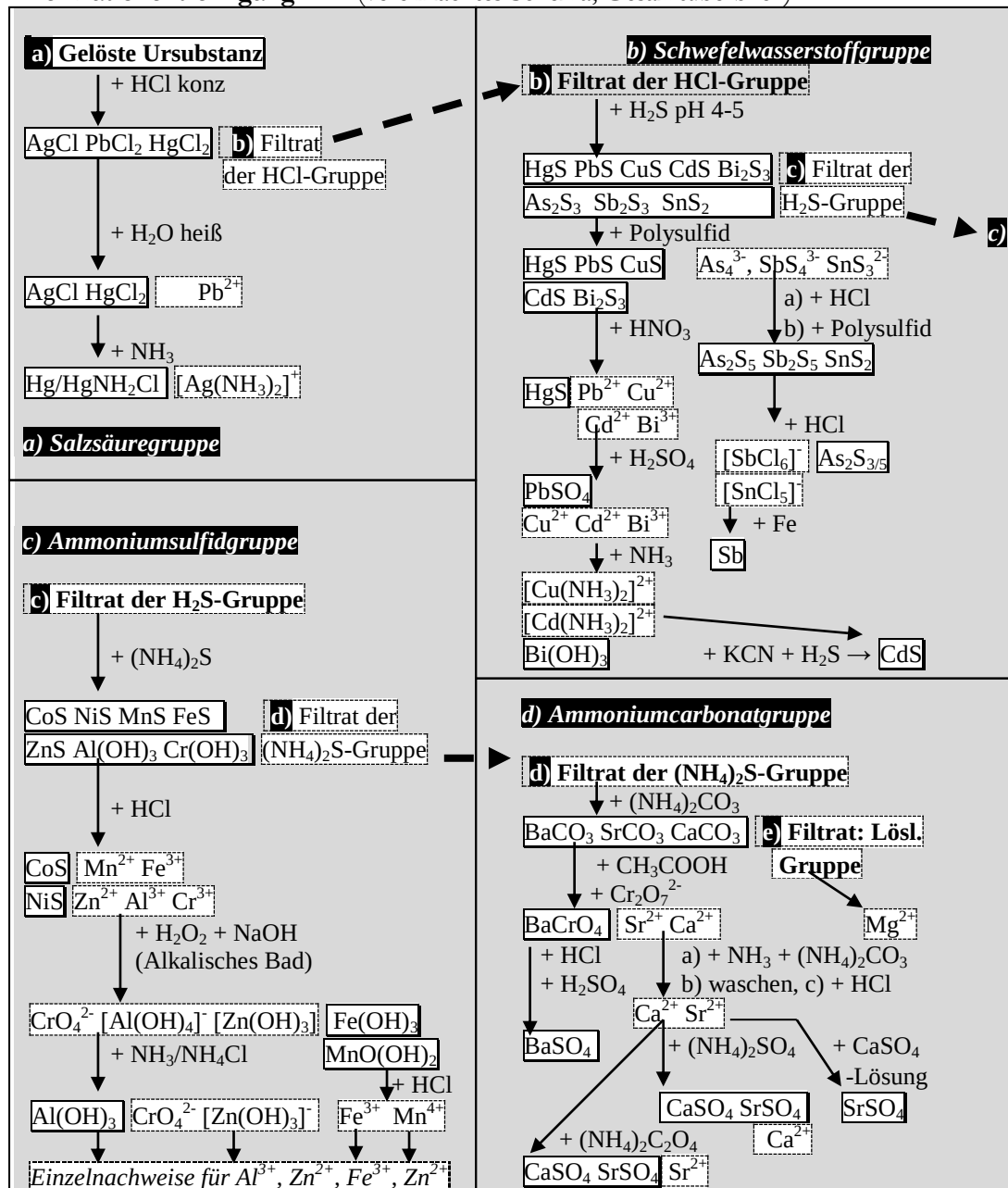
Kapitel 11: Die Vollanalyse (Ionennachweise und Kationentrenngang)

AB 11: Systematischer Gang einer anorganisch-qualitativen Vollanalyse

Kationen können nur **einzeln** nachgewiesen werden. Daher sind bei einer qualitativ-anorganischen Analyse auf Anionen und Kationen („Vollanalyse“) immer folgende Arbeitsschritte zu empfehlen (vgl. AB 10d: Systematischer Gang einer Vollanalyse): **1) Lösungsversuche mit der Analysesubstanz AS in folgender Reihenfolge:** a) AS in H₂O (ggf. erhitzen), b) Zugabe von verdünnter CH₃COOH, c) Zugabe von konz. CH₃COOH, d) AS in verd. HNO₃, e) AS in konz. HNO₃, f) AS in Königswasser (Vorsicht!/Herstellung: konz. HCl + konz. HNO₃ 3:1), **2) In Königswasser säure-unlösliche Niederschläge abfiltrieren und Aufschlüsse durchführen, 3) An der Ursubstanz (AS): Vorproben durchführen, 4) Auftrennung in Trenngangsgruppen und weitere Auftrennung innerhalb der Gruppen und Einzelnachweise der Kationen:**

Nr.	Fällungsreagenz, Trenngangsgruppe	Wichtige Kationen (Beispiele)
1	HCl-Gruppe	Ag ⁺ , Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺ /Pb ²⁺
2	H ₂ S-Gruppe (Kupfer- / Arsen-Zinn-Gruppe)	Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ / Sb ^{3+/5+} , Sn ^{2+/4+}
3	(NH ₄) ₂ S-Gruppe (Sulfid-/NH ₃ ⁻ , Urotropin-Gr.)	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ / Fe ^{2+/3+} , Cr ³⁺ , Al ³⁺
4	(NH ₄) ₂ CO ₃ -Gruppe	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
5	Lösliche Gruppe	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺

Der Kationentrenngang (vereinfachtes Schema, Gesamtüberblick):



LAC 11a: Systematischer Gang der anorganisch-qualitativen Vollanalyse (I)

V74: Qualitativ-anorganische Analyse (mit vereinfachtem Kationentrenngang):

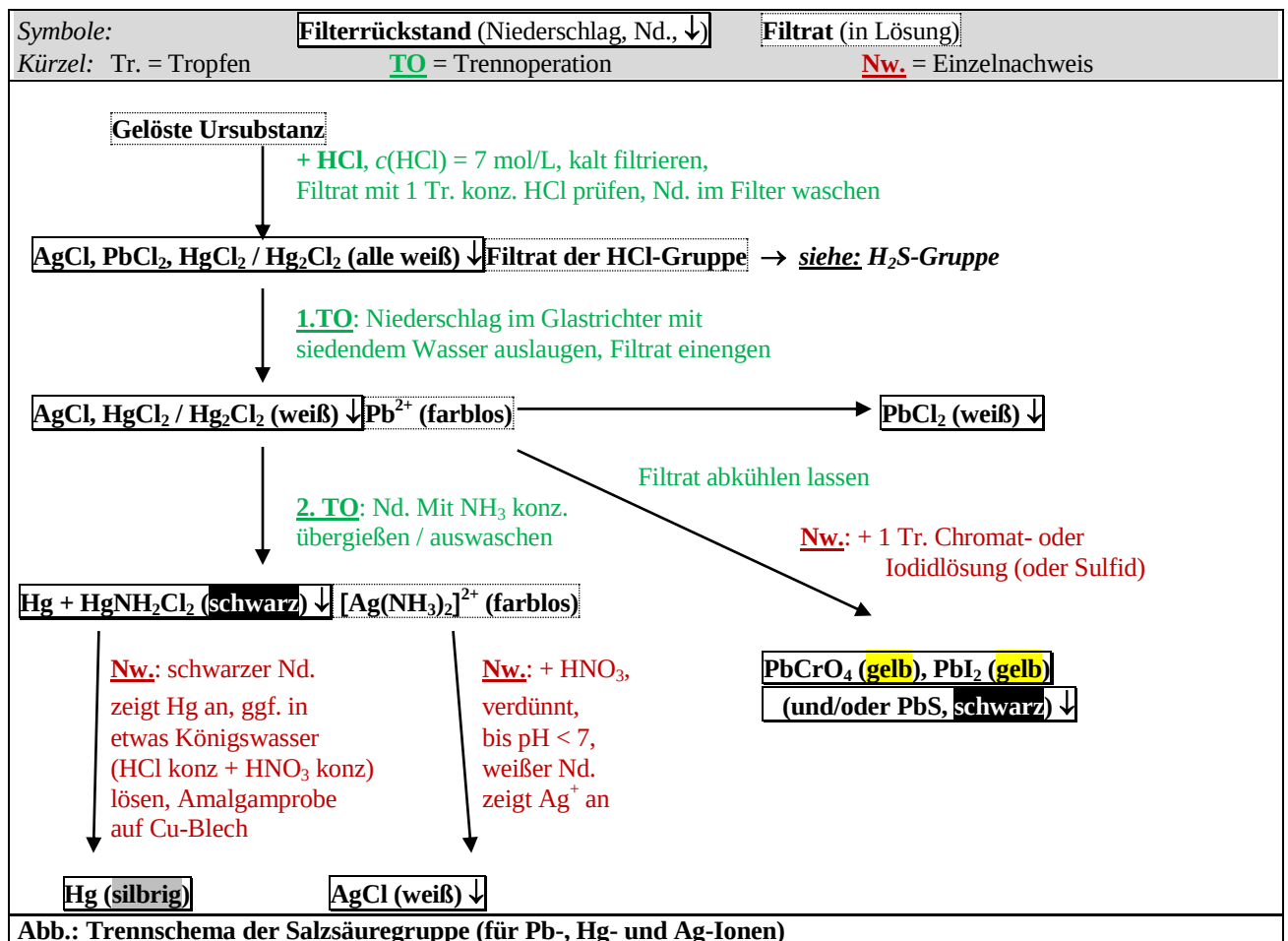
- 1. Abtrennung der Salzsäuregruppe:** Geben Sie zur Lösung Ihrer AS tropfenweise 2 mol/L Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Filtrieren Sie das Gemisch. Testen Sie auf Vollständigkeit der Ausfällung schwerlöslicher Chloride (AgCl , PbCl_2 , HgCl_2), indem Sie dem Filtrat 1 Tropfen konz. HCl zugeben (es darf nun kein Nd. mehr ausfallen, ansonsten erneut durch das zuvor benutzte Filter filtrieren!).
 Waschen Sie den Nd. im Filter mit dest. Wasser oder verd. Salzsäure, um Reste gelöster Kationen der weiteren Gruppen mit in das Filtrat zu bekommen! Wenn Sie die Abtrennung der Salzsäuregruppe vollständig durchgeführt haben, stellen Sie das Filtrat der HCl -Gruppe beiseite und trennen den Filtrerrückstand FR, hier: die gefällten Chloride der HCl -Gruppe, zum Einzelnachweis der Kationen weiter auf (Siehe folgende Versuchsvorschrift VV zur Salzsäuregruppe).
- 2. Abtrennung der Schwefelwasserstoffgruppe:** Dampfen Sie das Filtrat der HCl -Gruppe nach Zugabe von 2-3 Tropfen konz. Salzsäure in einer Porzellanschale bis fast zur Trockene ein (zur Befreiung von Nitrationen). Der erkaltete, fast trockene Rückstand wird unter Erwärmen in etwa 0,5 mL 7 mol/L HCl gelöst und mit der Tropfpipette in ein Reagenzglas (RG) überführt.
 In die saure, warme und durch Zusatz von etwas festem CH_3COONa gepufferte Lösung gibt man (Abzug!) 2 bis 4 mL Na_2S -Lösung, so dass Schwefelwasserstoff entsteht und die H_2S -Gruppe ausgefällt wird (hier: CuS). Nach 1 min wird die Lösung mit dest. H_2O auf das Dreifache verdünnt, der pH-Wert geprüft (er muss unter $\text{pH}=6,5$ liegen, da sonst im Basischen schon die nächste Gruppe ausfallen könnte) und ggf. mit 1 Spatelspitze (SS) Natriumazetat und 1 Tropfen HCl auf $\text{pH} \approx 3-6$ eingestellt (Pufferung mit $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$).
 Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert und im Filtrat mit einigen Tropfen verdünnter, mit Essigsäure angesäuerter Na_2S -Lösung auf Vollständigkeit der Fällung und pH-Wert geprüft. Der Nd. wird anschließend aus der Pipette mit verd. CH_3COOH (HAc) angesäuerter Na_2S -Lösung ($\text{pH} \approx 3-6$) gewaschen, um Reste gelöster Kationen der weiteren Gruppen mit in das Filtrat zu bekommen (Filtrat wiederum aufheben!). Trennen Sie den Filtrerrückstand FR, hier: die gefällten, säurelöslichen Sulfide der H_2S -Gruppe, zum Einzelnachweis der Kationen weiter auf (Siehe folgende VV zur Schwefelwasserstoffgruppe).
- 3. Abtrennung der Ammoniumsulfidgruppe:** Das Filtrat der H_2S -Gruppe wird in einer Porzellanschale auf ca. 1 mL eingeengt, eine Spatelspitze NH_4Cl zugegeben ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer, um Mg^{2+} in Lösung zu halten), zum Sieden erhitzt und tropfen-weise konz. Ammoniak (bis zur deutlich alkalischen Reaktion, also pH ca. 8-9) und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - oder Na_2S -Lösung zugegeben. Der Nd. wird einige Minuten gelinde erwärmt und dann abfiltriert, das Filtrat erneut mit Sulfidlösung versetzt, um auf Vollständigkeit der Fällung zu prüfen. Der Nd. wird sofort mit stark verdünnter Na_2S -Lösung bei pH 8-9 gewaschen, um Reste gelöster Kationen mit in das Filtrat zu bekommen. Das Filtrat sollte nun farblos oder schwach gelb gefärbt sein (Filtrat wiederum aufheben!). Trennen Sie den Filtrerrückstand FR, hier: die gefällten, schwerlöslichen Sulfide der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe, zum Einzelnachweis der Kationen weiter auf (Siehe folgende VV zur Ammoniumsulfidgruppe).
- 4. Abtrennung der Ammoniumcarbonatgruppe:** Das Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe wird mit HCl angesäuert und zur Vertreibung von H_2S ggf. einige Minuten aufgeköcht. (ggf. etwas HNO_3 zugeben, vgl. V.73, Schritt 5). Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in 5-10 Tropfen 2 mol/L HCl und 1 mL H_2O aufgenommen, mit NH_3 eben alkalisch gemacht und mit 1-2 mL konz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Das Gemisch wird 1-2 Minuten bei Siedehitze gehalten, danach filtriert und das Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung geprüft (mit 1 mL konz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung), der Nd. im Filter mit verd. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen (Filtrat wiederum aufheben!). Trennen Sie den Filtrerrückstand FR, hier: die gefällten, schwerlöslichen Carbonate der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe, zum Einzelnachweis der Kationen weiter auf (Siehe folgende VV zur Ammoniumcarbonatgruppe).
- 5. Die Lösliche Gruppe (hier: Mg^{2+}):** Das im Filtrat "Lösliche Gruppe" verbliebene Mg -Salz wird mit reichlich festem NH_4Cl gepuffert und anschließend mit NH_3 versetzt. Nach Zugabe einer HPO_4^- -Salzlösung fällt das weiße, feinkristalline Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus.

LAC 11b: Systematischer Gang der anorganisch-qualitativen Vollanalyse (II)

V75: Die Salzsäuregruppe

Hinweis: Zum Kennenlernen sollte an dieser Stelle als Probelösung zur Auftrennung und Durchführung der Vorproben und Einzelnachweise zunächst eine verdünnte, salpetersaure Lösung von Silber-, Quecksilber- und Blei-II-Nitrat verwendet werden - erst danach empfiehlt sich die Analyse einer Probelösung unbekannter Zusammensetzung! H-/P-Sätze und Entsorgungsvorschriften (E-Sätze) sind zu **beachten!** (Eine Checkliste für die Labornotizen bei der Vollanalyse ist im Anhang, S. 114!)

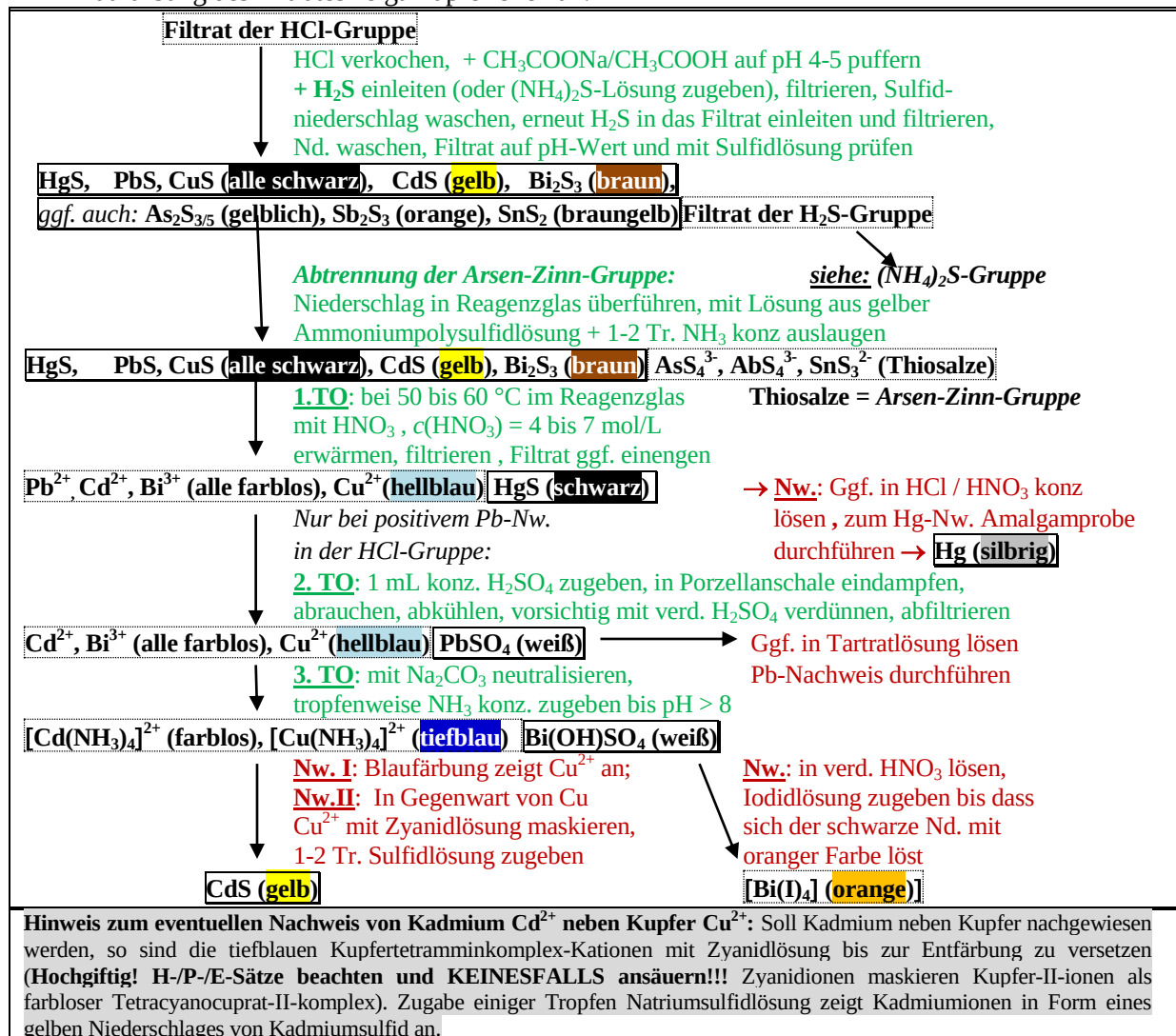
- Fällung und Filtration der Salzsäuregruppe:** Die in einigen mL Wasser oder 2 mol/L HNO_3 gelösten Ag^+ -, Hg^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen werden durch Zusatz von konz. HCl gefällt (Abb. 5-11; Pb^{2+} fällt hier nicht quantitativ aus!).
- 1. Trennoperation (1.TO), Abtrennung des Blei-II-chlorides:** Der Niederschlag wird unter dem Abzug mehrmals mit 1 ml Wasser und 1 Tropfen ca. 2molarer Salzsäure aufgeköcht und *heiß* durch einen durch kochendes Wasser oder im Trockenschrank und mit Filterpapier auf rund 100°C vorgewärmten Glastrichter filtriert. Lassen Sie das Filtrat abkühlen, um hieraus Blei durch Zugabe von 1 Tropfen ca. 0,5molarer Kaliumchromatlösung als gelbes Blei-II-chromat PbCrO_4 nachzuweisen.
- 2. TO, Trennung des Quecksilberchlorides (Hg_2Cl_2) vom Silberchlorid:** Ein Teil des Filtrerrückstandes wird im Reagenzglas mit 1 ml konz. Ammoniaklsg. behandelt. Das Auftreten einer Schwarzfärbung (durch Bildung von $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$) beweist die Gegenwart von Quecksilbersalzen. Der schwarze Nd. wird abfiltriert und das Filtrat mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert. Weißer Nd. beweist die Gegenwart von Ag^+ -Ionen.



LAC 11c: Systematischer Gang der anorg.-qualitat. Vollanalyse (III)

V76: Die Schwefelwasserstoffgruppe

- Fällung mit angesäuertem Na_2S -Lösung:** Siehe V.74, Schritt 2
- Abtrennung der Arsen-Zinn-Gruppe** (sofern vorhanden, vgl. Vorproben: Leuchtprobe und Marsh'sche Probe!): Der Niederschlag (Nd.) der H_2S -Gruppe wird im Reagenzglas mit 2 mL gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung bei etwa 50-60°C ausgelaugt (Feststoffgemisch zwecks teilweiser Auflösung desselben unter Umrühren in Flüssigkeit erwärmen), danach filtriert. Der Filterrückstand FR ist mit 1-2 mL H_2O auszuwaschen: Im Filtrat findet sich die As-Sn-Gruppe (AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-}), im Filterrückstand die Cu-Gruppe.
- Auftrennung der Kupfergruppe zum Einzelnachweis:**
 - Trennoperation (1. TO), Abtrennung von Hg^{2+} :** Der Nd. der Cu-Gruppe wird mit 1-2 mL ca. 4-7 mol/L HNO_3 erwärmt. Es lösen sich alle Sulfide bis auf HgS .
 - 2.TO, Abtrennung von Pb^{2+} :** Das salzsaure Filtrat vom HgS -Rückstand wird unter Zusatz von 0,5 mL konz. Schwefelsäure im Porzellanschälchen eingedampft, bis dass weiße Nebel entstehen (SO_3). Nach dem Abkühlen wird *vorsichtig* mit verd. H_2SO_4 verdünnt: In Gegenwart von Pb^{2+} bildet sich ein weißer Nd. (PbSO_4). Dieses wird abfiltriert (Nw. wie in der HCl-Gruppe).
 - 3.TO, Abtrennung von Bi^{3+} :** Das Filtrat vom Abrauchen des Blei-II-sulfates wird mit etwas Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und mit etwas konz. Ammoniakwasser versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, im Filter mit Wasser gewaschen und in verd. HNO_3 gelöst. Anschließend wird zum Bismutnachweis etwas konz. Natriumiodidlösung zugefügt. Ein schwarzer Nd., der sich im NaI-Überschuss orangefarben löst, zeigt Bismut-III-ionen an. Blaufärbung des Filtrates zeigt Kupferionen an.



LAC 11d: Systematischer Gang der anorg.-qualitat. Vollanalyse (IV)

V76: Die Ammoniumsulfidgruppe

- Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:** Siehe V.74, Schritt 3
- 1. Trennoperation (1.TO): Abtrennung von NiS und CoS:** Behandeln Sie den Sulfidniederschlag sofort mit 1-2 mL verd. Salzsäure, filtrieren Sie den ungelösten Rest (CoS , NiS) ab und lösen Sie ihn in je einigen mL verdünnter Essigsäure und H_2O_2 (30%ig). Aus der essigsäueren Co-Ni-Lösung sind Fe-Reste mit NH_3 auszufällen, abzufiltrieren und das Fe-freie Filtrat für die Einzelnachweise von Co und Ni zu nutzen.
- 2. TO, das „Alkalische Bad“ (Abtrennung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und MnO_2):**
Kochen Sie das von Ni und Co befreite Filtrat der Sulfide auf, geben Sie konz. HNO_3 hinzu und dampfen Sie die Lösung ein. Geben Sie anschließend neutralisierte Rest-Tröpfchen der eingedampften Lösung in ein alkalisches Bad (aus 2 Spateln festem NaOH in ca. 10 mL konz. H_2O_2 in einem Becherglas mit 1 mL Wasser). Filtrieren Sie den Niederschlag (Nd.), waschen ihn mit warmem Wasser und lösen Sie in Salzsäure.
In einem Teil der Lösung wird nun Eisen nachgewiesen, der andere Teil wird zwei mal mit 1 mL konz HNO_3 abgeraucht, mit HNO_3 konz und einer Spatelspitze PbO_2 im Reagenzglas aufgeköcht und zum Absetzen stehen gelassen. Eine Violettfärbung der obenstehenden Lösung zeigt Permanganat an.
- 3. TO, Abtrennung von $\text{Al}(\text{OH})_3$:**
Befreien Sie die stark alkalische Lösung durch Kochen von H_2O_2 (bei Gelbfärbung: Chromat!), neutralisieren Sie sie mit HCl und geben Sie einige Tropfen konz. NH_3 und 2-3 Spatelspitzen NH_4Cl zu (Puffern auf pH ca. 8 bis 9). Die Lösung ist nun aufzukochen, $\text{Al}(\text{OH})_3$ abzufiltrieren und der Al-Einzelnachweis durchzuführen.
- 4. TO, Abrennung von Cr zwecks Zn-Nachweis:**
Behandeln Sie das Filtrat vom Aluminiumhydroxid-Nd. bei Gelbfärbung mit BaCl_2 -Lösung (nach Pufferung mit HAc/NaAc , s. Bild 1 der folgenden Seite), filtrieren Sie den Bariumchromatniederschlag BaCrO_4 ab und waschen Sie ihn mit Wasser im Filter. Leiten Sie in das schwach essigsäure Filtrat vom BaCrO_4 H_2S -Gas ein. Filtrieren Sie den Zinksulfid-Niederschlag ZnS ab. Lösen Sie ihn in HCl , kochen Sie mit NaOH und filtrieren Sie - falls nötig - störende Niederschläge ab (im Filtrat ist Zn als Hydroxo-Zinkat-Komplex farblos gelöst). Puffern Sie die Lösung nun mit konz. Essigsäure und etwas festem Natriumacetat und fällen Sie erneut ZnS zum Zn-Einzelnachweis aus.
(Abbildung Trennschema folgt S.95!)

V77: Die Ammoniumcarbonatgruppe (mit Mg^{2+} -Nachweis in der Löslichen Gruppe)

- Gemeinsame Fällung der Gruppe:** Das Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe ist mit HCl anzusäuern. Verkochen Sie H_2S und fällen Sie aus nicht allzu verdünnter Lösung (ggf. Volumen durch Sieden auf einige mL einengen!) im ammoniakalischen mit einem Überschuss an konz. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung die Erdalkalicarbonate aus. Prüfen Sie das Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung und waschen Sie den Niederschlag mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung.
- 1. Trennoperation (1. TO), Abtrennung des Bariums:** Lösen Sie die Carbonatniederschläge in 1-2 mL 2molarer Essigsäure und vertreiben Sie das CO_2 durch Kochen. Puffern Sie die Lösung mit 2-3 Spatelspitzen Salmiaksalz ab und geben Sie tropfenweise Dichromatlösung zu, bis dass Bariumchromat ausfällt und überstehende Lösung durch Chromat gelb gefärbt ist (Aufheben!). Filtrieren Sie den Niederschlag ab, waschen Sie ihn mit H_2O und lösen Sie ihn in 2-3 Tropfen verdünnter Salzsäure. Fällen Sie mit etwas verdünnter oder mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 Bariumsulfat aus.
- Untersuchung auf Sr^{2+} und Ca^{2+} :** Das Filtrat der Bariumchromatfällung wird mit 1 mL konz. Ammoniumcarbonatlösung gekocht (ca. 1 min), filtriert und der Niederschlag wird chromatfrei gewaschen und danach in HCl mit $c \approx 5 \text{ mol/L}$ gelöst. Das CO_2 wird verkocht und die Lösung geviertelt (1:2:1).

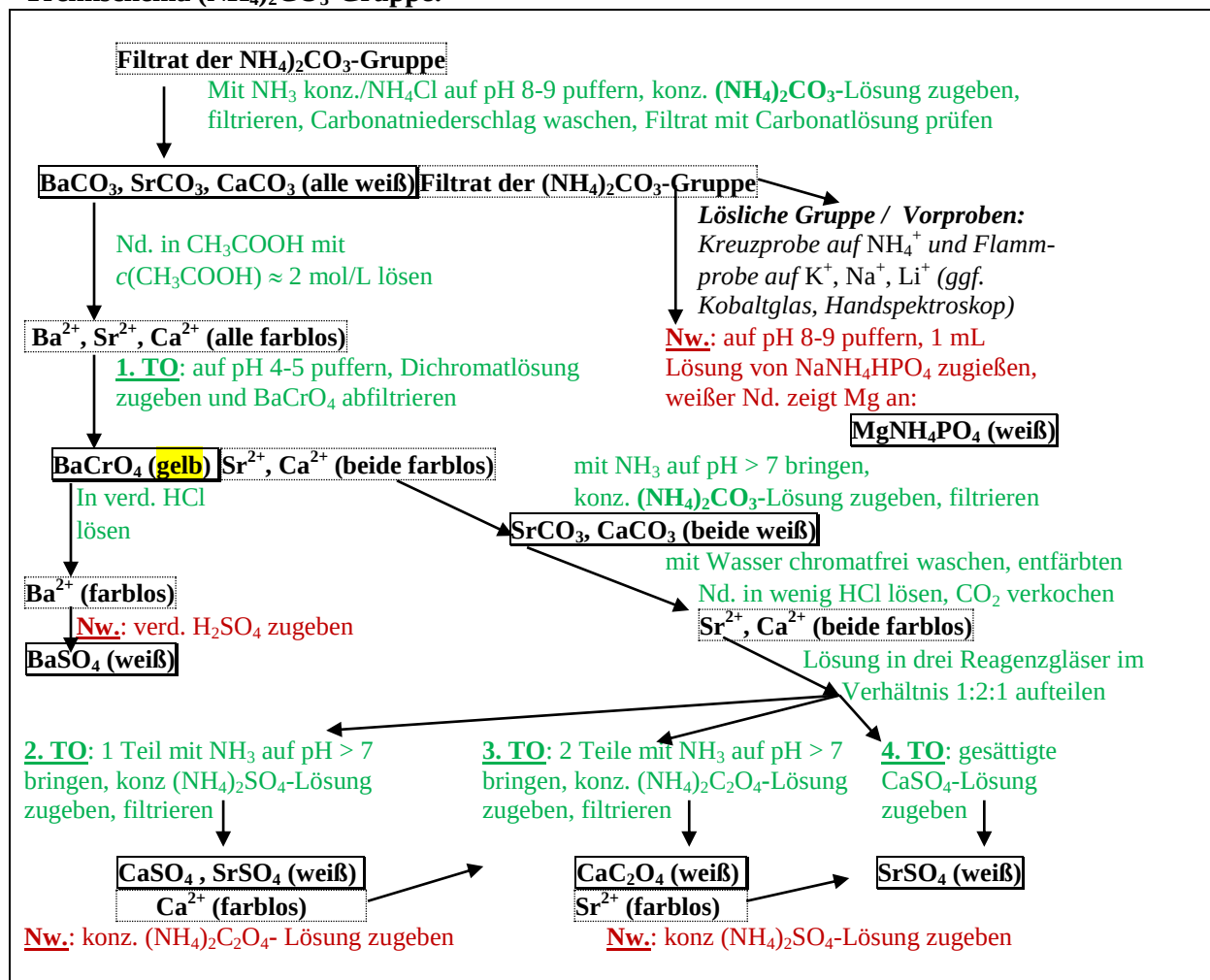
LAC 11d: Systematischer Gang der anorg.-qualitat. Vollanalyse (V)

Fortsetzung V.77, Schritte 3-7:

- Ein erster Teil wird mit Ammoniumsulfatlösung versetzt, filtriert und das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung auf noch vorhandene, überschüssige Kalziumionen untersucht. Der Kalziumoxalatniederschlag sollte eine ziegelrote Flamme ergeben.
- Der 2. und 3. Teil werden vereinigt, mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, um Kalziumionen auszufällen (wie oben), und das Filtrat mit gesättigter Gipslösung versetzen, um das noch schwerer lösliche Strontiumsulfat auszufällen. Der Strontiumsulfatniederschlag wird mit Wasser gewaschen und auf Flammenfärbung untersucht: tiefroter Flamm (geg. mit je einem Salzkorn Kalzium- und Strontiumsalz vergleichen!).
- Der 4. Teil wird ebenfalls mit gesättigter Gipslösung versetzt, um das noch schwerer lösliche Strontiumsulfat auszufällen. Der Strontiumsulfatniederschlag wird mit Wasser gewaschen und auf Flammenfärbung untersucht: tiefroter Flamm (ggf. mit dem Nd. aus b und je einem Salzkorn Kalzium- und Strontiumsalz vergleichen!).
- Nachweis von Magnesiumionen im Filtrat der Ammoniumcarbonatgruppe:** Magnesium wird durch Ausfällung als Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrat nachgewiesen: Die Lösung (pH < 10) wird mit reichlich festem NH_4Cl und konz. NH_3 versetzt. Nach Zugabe von HPO_4^{2-} -Salzlösung fällt Niederschlag aus (Störung jedoch bei pH ≥ 10):
 $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$, weiß; $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \downarrow$

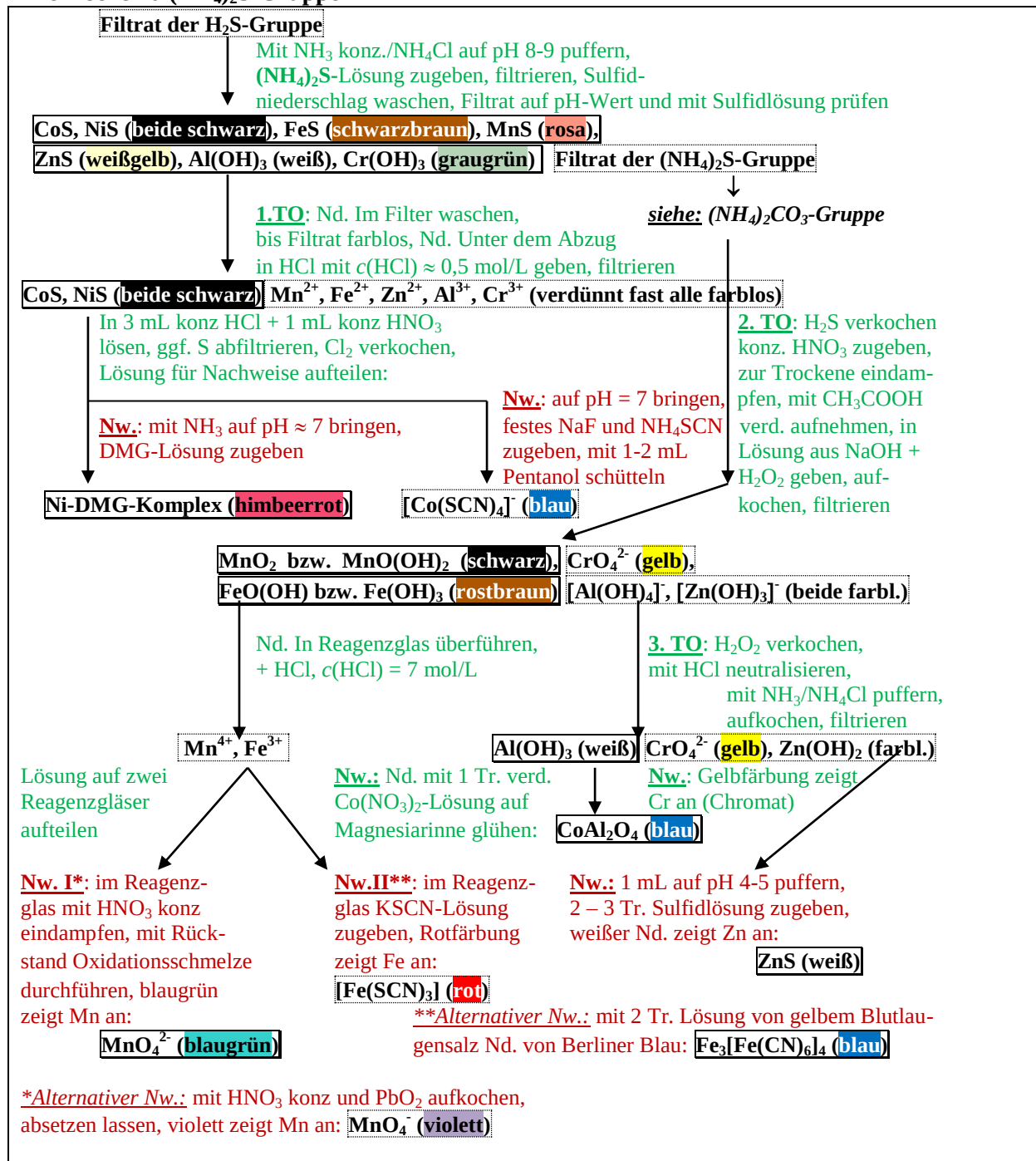
Trennschema $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe: siehe folgende Seite

Trennschema $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe:



LAC 11e: Systematischer Gang der anorg.-qualitat. Vollanalyse (VI)

Trennschema $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe



Üb 11a: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste I)

(Textquelle: siehe unten!)

Zu Beginn: Probenummer notieren! Ursubstanz genau betrachten (Aussehen, Farbe, Geruch?!). In **gut** gereinigtem Mörser homogenisieren! Alle Beobachtungen und das eigene Vorgehen ausführlich notieren (Labornotizen mit Datum, Beobachtungen, Vermutungen und Ergebnissen)!

HINWEIS: Da das sorgfältige Filtrieren der jeweiligen Trenngangsgruppen (s.u.) viel Zeit in Anspruch nimmt (unbedingt mit Prüfung auf pH-Werte und auf Vollständigkeit der Fällung und Auswaschen der Filtrerrückstände!), sollten die folgenden Vorproben nach der Amalgamprobe, der Sodaauszug und Anionennachweise **PARALLEL** zum Trenngang (beim Filtrieren der Trenngruppen) vorgenommen werden (sonst reicht am Ende die Zeit nicht aus!): Und: **BEI JEDER GRUPPENFÄLLUNG:** Stets eine Prüfung auf pH-Werte und auf Vollständigkeit der Fällung sowie das Auswaschen der Filtrerrückstände vornehmen!

Vorproben

- Amalgamprobe (**immer zu Anfang und mit vollständig gelöster AS** durchführen, damit alles korrekt entsorgt werden kann, ins Besondere bei positiver Amalgamprobe!)
- Flammenfärbung (mit Vergleichsproben, Kobaltglas und Handspektroskop, sorgfältig arbeiten!)
- Borax- und Phosphorsalzperle (farbige Schwermetalle)
- Oxidationsschmelze (Mangan, Chrom)
- Vorproben auf Anionen (Acetat | Carbonat | Sulfid)
- Leuchtprobe, Marsh'sche Probe (Arsen | Antimon | Zinn)
- Kreuzprobe (Ammonium)
- pH-Wert der wässrigen Lösung der Ursubstanz messen (Probe auf H^+ | OH^-)

Löseversuche und Aufschlussmethoden

- **Löseversuche**
- **Aufschlüsse:** Soda-Pottasche-Aufschluss (für Erdalkalisulfate + $PbSO_4$, weiß), Oxidationsschmelze (für MnO_2 schwarz + Cr_2O_3 grün), Freiburger Aufschluss (SnO_2 weiß), Saurer Aufschluss (für Fe_2O_3 rot und Al_2O_3 weiß)
- **Sodaauszug** (zur Abtrennung störender Schwermetall-Kationen; Filtrerrückstand ggf. zur Untersuchung auf die Kationen mitverwenden und hierzu in saure, gelöste US geben)

Nachweise der Anionen

Bromid | Chlorid | Iodid (jeweils **beide** Nachweismöglichkeiten nutzen, mit Silbersalz/ NH_3 und mit Chlorwasser/Hexan!) | Nitrat („Ringprobe“) | Phosphat (beide Nachweismöglichkeiten nutzen: mit Mg-Salz und Molybdat) | Sulfat | Thiosulfat

Kationentrenngang: 1.) Salzsäuregruppe

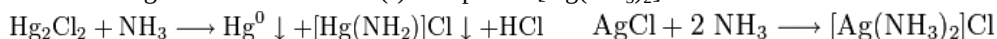
1a) Fällung und Filtration der Salzsäuregruppe

1b) 1. Trennoperation (TO): Abtrennung des Blei(II)-chlorides

Der Niederschlag wird unter dem Abzug ggf. mehrmals mit 1 ml Wasser und 1 Tropfen ca. 2-molarer Salzsäure aufgekocht und heiß durch einen durch kochendes Wasser oder im Trockenschrank und mit Filterpapier auf rund 100 Grad Celsius vorgewärmten Glstrichter filtriert. Das Filtrat lässt man abkühlen, um hieraus Blei durch Zugabe von einem Tropfen Natriumiodidlösung NaI nachzuweisen, mit der Blei(II)-Ionen als gelbes Blei(II)-iodid PbI_2 ausfallen. Alternativ kann man auch eine Nadel auskristallisierendes Blei(II)-chlorid nehmen und diese auf ein mit Kaliumiodid-Lösung getränktes Stück Filterpapier legen. Da sich das schwerlöslichere gelbe Bleiiodid bildet, ist nach einigen Minuten um die Nadel herum ein gelber Hof von Blei(II)-Iodid zu sehen.

1c) 2. TO: Trennung des Quecksilber(I)-chlorides vom Silberchlorid

Ein Teil des Filtrerrückstandes wird im Reagenzglas mit 1 ml konz. Ammoniaklösung behandelt. Das Auftreten einer Schwarzfärbung (durch Bildung u.a. von Quecksilber) beweist die Gegenwart von Quecksilbersalzen. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert. Es entsteht unter Umständen ein weißer Niederschlag von Silberchlorid, der sich bei Zugabe von verdünntem Ammoniakwasser unter Bildung des Diammin-Silber(I)-komplexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ löst.



Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten Üb11 a bis g wurden übernommen überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet): https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Üb 11b: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste II)

2.) Schwefelwasserstoffgruppe – Gruppenfällung

Das Filtrat der Salzsäuregruppe wird bis fast zur Trockene eingedampft (Befreiung von Salpetersäure), mit etwa 0,5 mL halbkonz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und in ein Normal-Reagenzglas überführt. Unter dem Abzug werden 1-2 mL Natrium- oder Ammoniumsulfid-Lösung zugegeben, wobei der - ggf. mit Natriumazetat gepufferte - pH-Wert unter 4-5 bleiben muss (**siehe Hinweise unten**).

Zunächst werden aus relativ saurer Lösung (niedriger pH) die schwerlöslichen Sulfide gefällt. Dann wird die Lösung verdünnt und bei max. pH 3,5 die weniger schwerlöslichen, aber noch im Sauren fällbaren Sulfide gefällt. Der pH Wert ist ständig zu kontrollieren, besonders wenn der pH-Wert nicht nur durch weitere Zugabe der Na₂S-Lösung (hier Na₂S-Lösung=H₂S Wasser) erhöht wird.

(Bei pH-Werten geht es um Zehnerpotenzen und eine logarithmische Skala! In der Praxis wird häufig zusätzlich NH₃ dazu gegeben. Dies wird jedoch als unsaubereres Arbeiten betrachtet! Wird der pH-Wert nicht eingehalten fällt unter Umständen CdS nicht, bzw. die Sulfide der nachfolgenden Gruppe (NH₄)₂S-Gruppe fallen zu früh aus. Hier ist das Löslichkeitsprodukt zu beachten!)

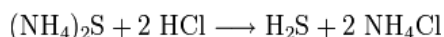
Bei einem pH-Wert von 0 bis 5 fallen in H₂S-haltiger Lösung die Sulfide von As(III,V), Sb(III,V), Sn(II,IV), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III,V) und Cd(II) aus. Die Lösung muss zu Beginn der Fällung schwach salzsauer bis essigsauer sein (Pufferung mit Natriumazetat nach Verkochen der Salzsäure und eventueller Zugabe von etwas konz. NH₃). Ist die Analyse in konzentrierten oxidierenden Säuren gelöst worden, muss dieses Oxidationsmittel komplett durch Sieden vertrieben werden, da sich sonst während der Zugabe von H₂S eventuell Schwefel S₈ bilden könnte. Bei gleichen Mengen der Stoffe in der Analysesubstanz fallen die Sulfide dann in folgender Reihenfolge aus: As₂S₃ (gelb), SnS₂ (hellgelb), Sb₂S₅ (orange), HgS (schwarz), PbS (schwarz), CuS (schwarz), SnS (schwarz bis braun), Bi₂S₃ (schwarz bis braun), zuletzt CdS (eigelt).

ACHTUNG:



SCHWEFEL-
WASSER-
STOFF IST
EIN GIFT!!!

HINWEISE: Da H₂S ein sehr giftiges Gas ist, wird stattdessen oft mit einem Gemisch von Natriumsulfidlösung Na₂S mit NH₄Cl/HCl Puffer (alles in wässriger Lösung) gearbeitet. Eine weitere Möglichkeit ist 5 mL Natrium-/Ammoniumsulfid in 80 ml verdünnte Salzsäure einzurühren. Nach einer Stunde sinkt die ~0.15 molare Lösung auf 0.1 molar ab.



Die verwendete Natriumsulfidlösung sollte schwach gelblich und frei von Verunreinigungen durch Schwermetall-Niederschläge sein. Bei zu niedrigem pH-Wert und in Gegenwart nicht abgekochter Salpetersäure entstehen Trübungen durch hellgelben Schwefel! Auch wenn hier mit wässrigen Lösungen gearbeitet wird, bilden sich ständig giftige Schwefelwasserstoffdämpfe. Das H₂S-Wasser nur unter dem Abzug und am besten in einem abgedeckelten Gefäß aufbewahren!

Nach einer Minute wird die Lösung auf etwa das Fünffache verdünnt - also max. 10 mL. Danach wird erneut der pH-Wert kontrolliert, gegebenenfalls wieder angesäuert und filtriert. Der Filtrerrückstand wird - immer noch unter dem Abzug - mit Schwefelwasserstoff-Lösung (ca. 1 mol/L) gewaschen. In einen halben mL des mit dem Waschwasser vereinigten Filtrates wird erneut Schwefelwasserstoff-Wasser gegeben. Wenn dabei nichts mehr ausfällt (pH stets unter 7 halten!), war die Fällung quantitativ - ansonsten ist das Einleiten und Filtrieren zu wiederholen. Zur Kontrolle kann ein kleiner Teil des Filtrats ggf. auch mit Cd-Acetat-Lösung versetzt werden. Fällt sofort das typische gelbe Kadmiumsulfid CdS aus, so ist der S²⁻ Gehalt der Analyselösung hoch genug und man kann annehmen, dass alle Sulfide die in der Analyse enthalten sind bereits gefallen sind. Bei Verwendung der Na₂S-Lösung entsteht mitunter auch rotes HgS. As(V), Sb(V), Bi(V) und Sn(IV) oxidieren S²⁻ zu Schwefel. Dieser schwimmt häufig oben auf der Lösung auf oder bleibt sogar nach dem Filtrieren kolloid in Lösung).

2a) Trennung der H₂S Gruppe in die Arsen- und die Kupfergruppe

Der Niederschlag (Nd.) der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird im Reagenzglas mit 2 mL gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung bei etwa 50-60°C ausgelaugt (auslaugen = Feststoffgemisch zwecks teilweiser Auflösung desselben unter Umrühren in Flüssigkeit erwärmen), danach filtriert. Der Filtrerrückstand ist mit 1-2 mL Wasser auszuwaschen: Im Filtrat findet sich die As-Sn-Gruppe (lösliche Thiosalze: AsS₄³⁻ SbS₄³⁻ SnS₃²⁻), im Filtrerrückstand die Cu-Gruppe (z.B.: As₂S₃ + 2 S₂²⁻ + S²⁻ → 2 AsS₄³⁻). Sodann wird Schwefel unter Sieden und Rühren im Ammoniumsulfidlösung gelöst. Es bildet sich gelbe Ammoniumpolysulfidlösung. Die Sulfide von As, Sb und Sn (Arsen-Gruppe) bilden also mit dieser Ammoniumpolysulfidlösung (NH₄)₂S_x- lösliche Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe. Die Sulfide von Hg, Pb, Bi, Cu und Cd (Kupfer-Gruppe) lösen sich nicht und bleiben anschließend im Filtrerrückstand zurück. Die Sulfidfällung ist mit ausreichend H₂S Wasser zu waschen, solange bis kein Cl⁻ mehr im Waschwasser ist. (Nachweis: AgNO₃ Lösung zum Waschwasser tropfen). Danach den Niederschlag (Nd.) mit (NH₄)₂S_x auslaugen (digerieren).

Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten Üb11 a bis g wurden übernommen überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet):
https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Üb 11c: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste III)

2b) Kupfergruppe, 1. TO: Abtrennung von Quecksilberionen

Der Nd. der Cu-Gruppe wird mit 1-2 mL warmer halbkonzentrierter HNO_3 (ca. 4-7 mol/L Salpetersäure) erwärmt. Es lösen sich alle Sulfide bis auf HgS . (Proben auf Quecksilber durchführen, z.B. "Amalgamprobe"!)

2c) 2.TO: Abtrennung von Blei(II)-Ionen

Das salzsaure Filtrat vom HgS -Rückstand wird unter Zusatz von 0,5 mL konz. Schwefelsäure im Porzellanschälchen eingedampft, bis dass weiße Nebel entstehen (Schwefeltetroxid). Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure verdünnt: In Gegenwart von Blei bildet sich ein weißer Niederschlag (PbSO_4 Blei-II-Sulfat). Dieser wird abfiltriert, in Ammoniumtartrat-Lösung gelöst (Komplexbildungsreaktion) und wie in der HCl-Gruppe nachgewiesen mit Iodid-, Natriumsulfid-, Kaliumdichromat-Lösung.

2d) Bismut sowie Kupfer neben Cadmium nachweisen

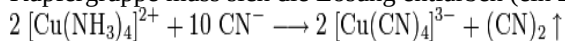
Die Lösung ist nun ammoniakalisch zu machen. Kupfer ist sofort an der blauen Farbe der Lösung zu erkennen (Achtung die Färbung kann auch sehr schwach sein!). NH_3 im Überschuss zugeben, bei Anwesenheit von Bi fällt weißes Bi(OH)_3 . Dieses löst sich in HCl. Zum Nachweis Niederschlag neutralisieren und mit Natriumiodidlösung versetzen (zunächst fällt schwarzes Bismut-III-iodid aus, das sich dann im Iodidüberschuss als orangefarbiger Tetraiodobismutat-Komplex löst).

ACHTUNG:



ZYANKALI
BILDET MIT
SÄURE
GIFTIGE
BLAUSÄURE!

Hinweis: Falls Cadmium neben Kupfer nachgewiesen werden muss, so ist die ammoniakalische, tiefblaue Kupfer-haltige Lösung vor dem Cadmiumnachweis mit Zyanidlösung KCN zu versetzen („Maskieren“): Nach Zugabe von KCN zur Hauptlösung der Kupfergruppe muss sich die Lösung entfärben (ein zusätzlicher Nachweis für Cu):



Achtung: Ab hier die Lösung **nicht mehr ansäuern**, sonst entsteht hochgiftige Blausäure (HCN -Gas)! Bei der Entsorgung beachten! **Mit konz. Wasserstoffperoxid entgiften!** Wenn man bis zur vollständigen Entfärbung KCN zugegeben hat, kann man dann mit H_2S -Wasser Cadmium als gelbes Cadmiumsulfid CdS ausfällen, ohne dass schwarzes Kupfer-II-sulfid stört (Entsteht dennoch ein dunkler Nd., so hat die Trennung innerhalb der Gruppe versagt. Falls Unsicherheiten aufgetreten sind, ist die gesamte Trennung der Kupfer-Gruppe zu wiederholen).

2e) Arsen-Zinn-Gruppe (Vereinfachte Version: Ohne Arsen),

1. TO: Trennung Sb von Sn und Nachweisreaktion von Zinn und Antimon

Die As-Sn-Gruppe (Filtrat der Cu-Gruppe, s.o.) wird unter dem Abzug mit einer HCl von etwa 7 mol/L kurz aufgekocht und durch mehrmaliges Filtrieren durch den gleichen Filter weitgehend von kolloidalem Schwefel befreit (HCl konz. = 14 L/mol).

Das Filtrat wird durch unedle Metalle (Mg-, Al-, Zn-, Fe-Pulver) reduziert, so dass schwarzes, elementares Sb ausfällt (zum Einzelnachweis im Filter waschen, in Königswasser lösen, abrauchen und mit Ammoniumsulfid-Lösung als orangefarbenen Antimon-V-sulfid-Nd. nachweisen) und das Sn(IV) zu Sn(II) reduziert wird (zum Einzelnachweis Sn per Leuchtprobe s.u.)

Alternative: Abtrennung von Arsen und Nachweisreaktionen für Zinn und Antimon:

ACHTUNG:



ARSEN IST
GIFTIG,
besonders als
Gas Arsin AsH_3

Im um Arsen erweiterten Trennungsgang verfährt man hier anders:

*Die Lösung der Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe von As, Sb, Sn ist zunächst mit HCl anzusäuern (Achtung: Schwefelwasserstoff entweicht!): Die Sulfide von As, Sb und Sn fallen erneut aus (die Farben erneut beobachten!). Die Sulfide sind nun abzutrennen und mit wenig konz. HCl zu erwärmen: As_2S_5 bleibt als gelbes Sulfid zurück, Sb und Sn gehen in Lösung. Mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ lässt sich das Arsensulfid in Lösung bringen und danach getrennt nachweisen, z.B. durch die Marshsche Probe. Die Lösung ist danach einzuengen um **Sb** und **Sn** anschließend nebeneinander nachzuweisen (Nagelprobe: Einen Eisennagel in die Lösung legen, an ihm bildet sich elementares Antimon (Sb). Diese kann erneut im Sauren gelöst und mit H_2S Wasser als orangefarbenes Sulfid gefällt werden. Sn verbleibt in der Lösung. Es kann sehr gut mit der Leuchtprobe nachgewiesen werden.*

Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten Üb11 a bis g wurden übernommen überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet):
https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Üb 11d: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste IV)

3.) Ammoniumsulfidgruppe – Gruppenfällung

Das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wird in einer Porzellanschale oder einem kleinen Becherglas unter Zusatz von 1 Spatelspitze festem Ammoniumchlorid auf ca. 1 mL eingengt. Bis zur deutlich alkalischen Reaktion wird konz. Ammoniak zugeträufelt, mit 1-2 mL Ammoniumsulfidlösung versetzt und der Nd. einige min. erwärmt, dann abfiltriert. 1 Tropfen Filtrat wird mit 1 Tropfen Blei-II-acetat versetzt (oder auf Bleiacetatapier gegeben). Schwarzes PbS zeigt Vollständigkeit der Fällung an. Der Nd. wird sofort mit stark verdünnter Ammoniumsulfidlösung gewaschen.

(Hinweis: Bei orangeroter oder violetter Farbe zuvor mit Ethanol kochen! - Filtrat prüfen: Bei gelbbrauner Trübung durch NiS-Kolloid mit Ammoniumacetat und Filterpapierschnipseln kochen und neu filtrieren. Das wird u.U. erforderlich, denn NiS und CoS bilden Kolloide; das Erwärmen der Lösung mit Filterpapierschnitzeln führt zu einer Vergrößerung der Teilchen, die man filtrieren kann. Durch Zugabe von Ammoniumacetat kann die elektrische Ladung aufgehoben werden und die Aggregate fallen in vergrößerten Teilchen aus).

Bei einem pH-Wert von 8 bis 9 fallen in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltiger Lösung die Sulfide von Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Eisen(II,III) – letzteres als FeS (Redoxreaktion mit Sulfidanionen als Reduktionsmittel für Eisen-III-Kationen). Als unlösliche Hydroxide fallen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus.

Beispiele: $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS} \downarrow$ und als Redoxreaktion: $2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \rightarrow 2 \text{FeS} \downarrow + \text{S} \downarrow$

Bei der Ausfällung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe bilden sich neben diesen Sulfidniederschlägen auch Ausfällungen von Aluminium- und Chromhydroxid. Die Ursache zeigt sich beim Vergleich der Löslichkeitsprodukte zu Ammoniumsulfidgruppe.

3a) 1. TO: Abtrennung und Nachweis von Cobalt und Nickel):

Der Sulfidniederschlag wird sofort mit 1-2 mL verdünnter Salzsäure behandelt, um anschließend den ungelösten Rest (CoS, NiS) abzufiltrieren und in je einigen mL verdünnter Essigsäure und konz. Wasserstoffperoxidlösung zu lösen. Danach ist aus der essigsäuren Co-Ni-Lösung Fe-Reste mit Ammoniak auszufällen, abzufiltrieren und vom Fe-Rest befreites Filtrat für die einzelnen Nachweisreaktionen von Co und Ni zu nutzen.

3b) 2. TO: Alkalischer Sturz (Abtrennung von Eisen(III)-hydroxid und Braunstein als Mangandioxid)

Von Ni & Co befreites Filtrat der Sulfide aufkochen, konz. Salpetersäure zugeben und eindampfen, neutralisierte Rest-Tröpfchen in alkalisches Bad geben (aus Ätznatron und konz. Wasserstoffperoxid) und erhitzen, abfiltrierten Niederschlag mit warmem Wasser waschen, in HCl lösen; in einem Teil der Lösung Fe nachweisen, den anderen Teil 2 mal mit 1 mL konz Salpetersäure abrauchen und mit konz. Salpetersäure und Blei(IV)-oxid aufkochen, filtrieren (Nachweisreaktion: Violett-färbung zeigt Permanganat an).

3c) 3. TO: Abtrennung von Aluminiumhydroxid

Stark alkalische Lösung durch Kochen von Wasserstoffperoxid befreien (Nachweisreaktion: bei Gelbfärbung Chromat!), mit HCl neutralisieren, einige Tropfen Ammoniak und 2-3 Spatelspitzen Ammoniumchlorid zugeben, aufkochen, den weißen Aluminiumhydroxid-Niederschlag abfiltrieren und Aluminiumeinzelnachweise durchführen.

3d) 4. TO: Abtrennung von Chrom(at) zum Nachweis von Zink

Filtrat vom Aluminiumhydroxid-Nd. bei Gelbfärbung mit Bariumchlorid-Lösung behandeln (nach Pufferung mit HAc/NaAc!) und Bariumchromat abfiltrieren. In schwach essigsäures Filtrat vom Bariumchromat Schwefelwasserstoff-Gas einleiten, weißen ZnS-Niederschlag abfiltrieren, in HCl lösen, mit NaOH kochen und - falls nötig - störende Niederschläge abfiltrieren (im Filtrat ist Zn als Hydroxidozinkat-Komplex farblos gelöst), mit HAc/NaAc puffern und erneut ZnS zum Zinkeinzelnachweis ausfällen.

4.) Ammoniumcarbonatgruppe und lösliche Gruppe

4a) Die Gruppenfällung mit Ammoniumcarbonatlösung

Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe mit HCl ansäuern und Schwefelwasserstoff verkochen; aus nicht allzu verdünnter Lösung (geg. Volumen durch Sieden auf einige mL einengen) im ammoniakalischen mit einem Überschuss an konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung ausfällen. Bei einem pH-Wert von 8 bis 9 fallen] in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -haltiger Lösung die Carbonate von Ca(II), Sr(II) und Ba(II) mit Carbonat-Anionen. Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung prüfen und den Niederschlag mit Ammoniumcarbonatlösung waschen.

Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten Üb11 a bis g wurden übernommen überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet): https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Üb 11e: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste V)

4b) 1.TO: Abtrennung des Bariums

Carbonatniederschläge in 1-2 mL 2molarer Essigsäure (HAc) lösen und das Kohlendioxid durch Kochen vertreiben, mit 2-3 Spatelspitzen Salmiaksalz abpuffern und tropfenweise orange Dichromatlösung $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zugeben, bis das gelbe Bariumchromat ausfällt und überstehende Lösung durch Chromate gelb gefärbt ist (Aufheben!). Niederschlag abfiltrieren, mit H_2O waschen und in 2-3 Tropfen verdünnter HCl lösen. Mit etwas verdünnter oder 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure das Bariumsulfat fällen und im Filter waschen (zur Prüfung der Flammenfärbung).

4c) 2.TO: Untersuchung auf Strontium und Calcium

Das Filtrat der Bariumchromatfällung wird mit 1 mL konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung gekocht (ca. 1 min), filtriert und der Niederschlag wird chromatfrei gewaschen und danach in HCl von ca. 5 mol/L gelöst. Das Kohlendioxid wird verkocht und die Lösung geviertelt (1:2:1):

- a) ein 1. Teil wird mit Ammoniumsulfatlösung versetzt, filtriert und das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung auf noch vorhandene, überschüssige Calciumionen untersucht. Der Calciumoxalatniederschlag sollte eine ziegelrote Flammenfärbung ergeben.
- b) der 2. und 3. Teil werden vereinigt, mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, um Calciumionen auszufällen (wie oben), und das Filtrat mit gesättigter Gipslösung versetzen, um das noch schwerer lösliche Strontiumsulfat auszufällen. Der Strontiumsulfatniederschlag wird mit Wasser gewaschen und auf Flammenfärbung untersucht: tiefrote Flamme (ggf. mit je einem Salzkorn Calcium- und Strontiumsalz vergleichen).
- c) der 4. Teil wird ebenfalls mit gesättigter Gipslösung versetzt, um das noch schwerer lösliche Strontiumsulfat auszufällen. Der Strontiumsulfatniederschlag wird mit Wasser gewaschen und auf Flammenfärbung untersucht: tiefrote Flamme (ggf. mit dem Niederschlag aus b) und je einem Salzkorn Calcium- und Strontiumsalz vergleichen).

Ion	Flammprobe	Reaktion mit OH^-	...mit CO_3^{2-}	...mit $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	...mit CrO_4^{2-}
Magnesium	keine	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ fällt aus	MgCO_3 fällt aus	MgC_2O_4 ist löslich	MgCrO_4 ist löslich
Calcium	ziegelrot	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ fällt aus	CaCO_3 fällt aus	CaC_2O_4 fällt aus	CaCrO_4 fällt aus
Strontium	intensiv rot	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ fällt aus	SrCO_3 fällt aus	SrC_2O_4 ist löslich	SrCrO_4 fällt aus
Barium	gelb-grün	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ ist löslich	BaCO_3 fällt aus	BaC_2O_4 ist löslich	BaCrO_4 fällt aus

Die Kationen der **Löslichen Gruppe** bleiben im Anschluss an die Salzsäure-, Schwefelwasserstoff-, Ammoniumsulfid- und Ammoniumcarbonatgruppe im Filtrat übrig, weil sie mit keinem der Trennmittel schwerlösliche Niederschläge bilden: NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Die Alkaliionen können mittels spezifischer Nachweisreaktionen und Flammenfärbung identifiziert werden.

Auch Magnesium verbleibt im Trennungsgang in der löslichen Gruppe. Zu seinem Nachweis muss stets sehr sauber abgetrennt werden, was Magnesium in Gemischen schwer nachweisbar macht.

4d) Nachweis als Ammoniummagnesiumphosphat

Die Lösung wird mit konz. NH_3 alkalisch gemacht und Ammoniumchlorid und Natriumhydrogenphosphat hinzugeben. Nach Erwärmen (~5 min) entsteht ein weißer Niederschlag, der sich in Säure (bei $\text{pH} < 7$) lösen lässt. Calcium, Strontium, Barium und Zink stören, weil sie ebenfalls einen Niederschlag bilden.

5) Ergänzendes zu den Einzelnachweisen der Kationen:

5a) Cadmium: Nachweis als Cadmiumsulfid

Cadmium weist man durch Zugabe von Natrium- oder Ammoniumsulfidlösung zur essigsäuren Cadmiumsalzlösung nach: Es entsteht ein gelber Niederschlag von Cadmiumsulfid. Im Kationentrenngang ist Cadmium zuvor von störenden Begleitmetallen bzw. -schwermetallkationen im Schwefelwasserstoffgruppe zu trennen. Insbesondere Kupferionen stören hier diesen Nachweis und müssen zuvor mit giftigem Kaliumcyanid „maskiert“ werden.

Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten Üb11 a bis g wurden übernommen überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet): https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Üb 11f: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste VI)

5b) Bismut: Nachweis als Bismutiodid und mit Thiostannatlösung

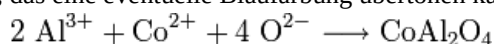
Nach Zugabe von Iodidlösung fällt schwarzes Bismutiodid aus, welches sich im Iodidüberschuss als orangener Komplex löst: $\text{Bi}^{3+} + 3 \text{I}^- \longrightarrow \text{BiI}_3 \downarrow$ (schwarz),

Iodidüberschuss: $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \longrightarrow [\text{Bi}(\text{I})_4]^-$ Tetraiodobismutat(III)-Komplex.

Zum Nachweis von Bi^{3+} -Kationen sollte die zu untersuchende Lösung erst einmal neutralisiert werden (pH 6,5-8). Anschließend wird alkalische Zinn(II)-Lösung hinzugegeben (Herstellung aus Zinn(II)-chlorid und konz. NaOH-Lösung). Die Zinn(II)-Ionen reduzieren Bismut(III)-Ionen zu elementarem, schwarzem Bismut, welches in wässriger Lösung ausfällt: $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2 \text{Bi} \downarrow + 3 \text{Sn}^{4+}$

5c) Aluminium: Nachweis als Cobaltaluminat (auch: Thénards Blau, Cobaltblau)

Auf eine Magnesiarinne wird wenig Analysesubstanz und darauf ein paar Tropfen einer stark verdünnten Cobaltnitratlösung gegeben. Ist die Schmelze nach dem Glühen im Bunsenbrenner blau, war Aluminium in der Probe. Es ist auf eine geringe Dosierung des Cobaltnitrats zu achten, da bei Cobaltnitratüberschuss Cobaltoxid entsteht, das eine eventuelle Blaufärbung übertönen kann.



Cobaltaluminat ist ein Cobalt-Aluminium-Spinell, die Strukturformel lautet: $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Cobalt(II)-oxid + Aluminiumoxid)

5c) Aluminium: Nachweis als Alizarin-S-Farblack

Eine saure Lösung mit Aluminium-Ionen wird mit möglichst wenig Kaliumhydroxid basisch gemacht und zentrifugiert. 1 Tropfen des Zentrifugats wird auf der Tüpfelpalette oder auf dem Objektträger mit 1 Tropfen 0,1%ige Natriumalizarinsulfonat-Lösung (Alizarin S) versetzt und 1 mol/l Essigsäure bis zum Verschwinden der rotvioletten Farbe und danach noch ein weiterer Tropfen Essigsäure zugegeben. Die Bildung eines roten Niederschlags oder eine Rotfärbung zeigt Aluminium an. Der Niederschlag wird häufig erst nach einigem Stehen sichtbar. Die rotgefärbte Verbindung ist in verdünnter Essigsäure schwer löslich, während die rotviolette Färbung der ammoniakalischen Alizarin-S-Lösung beim Ansäuern in Gelb umschlägt.

Störung: Eisen, Chrom und Titan geben ähnlich gefärbte, gegen Essigsäure stabile Lacke. Auch Erdalkalitionen in konzentrierter Lösung geben gefärbte Niederschläge mit Alizarin, die jedoch in Essigsäure löslich sind.

Aluminium-Ionen bilden mit dem Farbstoff Alizarin S einen sogenannten Farblack:

$\text{Al}^{3+} + 2 \text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_7\text{Na} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Na}_2[\text{AlOH}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_2] \downarrow + 2 \text{SO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	Aluminium-Ionen und Natriumalizarinsulfonat reagieren im alkalischen Milieu zum Alizarin Aluminium-Natriumkomplex, Schwefeldioxid und Wasser.
--	---

5d) Mangan: Nachweise als Braunstein und Permanganat

Mangan(II)-Kationen werden zum Nachweis im Kationentrenngang im so genannten „Alkalischen Bad“ – einer Mischung aus konz. Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid – zum Mangan(IV)-Kation oxidiert.

$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Farblose Mangan(II)-Ionen reagieren mit Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung zu braunem Manganoxidhydroxid (Braunstein) und Wasser.
$2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Braune Mangan(IV)-Ionen reagieren mit Blei(IV)-oxid in Wasser zu violetten Permanganat-Ionen, Blei(II)-Ionen und Wasserstoff-Ionen.

Das Mangan(IV)-oxid-hydroxid „Braunstein“ wird dann durch Kochen in konz. Salpetersäure gelöst und mit Blei(IV)-oxid zum violetten Permanganat aufoxidiert. Ist die Aufschwemmung durch Blei(IV)-oxid zu dunkel, so lässt man das Reagenzglas stehen, bis sich der Niederschlag unten abgesetzt hat. Gegebenenfalls füllt man vorsichtig etwas Wasser auf, welches sich verfärbt (Das Verfahren eignet sich manchmal auch als Vorprobe, wird aber von Iodid gestört!).

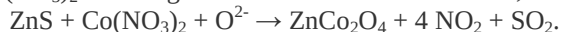
Nachweis über die **Oxidationsschmelze**: Die Probe (eine Spatelspitze) wird mit drei Spatelspitzen Soda (Natriumcarbonat, wasserfrei) und vier Spatelspitzen Salpeter (Kaliumnitrat) gemörsert und das Salzgemisches auf der Magnesiarinne (oder im Porzellantiegel erhitzt). Blaugrünes Manganat(VI) zeigt Mangansalze an. Ist die Farbe kaum erkennbar, so wird auf der Magnesiarinne mit Essigsäure geprüft: Das Manganat(VI) disproportioniert bei Kontakt mit Essigsäure zum rosavioletten Permanganat und braunen Mangan(IV)-oxid (Redoxreaktion): $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{KNO}_2$

Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten Üb11 a bis g wurden übernommen/überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet): https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0)

Üb 11g: Hinweise zur Vollanalyse + Kationennachweisen (Checkliste VII)

5e) Zink: Nachweis als Sulfid, als Rinmanns Grün und mit Blutlaugensalz

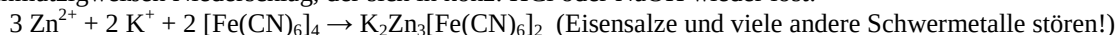
Zink fällt in der Ammoniumsulfid-Gruppe als ZnS aus. Zink bildet das einzige weiße Sulfid in der Ammoniumsulfid-Gruppe. Glüht man dieses Zinksulfid in einer Magnesiarinne mit einem Tropfen einer 0,1 %-igen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in der Bunsenbrennerflamme, entsteht ein grüner Spinell (Mischkristall) ZnCo_2O_4 :



Durchführung: ZnS abfiltrieren; ZnS auf Magnesiarinne geben; Wenige Tropfen verdünnte $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zugeben; In der Brennerflamme glühen; Grünfärbung zeigt Zn an (Rinmanns Grün ZnCo_2O_4)

Hinweis: Verwendet man zuviel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, entsteht schwarzes Co_3O_4 , das die grüne Farbe überdeckt!

Alternative: Zink-Ionen bilden in salzsaurer, acetatgepufferter Lösung mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (gelbem Blutlaugensalz) einen schmutzigweißen Niederschlag, der sich in konz. HCl oder NaOH wieder löst:



6) Links zu weiteren Informationen:

https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie

http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/Anorganische_00032Chemie/Qualitative_00032Analyse/index.html

https://de.wikipedia.org/wiki/Liste_von_Nachweisreaktionen#Kationen

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/_vlu/versuche.vlu.html

<http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/start.html>

<http://www.chem.uni-potsdam.de/groups/anorganik/ac-skript.html>

http://timms.uni-tuebingen.de/Player/PlayerFlow/UT_19991019_001_chemieanorg_0001

Juristischer Quellenhinweis: Diese Seiten **Üb11 a bis d** wurden übernommen überarbeitet aus folgender Quelle (der Autor hat in der Wikipedia-Fachredaktion Chemie als wiki-Autor am Quelltext auch selbst mitgearbeitet): https://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum_Anorganische_Chemie Lizenz: 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0), die folgende Tabelle „Zusatzinfo“ ist angelehnt an: Wächter, Tabellenbuch der Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2012, S. 188/189 (ISBN 978-3-527-32960-1, der Autor hat die Tabelle dort S. 188f auch selbst erarbeitet):

Zusatzinfo: Analytische Stofftrennverfahren und die hierzu genutzten Stoffeigenschaften

Trennverfahren	Zustand des Gemisches	Stoffeigenschaft(en)	Trennvorgang
Trocknen	Zumeist fest/flüssig	Zumeist Siedetemperatur (Flüssigkeit verdampfbar)	Flüssigkeit entfernen
Sedimentieren und Dekantieren	Aufschlammung (Suspension) oder Sediment	Dichte und Aggregatzustände zweier Stoffe	Überstehende Flüssigkeit wird vom Bodensatz abgegossen
Zentrifugieren und Dekantieren	Suspension (Zentrifugat, fest in flüssig)	Dichte und Aggregatzustände zweier Stoffe	Wie Sedimentation, aber Beschleunigung der Trennung durch Zentrifugalkräfte
Filtrieren (Filtration)	Suspension (fest in flüssig) oder Rauch (fest in gasförmig)	Teilchengrößen (Partikeldurchmesser < Filterporendurchmesser)	Filterporen halten Partikel zurück, die die Porengröße überschreiten
Extrahieren	Feststoffgemische oder deren Lösungen oder Suspensionen	Löslichkeit von Stoffen in Lösungsmitteln	Ein Bestandteil löst sich in einem der Lösungsmittel besser als die anderen
Aus- und Umkristallisieren	Feststoffgemische (fest und fest), die in Lösemitteln bzw. Flüssigkeiten gelöst sind	Löslichkeit von Stoffen in Lösungsmitteln, Bildung unterschiedlicher Kristalle	Der schwerer lösliche Stoff bildet bei Abkühlung und Abscheidung Kristalle (oder Sediment)
Sieben	Heterogenes Feststoffgemisch (fest / fest)	Partikelgrößen (Korngröße > Gitterabstände)	Siebgritter hält Körner zurück, die größer als die Gitterabstände sind
Sublimieren	Feststoffgemische	Sublimationstemperatur	Nur einer der Stoffe sublimiert,
Flotieren (Flotation, Schwimm-aufbereitung)	Feststoffgemische (fest und fest; in Flüssigkeiten schwimmend oder absinkend)	Benetzbarkeit und Dichte der Partikel	Abschöpfen nicht benetzter, schwimmender Partikel (Schwimm-aufbereitung)
Schwimmscheiden	Flüssigkeitsgemische, instabile Emulsionen	Dichte nichtmischbarer Flüssigkeiten	Scheidetrichter zum Beenden des Abfließens an der Phasengrenze
Chromatographieren (Chromatographie)	Gasgemische oder Lösungen (mobile Phasen)	Wandergeschwindigkeit von Stoffen in bewegten Lösemitteln / Gasphasen + Anhaftung (Adhäsion)	Mobile Phasen wandern mit unterschiedlicher Geschwindigkeit über stationäre Phasen an Detektoren vorbei
Destillieren (Destillation)	Lösungen, Flüssigkeitsgemische (inkl. verflüssigte Gasgemische)	Siedetemperaturen oder -bereiche (je nach Druck)	Der flüchtigste Stoff verdampft beim Erwärmen, danach Kondensation

Üb 11h: Häufige Analysefehler LAC und Verhalten von gelösten Ionen

1) Häufige Fehler – die Klassiker:

- nicht mitgedacht, sondern unüberlegt „drauflosgekocht“, um vermeintlich schneller fertig zu sein
- falsche Tipps von Mitschüler/innen beachtet statt sich die Mühe zu machen, selbst in der Original-Versuchsvorschrift, in eigener Unterrichtsmitschrift und in alten, korrigierten Protokollen nachzusehen
- ungespülte Pipetten / Gefäße benutzt (z. B. ungespülte Pipette mit Resten von Lösungen aus vorherigen Versuchen ohne auszuspülen direkt in Vorratsflasche oder Reagenzlösung, mit HCl gereinigte Mörtel nicht gespült, ...)
- pH-Wert nur abgeschätzt und nicht per UIP kontrolliert und somit andere Reaktion/falsches Ergebnis
- Beobachtungen nicht notiert, um schnell weiterzumachen, und deshalb ein Übersehen wichtiger Hinweise, so dass die Analyse zu lange dauert oder missrät
- mögliche Störung von Nachweisen durch andere Ionen nicht beachtet (z. B. Bromid/Iodid bei Ringprobe, Eisen beim Cobaltnachweis usw.)
- bei länger dauerndem Filtrieren oder Aufschließen Zeit nicht für kleine Vorproben oder Nachweisreaktionen oder Aufräumarbeiten genutzt, so dass am Ende Zeit fehlt (Zeitmanagement, Planung statt Chaos),
- fehlende Gegenproben: Weiteren möglichen Nachweis nicht gemacht (z. B. Halogenid, Phosphat, Eisen) und somit Experimentierfehler bei Ionennachweisen übersehen und Ergebnis verfälscht
- fehlende Positivprobe (Versuch richtig durchgeführt? Reagenzien brauchbar? Z. B. das Kalk- und Barytwasser klar? Oder trübe?) und fehlende Blindprobe (unreine Reagenzien, z. B. mit störenden Ionen oder bereits mit nachzuweisendem Stoff = Analyt verunreinigt, z. B. Sulfidlösung)
- Niederschlag beim Kationen-Trennen nicht mit Wasser gewaschen und somit falsche Kationen in der Trenngangsgruppe
- Niederschlag nicht vollständig ausgefällt und somit ebenfalls falsche Kationen in der Gruppe
- Kobaltglas und Handspektroskop nicht benutzt und keine Vergleichsproben, somit Flammprobe fehlerhaft

2) Verhalten gelöster Kationen:

Angaben häufigen Verhaltens; Abweichungen sind je nach pH-Wert / Konzentration möglich, ebenso in Gegenwart von NH_3 , NH_4^+ u.a., daher bei ? und im Zweifelsfall eine **Positivprobe durchführen!**

Anion → Kation ↓	in H_2O (bei pH<7)	mit OH^- (bei pH>7, ohne NH_3)	mit Cl^- (bei pH<7)	mit $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ (bei pH<7)	mit S^{2-} (pH>7)	mit CO_3^{2-} (bei pH>7)	mit SO_4^{2-} (bei pH<7)
Ag^+	farblos	schwarz ↓	weiß ↓	schwarz ↓	schwarz ↓	schwarz ↓	weiß ↓
Pb^{2+}	farblos	weiß ↓	weiß ↓	schwarz ↓	schwarz ↓	weiß ↓	weiß ↓
Hg^{2+}	farblos	gelb ↓	weiß ↓	schwarz ↓	schwarz ↓	gelb ↓	?
Cu^{2+}	hellblau	hellblau ↓	hellgrün	schwarz ↓	schwarz ↓	hellblau ↓	hellblau
Bi^{3+}	weiß ↓ pH>5	weiß ↓	weiß ↓ pH>5	braun ↓	braun ↓	weiß ↓	weiß ↓ pH>5
Cd^{2+}	farblos	weiß ↓	farblos	gelb ↓	gelb ↓	weiß ↓	farblos
Sb^{3+}	farblos	weiß ↓	farblos	orange ↓	orange ↓	weiß ↓	farblos
Sn^{2+}	farblos	weiß ↓	farblos	braun ↓	braun ↓	weiß ↓	farblos
Mn^{2+}	hellrosa	rosa ↓	hellrosa	hellrosa	rosa ↓	weiß ↓	hellrosa
Fe^{2+}	hellgrün	olivgrün ↓	hellgrün	hellgrün	schwarz ↓	braun? ↓	hellgrün
Fe^{3+}	gelbbraun	rostbraun ↓	gelbbraun	gelbbraun	schwarz ↓	braun ↓	gelbbraun
Co^{2+}	rosa	blau ↓ heiß: rosa	rosa	rosa	schwarz ↓	bläulich bis rötlich ↓	rosa
Ni^{2+}	grün	hellgrün ↓	grün	grün	schwarz ↓	hellgrün ↓	grün
Cr^{3+}	grünlich bis blauviolett	graugrün ↓	grünlich bis blauviolett	grünlich bis blauviolett	graugrün ↓	graugrün ↓	grünlich bis blauviolett
Al^{3+}	farblos	weiß ↓	farblos	farblos	weiß ↓	weiß ↓	farblos
Zn^{2+}	farblos	weiß ↓	farblos	farblos	weiß ↓	weiß ↓	farblos
$\text{Ca}/\text{Sr}/\text{Ba}^{2+}$	farblos	weiß ↓	farblos	farblos	weiß ↓	weiß ↓	weiß ↓
Mg^{2+}	farblos	weiß ↓	farblos	farblos	weiß ↓	weiß ↓	farblos

2) Verhalten gelöster Kationen (Fortsetzung):

Anion → Kation ↓	in H ₂ O (bei pH<7)	mit OH ⁻ (bei pH>7, ohne NH ₃)	mit Cl ⁻ (bei pH<7)	mit H ₂ S/HS ⁻ (bei pH<7)	mit S ²⁻ (pH>7)	mit CO ₃ ²⁻ (bei pH>7)	mit SO ₄ ²⁻ (bei pH<7)
Ag ⁺	farblos	Ag ₂ O ↓	AgCl ↓	Ag ₂ S ↓	Ag ₂ S ↓	Ag ₂ O ↓	Ag ₂ SO ₄ ↓
Pb ²⁺	farblos	Pb(OH) ₂ ↓	PbCl ₂ ↓	PbS ↓	PbS ↓	PbCO ₃ ↓	PbSO ₄ ↓
Hg ²⁺	farblos	HgO ↓	HgCl ₂ ↓	HgS ↓ (+Hg)	HgS ↓ (+Hg)	HgO ↓	?
Cu ²⁺	hellblau	Cu(OH) ₂ ↓	hellgrün	CuS ↓ (+Cu ₂ S)	CuS ↓ (+Cu ₂ S)	CuCO ₃ ↓	hellblau
Bi ³⁺	BiO(OH) ↓	Bi(OH) ₃ ↓	BiOCl ↓	Bi ₂ S ₃ ↓	Bi ₂ S ₃ ↓	BiO(OH) ↓	Bi(OH)SO ₄ ↓
Cd ²⁺	farblos	Cd(OH) ₂ ↓	farblos	CdS ↓	CdS ↓	CdCO ₃ ↓	farblos
Sb ³⁺	farblos	SbO(OH) ↓	farblos	Sb ₂ S ₃ ↓	Sb ₂ S ₃ ↓	SbO(OH) ↓	farblos
Sn ²⁺	farblos	Sn(OH) ₂ ↓	farblos	SnS ₂ ↓	SnS ₂ ↓	Sn(OH) ₂ ↓	farblos
Mn ²⁺	hellrosa	Mn(OH) ₂ ↓	hellrosa	hellrosa	MnS ↓	MnCO ₃ ↓	hellrosa
Fe ²⁺	hellgrün	Fe(OH) ₂ ↓	hellgrün	hellgrün	FeS ↓	FeCO ₃ ↓	hellgrün
Fe ³⁺	gelbbraun	Fe(OH) ₃ ↓	gelbbraun	gelbbraun	FeS ↓ + S	FeO(OH) ↓	gelbbraun
Co ²⁺	rosa	Co(OH) ₂ ↓	rosa	rosa	CoS ↓	CoCO ₃ ↓	rosa
Ni ²⁺	grün	Ni(OH) ₂ ↓	grün	grün	NiS ↓	NiCO ₃ ↓	grün
Cr ³⁺	grünlich	Cr(OH) ₃ ↓	grünlich	grünlich	Cr(OH) ₃ ↓	Cr(OH) ₃ ↓	grünlich
Al ³⁺	farblos	Al(OH) ₃ ↓	farblos	farblos	Al(OH) ₃ ↓	Al(OH) ₃ ↓	farblos
Zn ²⁺	farblos	Zn(OH) ₂ ↓	farblos	farblos	ZnS ↓	ZnCO ₃ ↓	farblos
Ca/Sr/Ba ²⁺	farblos	Ba(OH) ₂ ↓	farblos	farblos	Ba(OH) ₂ ↓	BaCO ₃ ↓	BaSO ₄ ↓
Mg ²⁺	farblos	Mg(OH) ₂ ↓	farblos	farblos	Mg(OH) ₂ ↓	MgCO ₃ ↓	farblos

Besonderheiten:

Ag ⁺	Mit Iodid gelbweißer Nd. von AgI, unlöslich in konz. NH ₃ / Nd. Mit Br ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻
Pb ²⁺	Mit Iodid gelber Nd. von PbI ₂ , ähnl. Mit Chromatlösung / PbSO ₄ löslich in konz. Tartratlösung
Hg ²⁺	Amalgamprobe positiv, silbriger Fleck nicht abwaschbar
Cu ²⁺	Mit [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ brauner Nd. von Cu ₂ [Fe(CN) ₆], mit DMG-Lösung + NH ₃ verd. violetter Nd.
Bi ³⁺	Mit DMG-Lösung + NH ₃ verd. gelber Nd. / Mit I ⁻ BiI ₃ ↓ schwarz + oranger Komplex [Bi(I) ₄] ⁻
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂ löslich in konz. NaOH (anders als Zn) sowie in konz. NH ₃
Sb ³⁺	Mit Fe, Zn, Sn Reduktion zu Sb ↓ / Mit konz. HNO ₃ Oxidation zu Antimonsäure H ₃ SbO ₄ , weißer Nd.
Sn ²⁺	Sn(OH) ₂ mit viel NaOH → Sn ↓ + [Sn(OH) ₆] ²⁻ / Zn reduziert Sn ²⁺ zu Sn / Oxidation zu SnO ₂ ↓ möglich
Mn ²⁺	Mn ²⁺ sowie MnS, Mn(OH) ₂ , MnCO ₃ oxidiert an Luft oder mit H ₂ O ₂ , Cl ₂ , Br ₂ schnell zu MnO ₂ (braun)! / mit (NH ₄) ₂ HPO ₄ Nd. von MnNH ₄ PO ₄ (pH 8-9, an Luft bräunlich) / Oxidationsschmelze blaugrün / Mn(OH) ₂ mit Br ₂ und OH ⁻ rosaviolett (MnO ₄ ⁻)
Fe ²⁺	Mit DMG-Lösung + NH ₃ verd. roter Nd. / Mit [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ weißblauer Nd. / mit NH ₃ rot; Fe ²⁺ sowie Fe(OH) ₂ , FeCO ₃ oxidiert an Luft oder mit H ₂ O ₂ , Cl ₂ , Br ₂ schnell zu FeO(OH) (rostbraun)!
Fe ³⁺	Mit [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ blauer Nd. / mit SCN ⁻ tiefrot / mit viel CH ₃ COO ⁻ bei pH 7 tiefrot
Co ²⁺	Co(OH) ₂ oxidiert an Luft oder mit H ₂ O ₂ , Cl ₂ , Br ₂ schnell zu schwarzbraunem Co(OH) ₃ und ist in NH ₃ löslich mit rötlicher Farbe, mit NH ₄ ⁺ schmutziggelb (wird an Luft zu rotem Co ³⁺)
Ni ²⁺	Mit DMG-Lösung + NH ₃ verd. himbeerroter Nd. (störend: Fe ²⁺ mit DMG rot, Co ²⁺ braunrot, Cu ²⁺ violett) / Mit [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ ein Nd. / Ni(OH) ₂ oxidiert an Luft oder mit Cl ₂ , Br ₂ zu schwarzem Ni ₂ O ₃ , in NH ₃ löst es sich hellgrün bis blau
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃ mit viel OH ⁻ tiefgrün als [Cr(OH) ₆] ³⁻ löslich / mit H ₂ O ₂ konz in NaOH Oxidation zu gelbem Chromat CrO ₄ ²⁻ , das im Säuren zu orangem Dichromat Cr ₂ O ₇ ²⁻ wird (reversibel) / mit HPO ₄ ²⁻ grüner Nd. von CrPO ₄ / Cr ³⁺ kann grün und violett sein, je nach Hydratation
Al ³⁺	Al(OH) ₃ in viel OH ⁻ löslich als [Al(OH) ₄] ⁻ , das mit NH ₄ ⁺ wieder weißen Nd. von Al(OH) ₃ ergibt / mit CH ₃ COO ⁻ weißer Nd. von Al(OH) ₂ CH ₃ COO möglich (ähnlich: Fe ³⁺) / mit HPO ₄ ²⁻ weißer Nd. von AlPO ₄
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂ in viel OH ⁻ löslich als [Zn(OH) ₄] ²⁻ löslich, ebenso in konz. NH ₃ / mit [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ weißer Nd. von K ₂ Zn[Fe(CN) ₆], mit [Fe(CN) ₆] ³⁻ braungelber Nd. / Rinmanns Grün ZnCo ₂ O ₄ / mit HPO ₄ ²⁻ weißer Nd. von Zn ₃ (PO ₄) ₂ und bei pH 8-9 mit NH ₄ ⁺ als ZnNH ₄ PO ₄ (ähnl. Mn ²⁺ , Mg ²⁺)
Ca/Sr/Ba ²⁺	Mit NH ₃ kein Nd., wohl aber mit (NH ₄) ₂ CO ₃ / Nachweis mit SO ₄ ²⁻ gestört durch Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ / Ba ²⁺ gelber Nd. mit CrO ₄ ²⁻ und Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Ca ²⁺ weißer Nd. mit C ₂ O ₄ ²⁻ Oxalat / mit PO ₄ ³⁻ weißer Nd. als 3 Ca ₃ (PO ₄) ₂ • Ca(OH) ₂ ; Ca/Sr/Ba ²⁺ stören Mg-Nachweis, ebenso Zn ²⁺ u. ähnl.
Mg ²⁺	Mit HPO ₄ ²⁻ und NH ₃ /NH ₄ Cl weißer Nd. von MgNH ₄ PO ₄ (viele Schwermetalle +II stören, s.o.!)

Checkliste für die Analyse (Für Labornotizen der Vollanalyse)

Name: _____ Probennummer: _____ Datum der Labortage : _____

Analysenergebnis (Endergebnis ; Gefundene Ionen):

(Vorgenommene Analyseschritte links angekreuzt, positive Nachweise rechts)

1.) Beschreibung der US:

- ☐ Färbung, Geruch, Kristallform: _____
- ☐ Löslichkeit in Wasser + pH-Wert: _____ pH= _____
- ☐ Löslichkeit in Säuren: _____

- ☐ Vorgenommene Aufschlüsse: (Beobachtungen, Hypothesen)

2.) Ergebnisse der Vorproben und Anionennachweise: *Ergebnisse bzw. Vermutete Ionen:*

- ☐ Flammenfärbung(en): _____ Ionen: _____
- ☐ Kreuzprobe: _____ Ammoniumion enthalten? ☐
- ☐ Amalgamprobe: _____ Quecksilber: ☐
- ☐ Phosphor-/Boraxperle; Beobachtungen: _____

Mögliche Ionen: _____

- ☐ **Anionennachweise aus der US; gefundene Ionen:**

Beobachtungen: _____ Carbonat: ☐
 Sulfid: ☐
 Azetat: ☐

- ☐ Oxidationsschmelze (Test auf Mn, Cr): _____ Ionen: _____

- ☐ Weitere Beobachtungen / Proben: _____

Mögl. Ionen: _____

- ☐ **Anionennachweise aus dem SA:**

Gefundene Anionen (ankreuzen):

Besonderheiten, Beobachtungen: _____ Sulfat: ☐
 Nitrat: ☐
 Chlorid: ☐
 Bromid: ☐
 Iodid: ☐
 Phosphat: ☐
 Thiosulfat: ☐

3) Kationentrenngang und Einzelnachweise:

- ☐ **Salzsäuregruppe:** *Gefundene Kationen:*

Beobachtungen beim Trenngang: _____ Quecksilber: ☐
 Silber: ☐
 Blei: ☐

- ☐ **Schwefelwasserstoffgruppe:**

Beobachtungen beim Trenngang: _____ a) Kupfergruppe: ☐
 Wismut: ☐ Kupfer: ☐
 Kadmium: ☐

(Fortsetzung folgt)

Checkliste für Labornotizen bei Vollanalysen, **Seite 2**

Name: _____ **Probennummer:** _____ **Datum der Labortage :** _____

b) Arsen-Zinn-Gruppe, Beob. beim Trenngang:

Nachgewiesene Kationen

Antimon: o

Zinn: o

(Arsen) o

o **Ammoniumsulfidgruppe:**

Beobachtungen beim Trenngang:

Kobalt: o

Nickel: o

Mangan: o

Eisen: o

Aluminium: o

Chrom: o

Zink: o

o **Ammoniumcarbonatgruppe:**

Beobachtungen beim Trenngang:

Kalzium: o

Strontium: o

Barium: o

o **Lösliche Gruppe:**

Magnesium: o

Alkali-ionen: _____

Weitere Beobachtungen und Vermutungen, Besonderheiten, Zusatzversuche:

(Fortsetzung siehe Rückseite)

H-/P-Sätze, Reaktionsschemen, Entsorgung etc.: siehe Rückseite

Leistungsbewertung:

(wird von der Lehrkraft bei der Protokoll-Rückgabe ausgefüllt)

1.) Ihre Probe enthielt folgende Salze bzw. Ionen:

2.) Anzahl Ihrer Analysenfehler: _____ - das sind _____ % falsch / _____ % richtig.

3.) Die Benotung Ihres Analysenergebnisses ist/wäre demzufolge: _____

4.) Benotung Ihrer experimentellen Arbeitsweise (unabhängig von 3.): _____

(Vgl. ggf. erläuternde/begründende Anmerkungen zu mögl. Besonderheiten Ihrer Probe)

5.) Benotung Ihres beiliegenden Analysenprotokolles: _____

Tabelle der Nachweisreaktionen und weiterer Versuche

Nachweis von /Operation	Versuch Nr. / S.
A mmonium NH_4^+	V.38, S.59
Alkalisches Bad	S.108
Aluminium Al^{3+}	S.110
Amalgamprobe Hg^{2+}	V.51, S.69
Ammoniumcarbonat-Gr.	V.77, S.102
Ammoniumsulfid-Gr.	V.76, S.105
Anionennachweise insg.	V.70, S.83ff
Arsen, Antimon $\text{As}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$	V.53, S.69
B arium Ba^{2+}	V.40A, S.60 + 109
Bismut Bi^{3+}	V.62c, S.77 + 110
Boraxperle	V.09, S.34
Bromid Br^-	V.57, S.70 + V.70.3, S.84
C admium Cd^{2+}	S.139
Carbonat CO_3^{2-}	V.37b, S.59
Chlorid Cl^-	V.16, S.48/V.22, S.50/ V.65, S.78/V.70.1, S.83
Chrom Cr^{3+} (im Trenngang)	S.108
E isen $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$	V.61f, S.77
Flammprobe $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$ u.a.	V.08, S.32f
H alogenide $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	V.70, S.83
Hydroniumion H_3O^+	V.24f, S.55
Hydroxid OH^-	V.32+34, S.57f
I odid I^-	V.57, S.70 + V.70.3, S.84
K ationen insgesamt	S.105ff
Kobalt Co^{2+}	V.62f, S.77 + V.09, S.34
Kreuzprobe NH_4^+	V.38, S.59
Kupfer Cu^{2+}	V.40A1, S.60
L euchtprobe Sn^{2+}	V.52, S.69
M agnesium Mg^{2+}	V.77.7, S.103
Mangan $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{4+}$	S.110
N itrat NO_3^-	V.66, S.78
Nickel Ni^{2+}	V.64, S.77
O xidationsschmelze	V.56, S.70
P hosphat PO_4^{3-}	V.67, S.78/V.70.5ff, S.85f
Phosphorsalzperle	V.09, S.34
R ingprobe NO_3^-	V.66, S.78 + V.70.4, S.85
S alzsäuregruppe	V.75, S.100
Salzperle (Vorprobe)	V.09, S.34
Saurer Aufschluss	V.72 Hinweis, S.91
Schwefelwasserstoffgruppe	V.76, S.101
Sodauszug	V.69, S.83
Sonnenuntergang $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	V.67, S.78 + V.70, S.84
Sulfat SO_4^{2-}	V.18, S.48 + V.23, S.50
Sulfid S^{2-}	V.59a, S.59
T hiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	V.68, S.78
Trennoperation TO $\text{Cu}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$	V.40B, S.60
TO für 5 Kationen	V.73, V.91f
TO für die 5 Trenngruppen	V.74, S.99
Trennoperationen / -gang insg	S.105ff
V ersuchsfehler (Analyse)	S.112f
Z ink Zn^{2+}	V.22, S.50 + S.108,111
Zinn $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$	V.52, S.69

Stichwortverzeichnis (Sachregister, Fachbegriffe von A – Z mit Seitenzahl)

Stichwort (Sachwort, Person)	Seite(n)	Stichwort (Sachwort, Person)	Seite(n)
A lkalimetalle	35ff	M agnesium	25, 55f
Alkalisches Bad, Alkal. Sturz	98, 102	Marsh'sche Probe	69, 88
Amalgamprobe	69	Maskieren	77, 87ff
Ammoniak NH_3	51, 78	Metall(e)	8, 18, 56f, 60ff
Analyse(gang)	90, 98ff	Molekül(e)	18
Analysefehler	113	Molekulare Verbindung	8, 20
Anionennachweise	81ff, 98	N achweisreaktion	44ff, 67f, 79ff, 87ff, 114
Aufschluss	79ff, 87ff	Natrium Na	35ff
Ausfällung	43ff	Natronlauge NaOH	57
B ase	51ff, 57ff	Nichtmetalle	18
Basischer Aufschluss	91	Niederschlag	43ff, 112f
Benennung von Stoffen	19f, 72	Normalwasserstoffelektrode	64
Blindprobe	45	O xidation	61ff
Bunsenbrenner	9, 11	Oxidationsmittel	63ff, 70f
C hemische Reaktion	8, 17ff	Oxidationsschmelze	70
Chemische Verbindung	8	Oxidationszahl	63f, 72
Chlor Cl_2	36, 38	P -Satz, Sicherheitsmaßnahme	9
Chlorwasserstoff HCl	51, 55f	Periodensystem PSE	22, 29, 35ff
D issoziation, K_D -Wert	43f	pH-Wert ($+p\text{OH}$, pK_s , K_s)	52ff, 58
E delgaskonfiguration	18	Positivprobe	45
Element, chemisches	8, 10, 18	Proton H^+ , Protonenaustausch	51ff
Element, galvanisches	64, 66	R eaktion, chemische	8, 28
F ällungsreaktion	28, 43ff	Reaktionsgleichung	28ff, 42
Filter, Filtration	11, 43ff, 111	Reinstoff	8
Filterrückstand	11	Redoxreaktion	28, 61ff, 66ff
Flammprobe, -färbung	27, 32f	Reduktion, Reduktionsmittel	61ff, 63ff, 68
Formel, chemische	20	Ringprobe	78, 85
G alvanisches Element	64, 66	S alz	18f, 51ff
Gefahrenhinweise, H-Sätze	9	Salzperle	27, 34, 88
H -Sätze, Gefahrenhinweise	9	Sauerstoff O_2	12
Halogen(e)	35ff, 38ff	Säure	51ff, 55ff
Hydratation	44	Säure-Base-Reaktion	28, 51ff
Hydroniumion H_3O^+	51f, 55ff	Schalenmodell (Bohr)	22
I od I_2	36, 38ff	Schmelzen	12
Ion	18, 20, 44, 66f	Schwefel S	12f
Ionische Verbindung, Salz	18f	Sediment, Sedimentieren	11
K ation	44, 112f	Sicherheitsmaßnahme/H-Satz	9
Kationennachweis(e)	87ff, 98ff	Soda-Pottasche-Aufschluss	91
Kationentrenngang, Kationen-trennung	60, 87ff, 98ff, 112f	Sodauszug	83, 90
Komplex	71ff	Sonnenuntergang	78, 84
Kontrollprobe	45	Spannungsreihe	64
Konzentration	43f, 52	Stoffe, Stoffeigenschaften	7f, 10
Koordinationszahl	71	Stoffgemisch	8, 10, 17
Kupfer, Kupfersulfid, -sulfat	13	Stoffgruppen	8
L aborgeräte	9	Stoffnamen, chemische	19
Ladungszahl (Ion)	20	Stofftrennverfahren	8, 10, 17, 45, 111
Lauge	51ff	(auch: Trennoperation)	
Leuchtprobe	69	Stoffvereinigung	8ff, 17, 25
Ligand, Ligandenaustausch	71ff, 76ff	Stoffzerlegung	8ff, 17, 24
Löseversuche (Analyse)	90, 98	Störung (von Nachweisen)	45, 77, 87ff
Löslichkeit, L.-produkt, pK_L -Wert	43f	T itration	59
		Trenngruppe(n)	87ff, 98ff

Stichwort (Sachwort, Person)	Seite(n)	Stichwort (Sachwort, Person)	Seite(n)
Trennoperation TO allgemein	45, 60, 105ff	Verdrängungsreaktion	58f
Trennoperation TO $\text{Cu}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$	60	Vergleichsprobe	45
TO für 5 Kationen	91f	Versuchsauswertung	9, 14, 40, 93
TO für die 5 Trenngruppen	99	Versuchsprotokoll	14ff
☒ Verbindung, chemische	8, 19ff	Vorprobe	79ff, 87ff, 90
Verbrennung	12, 25	☒ Wasserstoff, atomar H^0	66
Verdampfen	12	☒ Zentralatom	71ff

Sachbücher, Lehrbücher und weitere Ausgaben des Autors:

1.) M. Wächter: Merksätze und Formeln Chemie, epubli 2019, kleines Taschenbuch zu nur 7,99 €, ISBN 9783748550129

(auch als ebook für unter 3 €: ISBN bzw. EAN: 9783748597735)

Diese und alle weiteren Lernhilfen / Arbeitshefte erhältlich erhältlich im Epubli-Online-shop über:

<https://www.epubli.de/shop/autor/Michael-Wächter/28316> (ggf. nach unten scrollen!)



2.) Chemie im Distanzunterricht, neue Reihe für Kl. 7 bis 10 in folgenden Bänden:

- (I) Stoffe, Teilchen, Reaktionen, ISBN: 9783753144399, preiswerter auch in schwarzweiß (s/w): 9783753138558;
- (II) Elemente, Periodensystem, Atombau, ISBN farbig: 9783753148243, ISBN in s/w: 9783753148168
- (III) Salze, Säuren, Laugen, ISBN farbig: 9783753159218, s/w: 9783753159249
- (IV) Redoxreaktionen – Energie aus chemischen Reaktionen; ISBN farbig: 9783753165097, s/w: 9783753165028
- (V) Molekülverbindungen, Strukturformeln, Stoffe als Energieträger; ISBN farbig: 9783753172064, s/w: 9783753171609
- (VII) Kohlenstoffverbindungen - Einführung in ihre Vielfalt: Organische Chemie; ISBN farbig: 9783753178547, s/w: 9783753178530

3.) Üb(er)legungsaufgaben Chemie, eine Reihe Arbeits- und Lernhefte in 7 Bänden

(Übungsaufgaben, Klausur- und Prüfungsaufgaben – didaktisch aufbereitet und anschaulich erklärt: mit Lernhilfen UND Lösungen, epubli 2019),:

- Bd.1: Grundlagen der Chemie (ISBN farbig: 9783750240421, preiswerter auch in schwarzweiss (s/w): 9783748539421)
- Bd.2: Allgemeine und Anorganische Chemie, Stöchiometrie (ISBN s/w: 978-3-748539-46-9, farbig: 978-3-750240-650),
- Bd.3: Physikalische Chemie (ISBN s/w: 978-3-748539-47-6),
- Bd.4: Analytische Chemie (ISBN s/w: 978-3-748539-48-3),
- Bd.5: Grundlagen der Organischen Chemie (ISBN: 978-3-748539-52-0),
- Bd. 6: Anorganisch-chemische Technologie (ISBN: 9783748571162),
- Bd. 7: Organisch-chemische Technologie; (ISBN 9783753133430)

4.) Fachbegriffe der Chemie - Definitionen, Grundwissen und Erklärungen zum Nachschlagen und Lernen, ISBN: 978-3-753172-14-9

5.) Chemiegeschichte(n) im Unterricht. Historische Entdeckungen und Erkenntnisse als Lernhilfen im Chemieunterricht. Impuls für eine neue Fachdidaktik; geschrieben für Lernende und Lehrende (ISBN: 9783754913826)

6.) Das Lernen Lernen. Lernhilfen für Schule und Homeschooling, für nur 8,99 Euro, Tipps für alle Fächer, für selbstständiges Lernen im Präsenz- und Distanzunterricht, ISBN 9783753104713 (epubli 2020)

7.) CHEMIE!?! Das Grundwissen für Klasse 7 bis 10, ein Arbeitsbuch für die Schule - alle Lerninhalte mit Erklärungen, Übungsaufgaben, Lernhilfen, epubli 2020, preiswerte Schwarzweißausgabe (s/w) mit ISBN 9783752995596; mitvielen, farbigen Abbildungen: ISBN 9783752995657

- 8.) **Tabellenbuch der Chemie**, Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie, wiley-VCH Verlag Weinheim, 2012, ISBN-13: 978-3-527-32960-1
- 9.) **Laborpraktikum Anorganisch-analytische Chemie LAC** (ISBN 9783750270077)
- 10.) **Kleine Entdeckungsgeschichte(n) der Chemie** im Kontext von Zeitgeschichte und Naturwissenschaften, Printausgabe: Verlag Königshausen und Neumann, ISBN: 9783826065101, wesentlich preiswerter für 7,99 € auch als ebook: Verlag Twentysix, EAN: 9783740768782
- 11.) **Analytik - die Geschichte** (ein Sach- und Lesebuch zur Analytik und Gerichtsmedizin, ihren Methoden, Erfindungen und Entdeckungen, Printausgabe: epubli 2019, ISBN: 978-3-748540-88-5, wesentlich preiswerter für 7,99€ auch als ebook: Verlag Twentysix, EAN: 9783740745318)
- 12.) **Entdeckungsgeschichte(n) aus den Biowissenschaften und der Medizin**, epubli 2019, ISBN: 978-3-748541-56-1, preiswerter auch als ebook erhältlich, Verlag twentysix
- 13.) **Kleine Entdeckungsgeschichte(n) der Astronomie** im Kontext von Zeitgeschichte und Physik, Verlag Königshausen und Neumann, 2018, ISBN: 978-3-8260-6511-8 (auch als ebook erhältlich)
- 14.) **Chemielabor, Einführung in die Laborpraxis**, wiley-VCH Verlag Weinheim (2011), ISBN-13: 978-3-527-32996-0
- 15.) und als Romane von M. Wächter:
Das Anden-Artefakt (ISBN 9783750208070, auch auf englisch, französisch und als ebook),
Gulligold – ein Westfalen-Ostfriesland-Krimi (ISBN 9783754134979),
Das Altakolia-Projekt (science fiction, ISBN 9783750272910, wesentlich preiswerter auch als ebook) u.a. (alle online erhältlich über den epubli-Buchshop und im Handel).

Der Autor:

Michael Wächter bildet als Lehrer u. a. chemisch-technische Assistenten, Chemielaboranten, Lacklaboranten, Chemikanten und Produktionsfachkräfte Chemie am Hans-Böckler-Berufskolleg in Münster aus. Nach seinem Lehramtsstudium in Chemie, Pädagogik und Theologie war er zunächst als Lacklaborant in Münster-Hiltrup und als Chemielehrer an Gymnasien in Rheda-Wiedenbrück und Datteln tätig. Durch langjährige Lehrtätigkeit in Chemie u.a. ist er mit den unterschiedlichen Frage- und Problemstellungen von Schülerinnen und Schülern sowie von Lernenden in den Laborberufen bestens vertraut.

Autorenhomepage: <https://michael-waechter.jimdosite.com/>

Eigene Notizen

Meine Zusammenfassungen, Anmerkungen, Rechnungen, Ideen und Fragen: