

Seminar zum Anorganisch-chemischen Lehramtspraktikum II

Dr. Magdalena Rusan

16.07.2020

Anorganisch-chemisches Praktikum

Qualitativer Teil

- 2-wöchiges Blockpraktikum
- Zeitraum: vom 17.08.2020 bis 28.08.2020
- ganztags von 9 bis 17 Uhr
- Laborbesetzung 5-6 Studenten und 1 Assistent (Haus D Praktikumsebene)
- Maskenpflicht auf dem gesamten Campus und im Praktikumslabor
- Klausur am 21.09.2020

Qualitative Analysen

Was ist drinnen?

- Nachweis von chemischen Elementen, funktionellen Gruppen oder Verbindungen
 - durch Nachweisreaktionen
 - instrumentell
- Mengen werden nicht berücksichtigt

Hier: Nachweis von Kationen und Anionen

Einzelanalysen von Kationen und Anionen, Mischanalysen Kationen

Chromatographische Trennung von Kationen und Anionen (DC, Ionentauscher)

Einleitung

1. Übersicht

2. Lösungsversuche und Aufschlüsse

3. Trennungsmethoden

4. Nachweisreaktionen

1. Übersicht

- Am Anfang steht die „optische Inspektion“ (charakteristische Farben, Kristallformen, Gerüche)
→ Kristalle voneinander trennen, getrennt betrachten, Vorproben
- Dann folgen Lösungsversuche, eventuell Aufschlüsse
- Trennungsversuche und Nachweisreaktionen

2. Lösungsversuche

Im Prinzip kann man hier schon eine Art Vor-Trennungsgang durchführen:

- Löslichkeit in reinem Wasser
- Löslichkeit in Salzsäure
- Löslichkeit in konz. Salpetersäure
- Löslichkeit in Königswasser

Königswasser: Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis von 3:1.

Was jetzt noch unlöslich ist, wird einem Schmelzaufschluss unterzogen!

2. Schmelzaufschlüsse

Schwerlösliche Stoffe, wie z.B. Oxide, Silikate oder Sulfate werden in wasser- oder säurelösliche Stoffe überführt, wobei Aufschlussmittel verwendet werden.

2.1 Oxidationsschmelze mit Kaliumnitrat

2.2 Kaliumhydrogensulfat- Aufschluss für basische Oxide und Oxosalze

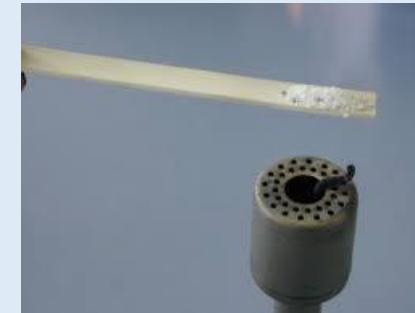
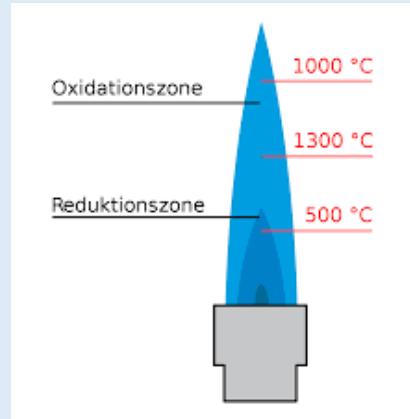
2.3 Soda-Pottasche-Aufschluss für saure Oxide und Oxosalze

2.4 Freiberger Aufschluss für Zinnstein SnO_2

2.1 Oxidationsschmelze

Aufschluss von schwerlöslichen, oxidierbaren Verbindungen. Schmelze, die zum Aufschluss von Erdalkalisulfaten, hochgeglühten Oxiden, Silicaten und Silberhalogeniden dient. Z.B. Fe_2O_3 , Cr_2O_3

Ursbstanz auf gut ausgeglühter Magnesiarinne mit einer Mischung aus 3 Teilen KNO_3 oder NaNO_3 und 2 Teilen K_2CO_3 oder Na_2CO_3 vermengen und in der Oxidationsflamme des Bunsenbrenners schmelzen.



NO_3^- wirkt auf die beigemengte Ursbstanz einerseits als Oxidationsmittel und andererseits ist es gleichzeitig ein Oxidionen-Donor. CO_3^{2-} wirkt ebenfalls als Oxidionen-Donor. Außerdem verhindert das entweichende CO_2 ein Zusammenbacken der Schmelze, wodurch der vollständige Umsatz der beteiligten Komponenten während der Reaktion gewährleistet wird.

Der abgekühlte Rückstand wird in Wasser gelöst und vom Unlöslichen getrennt. Die Nachweise erfolgen dann aus dem Filtrat.



In Salzschmelzen finden Austauschreaktionen statt. So werden bei Salzen mit sauerstoffhaltigen Anionen wie Na_2CO_3 und KNO_3 etc. Oxidionen von basischen auf saure Teilchen der Schmelze übertragen. So lässt sich das Konzept der Säuren und Basen auch auf die Reaktionen in Salzschmelzen übertragen:

Basen in Oxidschmelzen sind O^{2-} - Donatoren

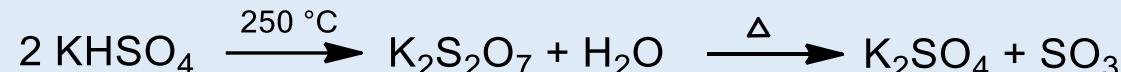
Säuren in Oxidschmelzen sind O^{2-} - Akzeptoren



2.2 Saurer Aufschluss mit KHSO_4

Aufschluss von basischen oder amphoteren Oxiden in einer KHSO_4 -Schmelze. Z.B. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2

Beim Erhitzen von KHSO_4 auf 250 °C entweicht H_2O unter Bildung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Kaliumdisulfat oder Pyrosulfat), welches als Oxidionen-Akzeptor wirkt und damit das eigentliche Aufschlussmittel ist.



Bei hohen Temperaturen zersetzt sich $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ unter Bildung von Schwefeltrioxid SO_3 . Aus der Schmelze dürfen daher möglichst keine SO_3 -Nebel entweichen, sonst ist die Reaktionstemperatur zu hoch.



Die zu untersuchende Substanz wird mit ca. der sechsfachen Menge an KHSO_4 fein verrieben und bei möglichst niedriger Temperatur im Tiegel geschmolzen. Das Gemisch wird so lange erhitzt bis ein klarer Schmelzfluss entsteht, der gerade SO_3 abzugeben beginnt. Dann lässt man es erkalten und löst den Schmelzkuchen in verdünnter H_2SO_4 . Dann erfolgen weitere Nachweise in Lösung.

Bei Al_2O_3 : wird nur unvollständig aufgeschlossen → NaOH dazu geben, um das in der Schmelze vorliegende Natriumaluminat NaAlO_2 in Tetrahydroxyaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ zu überführen, welches durch Zugabe von Säure als $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt wird.

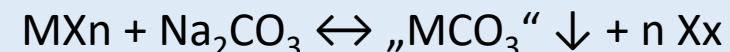
2.3 Soda-Pottasche-Aufschluss

Aufschluss von schwerlöslichen Sulfaten, hochgeglühten sauren oder amphoteren Oxiden, Silikaten und Ag-Halogeniden in einer $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze. Z.B. BaSO_4 , AgBr , Kalifeldspat KAISi_3O_8 .

Für diesen Schmelzaufschluss verwendet man **Soda** und **Pottasche** im Gemisch, weil man damit eine Schmelzpunkterniedrigung gegenüber den reinen Salzen erhält (eutektisches Gemisch). Zudem drängt der enorme Carbonatüberschuss das Gleichgewicht der Reaktionen auf die Seite der Produkte.



- Ursubstanz wird mit einer konzentrierten Lösung von Soda (Na_2CO_3) in großem Überschuss gekocht
- Nach Filtration bleibt eine Lösung, die Sodaauszug genannt wird
- Grundgedanke ist „Le-Chatelier-Prinzip“:

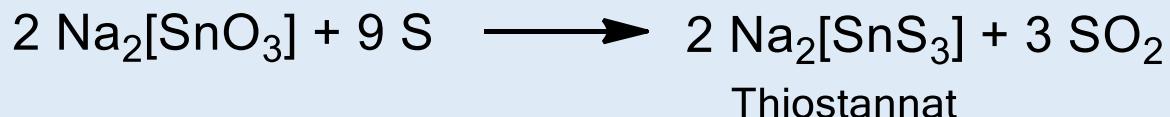


Der zu untersuchende Rückstand wird mit der 4- bis 6-fachen Menge einer Soda-Pottasche-Mischung (51,5% Na_2CO_3 und 48,5% K_2CO_3 Smp. 710 °C) vermischt und ca. 10 min lang erhitzt, bis ein klarer Schmelzfluss entsteht. Wenn die CO_2 -Entwicklung (Schäumen) abklingt, wird abgeschreckt, gemörsert und mit Na_2CO_3 -Lsg. sulfatfrei gewaschen (verhindert die Rückreaktion). Dann in verdünnter HCl oder HAc aufnehmen und weiter analysieren.

Eutektisches Gemisch: Mischungsverhältnis mehrerer Komponenten mit niedrigstem Schmelzpunkt

2.4 Freiberger-Aufschluss

Durch den Freiberger Aufschluss lassen sich schwerlösliche As-, Sb- und Sn-Verbindungen in die entsprechenden Thiosalze überführen.



Die aufzuschließende Substanz wird mit ca. der 6-fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Anteilen Schwefel und Na_2CO_3 zuerst langsam, dann immer stärker erhitzt. Wenn die Gasentwicklung (SO_2 und CO_2) abgeklungen ist, wird die Schmelze abgekühlt und mit verdünnter NaOH gelöst und filtriert. Zur basischen Lösung wird HCl getropft, wobei gelbes SnS_2 ausfällt.

3. Trennungsversuche

Um ein Substanzgemisch in seine Bestandteile aufzutrennen, bedient man sich im wesentlichen zweier grundsätzlicher Methoden

1. Fraktionierte Fällung (der „klassische Trennungsgang“)
2. Chromatographie unter Ausnutzung unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens

4. Nachweisreaktionen

- Als Nachweisreaktionen eignen sich vor allem Farb- und Fällungsreaktionen.
- Zur ersten Orientierung können sogenannte „Vorproben“ direkt an der „Ursubstanz“ vorgenommen werden.
- Um sicher zu gehen ist aber eine Trennung des erhaltenen Substanzgemisches unumgänglich

3 Trennungsmethoden

- Klassischer Kationentrennungsgang
- Anionentrennung
- Chromatographie

3.1 Der „klassische Kationen-Trennungsgang“

1. Die HCl-Gruppe: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

2. Die H_2S -Gruppe: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}

3. Die Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe: Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Al^{3+} , Cr^{3+}

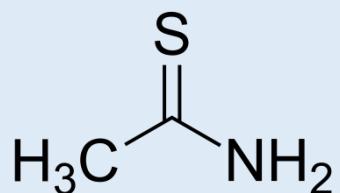
4. Die Ammoniumcarbonatgruppe: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

5. Die „lösliche Gruppe“: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}

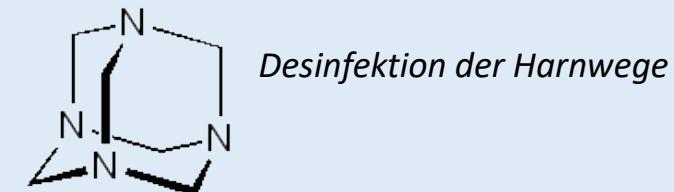
Die Fällungsreagenzien

- Schwefelwasserstoff H_2S und Thioacetamid
- Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
- Urotropin
- Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

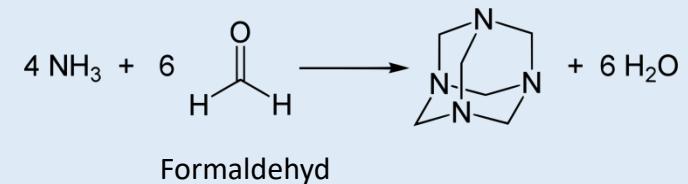
Thioacetamid



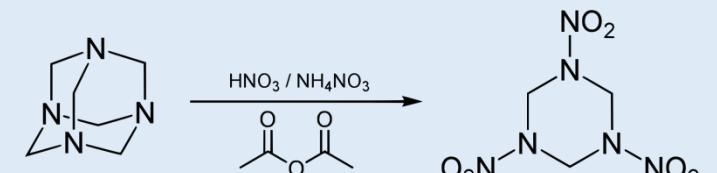
Urotropin – Hexamethylenetetramin



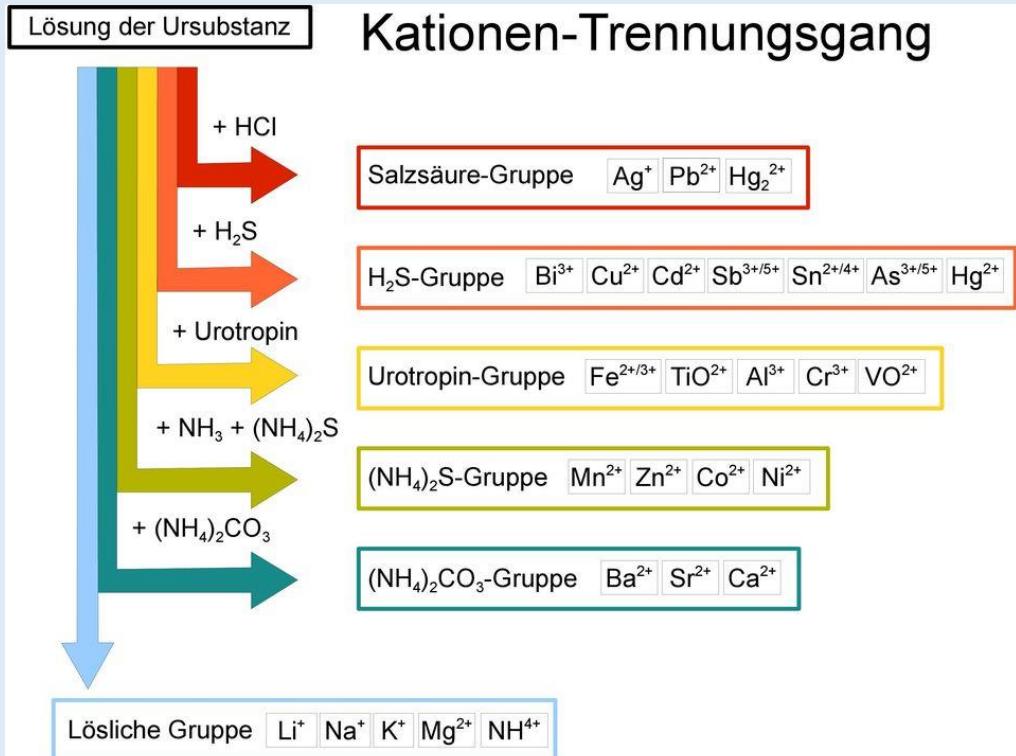
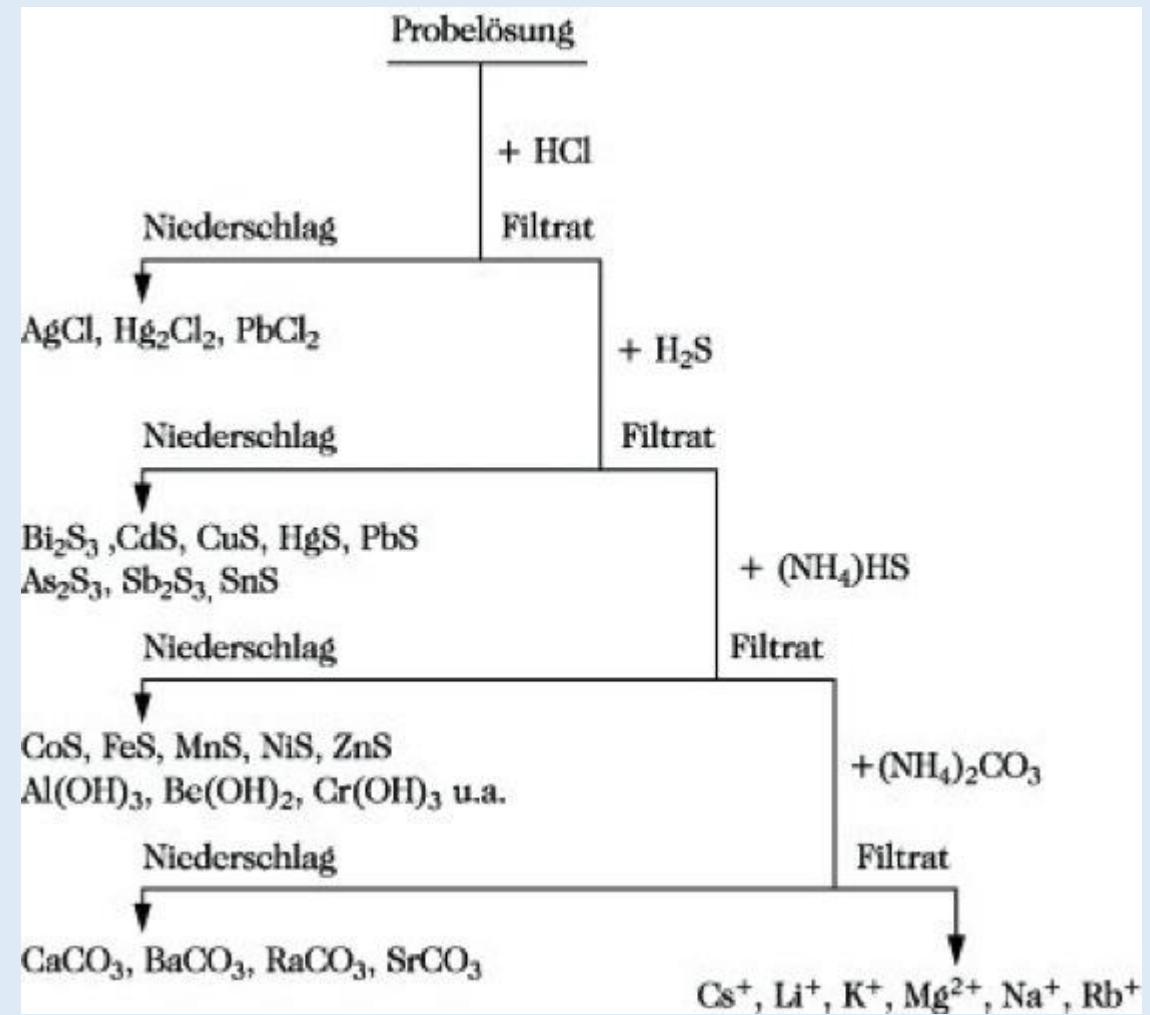
Desinfektion der Harnwege



Anwendung



Explosivstoff Hexogen
(RDX)



<https://docplayer.org/9284736-Seminar-zum-grundpraktikum-anorganische-chemie.html>

- schwerlösliche Chloride
- schwerlösliche Sulfide in saurer Lösung
- schwerlösliche Hydroxide und Sulfide in alkalischer Lösung
- schwerlösliche Carbonate in ammoniakalischer Lösung

Trennungsgang: Ausgangslösung: Filtrat des Sodaauszugess

- 1 g Ursubstanz mit der 2-3 fachen Menge Soda (Na_2CO_3) in Wasser aufschlämmen
- 10 min kochen; Rückstand abtrennen
- Filtrat wird für den Trennungsgang verwendet

Prinzip: Bildung schwerlöslicher Salze

1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe (I. Gruppe): F^- , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, (AsO_4^{3-})
2. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe (II. Gruppe): SO_4^{2-} , (CrO_4^{2-})
3. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe (II. Gruppe): S^{2-} , CN^- , $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-})$ (rotes und gelbes Blutlaugensalz)
4. AgNO_3 -Gruppe (IV. Gruppe): Cl^- , Br^- , I^- , Thiocyanat SCN^- , Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, IO_3^- , BrO_3^-
5. Lösliche Gruppe (V. Gruppe): z.B. NO_2^-

Filtrat wird mit dem nächsten Reagenz versetzt, lösliche Gruppe bleibt übrig.

Einelnachweise im nasschemischen Trennungsgang und „Chemie der Elemente“

Einelnachweise und Chemie der Elemente

- 1. Hauptgruppenelemente
- 2. Nebengruppen-Elemente

Ionen im Praktikum LAAC2

- Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}
- Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Al^{3+} , Cr^{3+}
- Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
- F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- S^{2-} , SO_4^{2-}
- NO_3^- , PO_4^{3-}
- CO_3^{2-} , Oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SiO_2

4.1 Die Ionen der 1.Hauptgruppe

- Li^+ , Na^+ und K^+ gehören alle der „löslichen Gruppe“ an
- Der einfachste Nachweis erfolgt über die Flammenfärbung, ist aber wegen seiner großen Empfindlichkeit (Spuren-Verunreinigungen!) etwas riskant



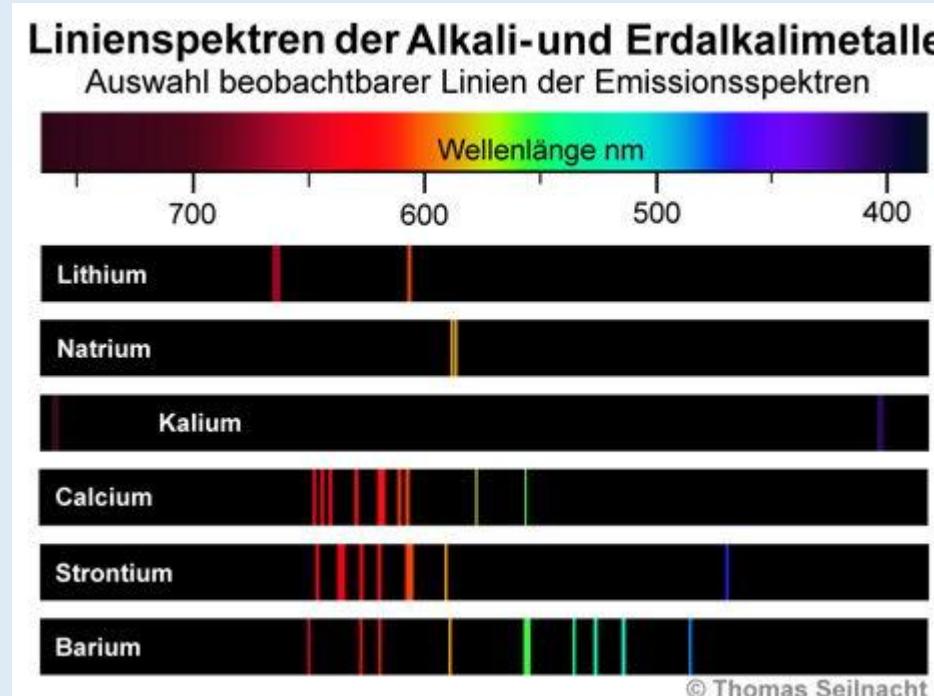
Li Na K

Magnesiastäbchen mit etwas verdünnter HCl anfeuchten, dann etwas Probensubstanz anbringen und in die Flamme des Bunsenbrenners halten

„Blitzen“: Probe mit etwas Magnesiumpulver vermengen und in die Flamme halten
Vorsicht! Nur kleine Mengen!
z.B. $\text{KNO}_3 + \text{Mg}$ „pyrotechnische Mischung“

| Perioden | Gruppen | Elemente |
|----------|---------|----------|
| I | 1 | H |
| II | 1 | Li |
| III | 1 | Na |
| IV | 1 | K |
| V | 1 | Rb |
| VI | 1 | Cs |
| VII | 1 | Fr |
| II | 2 | Be |
| III | 2 | Mg |
| IV | 2 | Ca |
| V | 2 | Sr |
| VI | 2 | Ba |
| VII | 2 | Ra |
| III | 3 | Sc |
| IV | 3 | Ti |
| V | 3 | Nb |
| VI | 3 | Hf |
| VII | 3 | Rf |
| IV | 4 | V |
| V | 4 | Cr |
| VI | 4 | Mn |
| VII | 4 | Tc |
| V | 5 | Fe |
| VI | 5 | Co |
| VII | 5 | Ru |
| VI | 6 | Ni |
| VII | 6 | Pd |
| VII | 7 | Cu |
| VII | 7 | Ag |
| VII | 8 | Zn |
| VII | 8 | Ga |
| VII | 9 | Ge |
| VII | 10 | As |
| VII | 11 | Se |
| VII | 12 | Br |
| VII | 13 | Kr |
| IV | 14 | Al |
| V | 14 | Si |
| VI | 14 | P |
| VII | 14 | Cl |
| V | 15 | N |
| VI | 15 | O |
| VII | 15 | F |
| VI | 16 | S |
| VII | 16 | Ne |
| VII | 17 | Cl |
| VII | 18 | Ar |

Hält man beispielsweise mit Salzsäure angefeuchtetes Natriumchlorid in eine Brennerflamme, verdampft zunächst das Wasser. Durch die Energie der Flamme werden die Elektronen einzelner Natrium-Ionen angeregt und besetzen unter Aufnahme von Energie ein höheres Energieniveau. Unter Aussendung von Licht verlassen die Elektronen wieder den angeregten Zustand. Im Spektroskop erscheint beim Natrium eine typische, gelborange Doppellinie bei 589 nm (einfache Spektroskope zeigen nur eine Linie, da sie die beiden Linien nicht auflösen können). Das Befeuchten mit Salzsäure oder die Zugabe von Ammoniumchlorid führt zur Entstehung von Chlor; dieses verhindert, dass die Salze in der Flamme zu Oxiden oxidieren, die nur schwer anregbar sind.



Flammprobe: Damit lassen sich die Atomsorten (der Elemente) bestimmen. Jedem Element kann mit Hilfe der **Flammenspektroskopie** ein typisches Linienspektrum zugeordnet werden. Die **Flammenfarben** kann man mit bloßem Auge beobachten, die Linien lassen sich mit einem Spektroskop beobachten, wenn man eine geringe Menge eines entsprechenden Metall-Salzes mit Hilfe eines Edelstahl- oder Magnesiastäbchens in eine rauschende Brennerflamme hält.

Li: zwei Linien bei 670,8 nm (rot) und 610,3 nm (gelb-orange) (Kobaltglas)

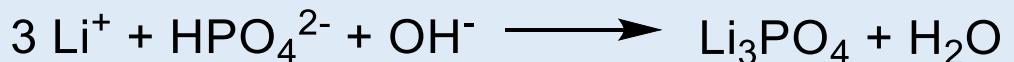
Na: gelborange Doppellinie bei 589 nm

K: intensivsten Linien bei 768,2 nm (rot) und 404,4 nm (violett) (Kobaltglas: rötliches Kaliumlicht)

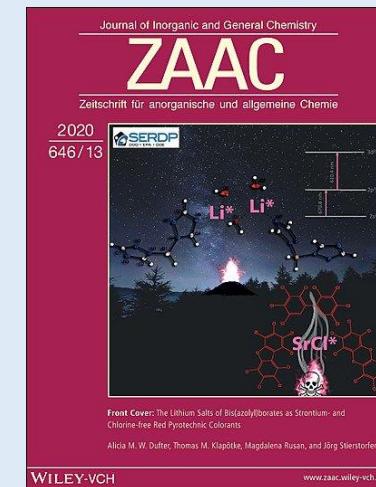
- Die Atome aller Alkalimetalle zeigen charakteristische Spektrallinien im sichtbaren Bereich. Verantwortlich dafür ist das "Leuchtelektron", also das ungepaarte Elektron im höchsten halbbesetzten s -Orbital. In einigen Fällen (Li, Na) geht die charakteristische Doppellinie auf einen $ns \leftarrow (n + 1)p$ -Übergang zurück.
- Die betreffenden Spektrallinien liegen für Lithium (rot) und Natrium (gelb-orange) im sichtbaren Bereich, für Kalium im NIR. Im Falle des Natriums handelt es sich um die bekannte D-Linie bei 589 nm. Infolge des Elektronenspins treten Doppellinien auf (Spin-Bahn-Kopplung im Falle der p -Orbitale). Es handelt sich um erlaubte Übergänge (Auswahlregeln: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$).
- Kalium gibt eine violette Flammenfärbung, die prominenten Spektrallinien im sichtbaren Bereich liegen bei etwa 404 nm bzw. 405 nm. Da diese Flammenfärbung häufig durch die intensive gelbliche Flammenfärbung des Natriums überdeckt wird, verwendet man zur Beobachtung ein blaues Cobaltglas.

Lithium

- Ähnlichkeiten mit Mg („Schrägbeziehung“)
- Meisten Li-Salze hygroskopisch
- In der Natur hauptsächlich als Silikat oder Phosphat
- Schwerlöslich sind LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4
- Nachweis durch Fällung von Phosphat im Alkalischen:
→ Lösung aus Dinatriumhydrogenphosphat, die z.B. mit NaOH versetzt wurde, erhitzen, wobei Lithiumphosphat ausfällt



Farbloser Niederschlag
Leicht löslich in Säure → Lösung muss alkalisch sein

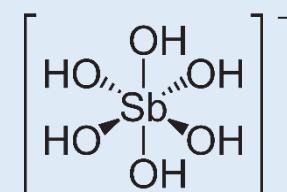


Natrium

- Viele mineralische Vorkommen in der Natur, jedoch für Nachweisreaktionen keine geeigneten Vorbilder (entweder Löslichkeit zu groß – NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ - oder zu komplex für Analytik – Feldspate)
- Als Fällungsform geeignet ist Natriumhexahydroxoantimonat(V) Na[Sb(OH)₆] allerdings ist vorherige Abtrennung aller anderen Ionen außer K⁺ im Trennungsgang erforderlich!
→ Na[Sb(OH)₆] ist im Gegensatz zum entsprechenden Kaliumsalz schwer löslich



- Reaktion ausgehend von Sb(V) – Kaliumnitronat K[Sb(OH)₆]
- Lösung muss schwach alkalisch sein, sonst fällt amorphe Antimonsäure aus
- Lösung darf keine NH₄⁺-Ionen enthalten, da sonst auch amorphe Antimonsäure ausfällt
- Lösung darf nicht zu verdünnt sein



farbloser, kristalliner Niederschlag

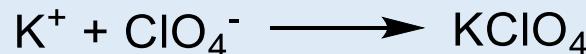


Kalium

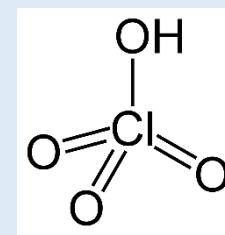
- Auch beim Kalium lässt sich aus den mineralischen Vorkommen kein analytisch brauchbarer Hinweis auf schwerlösliche Verbindungen erhalten
- Aufgrund der ähnlichen Größe werden alle Fällungsreaktionen des K^+ von NH_4^+ gestört!
- Am besten geeignet ist die Fällung von KClO_4 aus saurer Lösung - spezifisch, aber nicht sehr empfindlich



- Mikroreaktion am besten geeignet: z.B. auf Objektträger
- Analysensubstanz mit etwas HCl erhitzen, filtrieren und das Filtrat mit Perchlorsäure HClO_4 versetzen
→ Kaliumperchlorat KClO_4 fällt aus



farbloser Niederschlag



- Supersäure
- hochreakтив
- wasserfreie HClO_4 explosiv bei Raumtemperatur
- HClO_4 mit 50% Massenanteil explosiv beim Erwärmen

4.2 Die Ionen der 2. Hauptgruppe

- Hier wird – etwas willkürlich - das Mg^{2+} der „löslichen Gruppe“, Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} der „Ammoniumcarbonatgruppe“ zugeordnet
- Tatsächlich unterscheidet sich das Mg^{2+} aufgrund seiner relativ hohen Ladungsdichte deutlich von seinen höheren Homologen: es ist z.B. das einzige, das nicht durch Flammenfärbung erkannt werden kann
- Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} : Vorproben: Flammenfärbung

Magnesiastäbchen mit etwas verdünnter HCl anfeuchten, dann etwas Probensubstanz anbringen und in die Flamme des Bunsenbrenners halten

„Blitzen“: Probe mit etwas Magnesiumpulver vermengen und in die Flamme halten

Vorsicht! Nur kleine Mengen!

z.B. $Ba(NO_3)_2$ oder $Sr(NO_3)_2 + Mg + Cl$ -Quelle „pyrotechnische Mischung“



Ca

Sr

Ba