

# Seminar zum Anorganisch- chemischen Lehramtspraktikum II

Dr. Magdalena Rusan

30.07.2020

# Die Ionen der Nebengruppen

- Im Praktikum kommt aus der 1. Nebengruppe nur das Kupfer vor, das der H<sub>2</sub>S-Gruppe zugerechnet wird
  - Aus der 2. Nebengruppe tritt nur das Zink auf, das zur Ammoniumsulfid- Gruppe gehört
  - Aus der 3.-5. Nebengruppe werden im Praktikum keine Ionen bestimmt
- Dem Trend der ersten drei Gruppen folgend, kommen aus diesen Gruppen nur die jeweils leichtesten Homologen im Praktikum vor
- Alle Elementspezies werden durch die Vorbehandlung im Lauf des Trennungsgangs in die zwei- oder dreiwertige Stufe überführt, wodurch erstere in der Ammoniumsulfid-, letztere in der Urotropingruppe „landen“

Nebengruppen

	1	2	Nebengruppen										13	14	15	16	17	18	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	III	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VII	VIII	
1 (K)	H 1																		He 2
2 (L)	Li 3	Be 4												B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3 (M)	Na 11	Mg 12												Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4 (N)	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30		Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5 (O)	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48		In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6 (P)	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80		Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7 (Q)	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112		Jt 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117	Uuo 118

Legende:

- Nichtmetalle (gelb)
- Halbmetalle (hellblau)
- Metalle (dunkelblau)
- vermutlich Nichtmetall (rosa)
- vermutlich Metalle (lila)

Feststoffe (gelb), Flüssigkeiten (hellblau), Gase (dunkelblau)

<https://www.ingenieurkurse.de/chemie/technik-anorganische-chemie/elemente-des-periodensystems/periodensystem-der-elemente/nebengruppen-des-pse.html>

# Kupfer

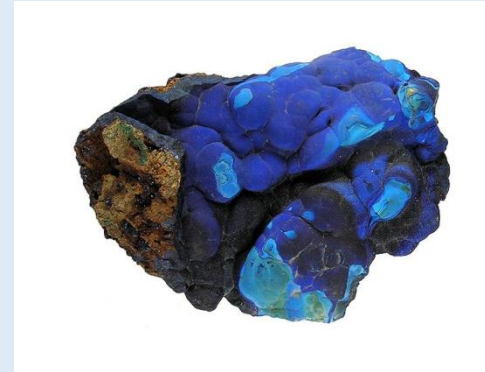
- In der Natur gediegen, sulfidisch („Kupferkies“  $\text{CuFeS}_2$ , „Kupferglanz“  $\text{Cu}_2\text{S}$ , „Buntkupferkies“  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ) oder als Carbonat („Malachit“  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , „Azurit“  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ )
- In Wasser kommt Cu(I) nur in Form einigen wenigen Komplexe vor, ansonsten dominiert Cu(II)



**Kupferkies**



**Malachit**



**Azurit**

## Cu(I)

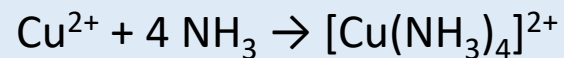
- Hohe thermodynamische Disproportionierungstendenz:  $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$  ( $K = 10^6$ ), aber starke kinetische Hemmung
- Bei hohem pH wegen Schwerlöslichkeit von  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$  umgekehrt: Komproportionierung ( $K = 10^{23}$ )
- Bei Raumtemperatur werden durch Halogenide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) und Pseudohalogenide ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) schwerlösliche Niederschläge  $\text{CuX}$  gebildet; diese sind v.a. in der Wärme im Überschuss von  $\text{X}^-$  löslich, z.B.  $[\text{CuCl}_4]^{3-}$  ( $\beta_4 = 10^{5.6}$ ) oder  $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$  ( $\beta_4 = 10^{28}$ )

## Cu(II)

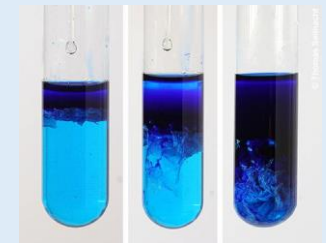
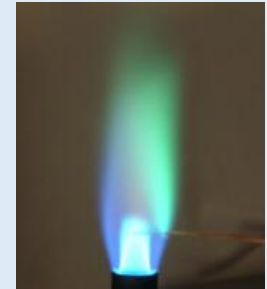
- In Wasser ohne weitere koordinierende Liganden liegt  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  vor, das eine schwache Säure ( $\text{p}K_a = 8.0$ ) darstellt. Durch pH-Erhöhung über 10 fällt  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  aus, das im Hydroxid-Überschuss unter Bildung von Hydroxokomplexen löslich ist
- Mit nicht allzu konzentriertem Ammoniak bildet sich der „Tetrammin- Komplex“

### Nachweise:

- Flammenfärbung: grün-blaue Flammenfarbe
- Als blauer Tetramminkupfer(II)-Komplex
- Nach Behandeln mit gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung (oder alternativ einer Lösung aus  $\text{LiOH}$  und  $\text{KNO}_3$ ) erhaltene Rückstand der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak alkalisch gemacht → bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Lösung intensiv blau.
- Mit Ammoniak bildet sich zunächst ein hellblauer Niederschlag von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , der sich im Ammoniaküberschuss unter Bildung des stabilen, tiefblauen Tetramminkupfer(II)-Komplexes,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  löst.



→ Tiefblaue Farbe: Ammoniak hat im Vergleich zu Wasser ein viel stärkeres Ligandenfeld



# Zink

- In der Natur als ZnS („Zinkblende“ und „Wurtzit“),  $\text{ZnCO}_3$  („Zinkspat“, „Galmei“) und  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  („Hemimorphit“)
- In Wasser nur als Zn(II), und zwar als  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in verdünnten Lösungen und  $\text{pH} < 7$ , bei hoher Konzentration als  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , bei pH-Erhöhung zunächst Ausfällung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und Wiederauflösung als  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_2$



Zinkblende



Galmei



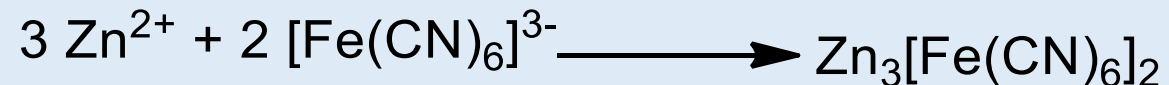
## Zink-Nachweise

Im Acetatpuffer wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  farbloses  $\text{ZnS}$  gefällt (etwas erwärmen): Gleichgewichtsreaktion  $\rightarrow$  freiwerdende starke Säure muss mit  $\text{HOAc/OAc}$  abgepuffert werden, damit das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird



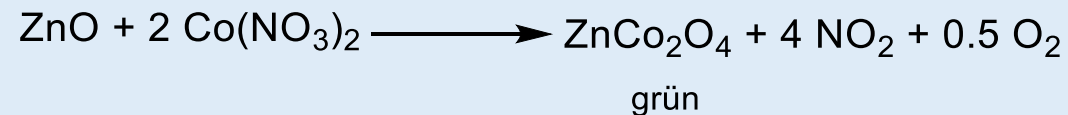
### Nachweis als Zinkhexacyanoferrat(III) $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

- Mit rotem Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III))  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wird ein braungelber Niederschlag gefällt, der in verdünnten Säuren schwerlöslich ist
- Niederschlag eignet sich besonders gut für den Nachweis als Rinmanns Grün



## Nachweis als Rinmanns Grün

- Viele Zn-Verbindungen reagieren beim Glühen mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  unter Bildung des grünen Spinells  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (Vergleiche Thénards Blau)
- Sehr empfindliche Reaktion
- Gewaschener und getrockneter Niederschlag wird auf Magnesiumrinne mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt und in oxidierender Flamme geblüht
- Wenn Niederschlag =  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (aus Fällung mit rotem Blutlaugensalz) → Reaktion spezifisch für Zn → VORSICHT! → beim Glühen entsteht giftiges HCN, das entweicht
- Störung: alle gefärbten Schwermetalloxide;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung darf nicht zu konzentriert sein, sonst Bildung von schwarzem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , das das Rinmanns Grün überdeckt



[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/\\_vlu/zink.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/zink/nachweis.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/zink.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/zink/nachweis.vscml.html)



# Chrom

- In der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , als farbgebende Komponente im „Rubin“ sowie im „Krokoit“  $\text{PbCrO}_4$
- Auch im Wasser sind die beiden Oxidationsstufen (III) und (VI) stabil, wobei die höherwertige aufgrund ihrer einerseits größeren Löslichkeit, andererseits deutlich höheren Toxizität ein Umweltproblem darstellt



Chromeisenstein



## Chrom (III)

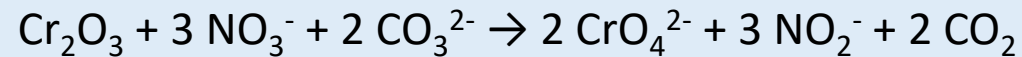
- Im Sauren violette  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , im stark Alkalischen grünes  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , dazwischen Aqua-Hydroxo-Komplexe und Ausfällung von grünem  $\text{Cr}(\text{OH})_3$
- In Gegenwart von  $\text{Cl}^-$  reversible Bildung von oktaedrischen Chloro-Komplexen mit bis zu drei Chlor-Liganden



## Nachweise für Cr(III)

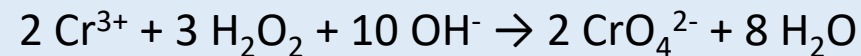
### Nachweis durch Oxidationsschmelze

- Oxidationsschmelze macht aus grünem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gelbes Chromat
- Man vermengt die zu untersuchende Substanz auf einer Magnesiumrinne mit einer Mischung aus 3 Teilen  $\text{KNO}_3$  und 2 Teilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und schmilzt in der heißen Oxidationsflamme.
- Nach Erkalten ist der Schmelzkuchen gelb

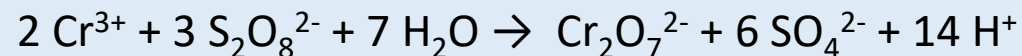


### Nachweis durch Oxidation

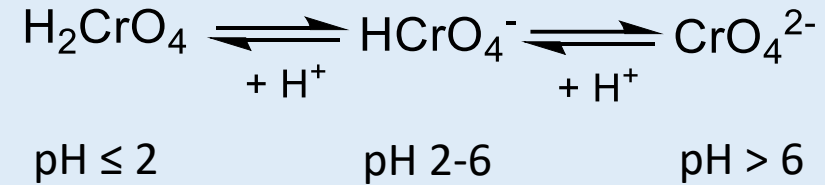
- $\text{Cr}^{3+}$  wird in alkalischer Lösung leicht zu  $\text{Cr}^{6+}$  oxidiert (trocken und nass): es entsteht das gelbe Chromat



- In saurer Lösung erfolgt die Oxidation erst in Gegenwart von stärkeren Oxidationsmitteln wie z.B. Peroxodisulfat  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



- Versetzt man gelbes Chromat  $\text{CrO}_4^{2-}$  mit Säuren, so erfolgt zunächst Protonierung zu  $\text{HCrO}_4^-$  und schließlich Kondensation zum orangenen Dichromat  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  → Gleichgewichtsreaktion

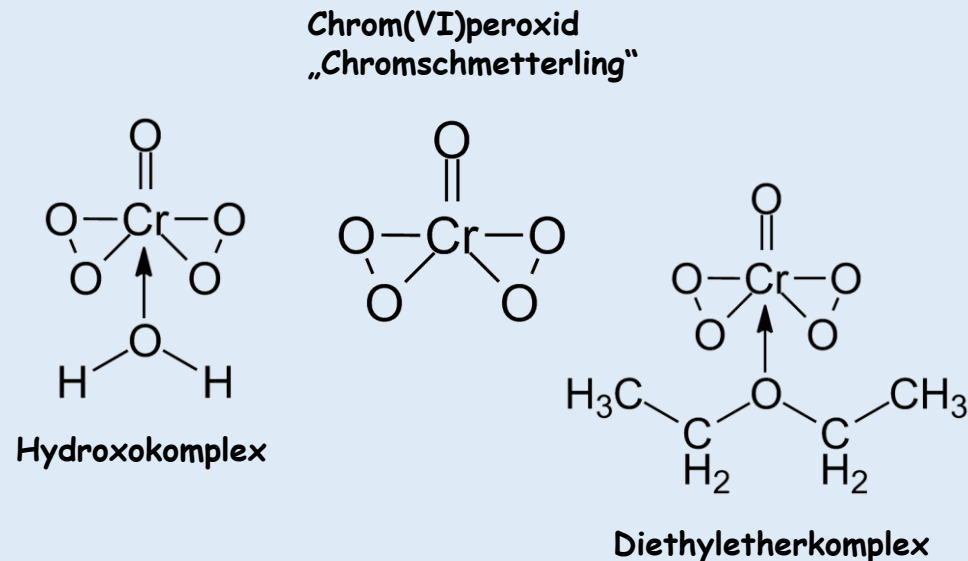


- Die Lage dieser Gleichgewichtsreaktion ist sowohl vom pH-Wert, als auch vom Verdünnungsgrad der Lösung abhängig. In nicht zu stark verdünnten Lösungen kondensiert  $\text{HCrO}_4^-$  zu Dichromat  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



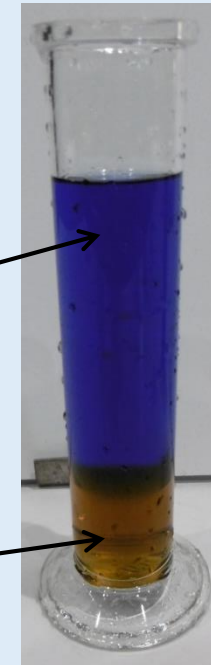
## Cr(VI)

- Als Chromat  $\text{CrO}_4^{2-}$ , das mit sinkendem pH über  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$  in polymeres  $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$  übergeht bis hin zum kristallinen Anhydrid  $\text{CrO}_3$  (rot)
- Durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Dichromat-Lösung bildet sich zunächst eine blaue Lösung, die durch das blaue Chrom(VI)peroxid verursacht wird, das aber in Wasser als tetraedrischer Hydroxokomplex  $[\text{HCrO}_6]^-$  vorliegt. In Wasser ist diese Verbindung aber nicht stabil und zersetzt sich durch Oxidation mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Cr(III), wodurch eine grüne Lösung entsteht.
- Wenn jedoch zu der Reaktionslösung Diethylether dazu gegeben wird, wird das blaue neutrale Chrom(VI)peroxid durch Diethylether komplexiert und ist nun stabil.

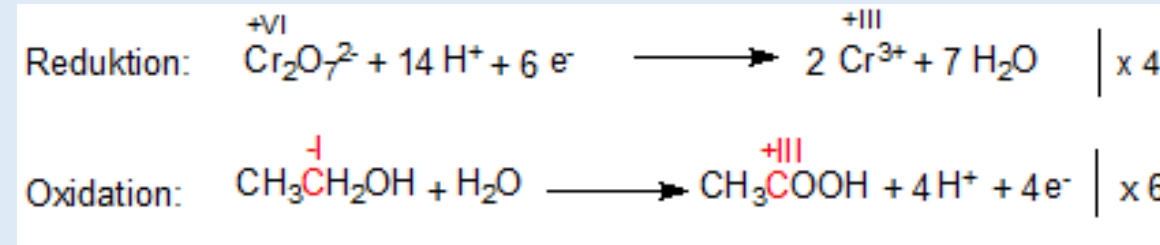


blaue organische Phase  
enthält den Chrom(VI)peroxid-  
Diethylether-Komplex

wässrige Phase:  
Chrom(VI)peroxid  
ist zersetzt



- Die Reduktion von schwefelsaurem Chromat mit Ethanol unter Grünfärbung ist Grundlage der Alcotest-Röhrchen, kann aber auch als Chromat-Nachweis verwendet werden.



<https://www.n-tv.de/auto/Arger-um-Frankreichs-Alkoholtests-article6930911.html>

- Die Fällung rot bis orange gefärbter Schwermetallchromate wie  $\text{BaCrO}_4$  oder  $\text{PbCrO}_4$  kann ebenfalls zum Chromatnachweis verwendet werden

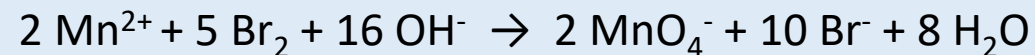
# Mangan

- In der Natur vor allem oxidisch ( $\text{MnO}_2$  „Pyrolusit“,  $\text{MnO}(\text{OH})$  „Manganit“,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  „Hausmannit“) und als Carbonat („Manganspat“  $\text{MnCO}_3$ )
- Die wässrige Chemie wird v.a. durch  $\text{Mn}(\text{II})$  bestimmt, das das thermodynamische Energieminimum im Sauren darstellt, und dem kinetisch stabilen Permanganat, das sich in der Natur nicht findet

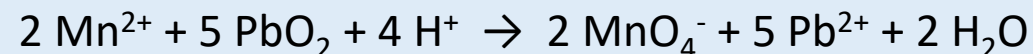


## $\text{Mn}(\text{II})$

- Bei  $\text{pH} < 7$  als  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit geringer Hydrolysetendenz
- Im Alkalischen instabil gegenüber Oxidation zu  $\text{Mn}(\text{III})$  und v.a.  $\text{MnO}_2$  (fällt aus), mit Brom wird violettes Permanganat gebildet:

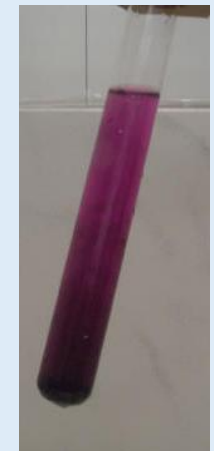
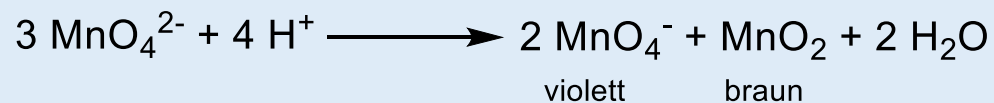
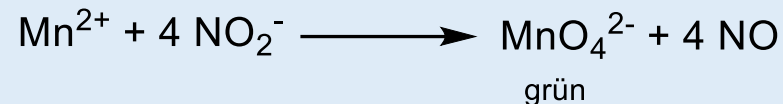
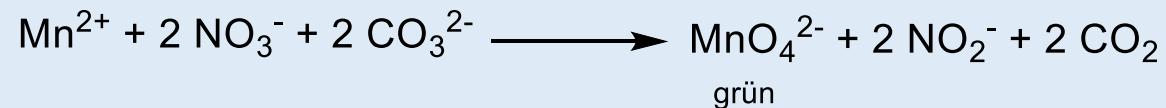


- Im Sauren werden stärkere Oxidationsmittel ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oder  $\text{PbO}_2$ ) benötigt, um zu  $\text{MnO}_4^-$  zu oxidieren:



## Nachweis durch Oxidationsschmelze

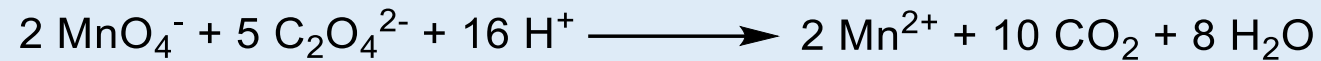
- Auf der Magnesiumrinne wird die Ursubstanz mit der 3-6-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vermischt und in die Oxidationsflamme gehalten
- $\text{M(II)}$  wird zu  $\text{Mn(VI)}$  oxidiert
- Da  $\text{Mn(VI)}$  nur im stark alkalischen Medium beständig ist, kann die Farbreaktion intensiviert werden, indem man zur erkalteten Schmelze ein kleines  $\text{NaOH}$ -Plätzchen gibt und nochmals glüht  $\rightarrow$  intensiv blaugrüne Färbung
- In Wasser disproportioniert Manganat(VI) langsam, beim Ansäuern mit  $\text{HAc}$  schnell in  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{MnO}_2 \rightarrow$  Schmelze mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  lösen und ansäuern  $\rightarrow$  violette Färbung (braune Braunsteinflocken evtl. abzentrifugieren, um die violette Farbe zu sehen)



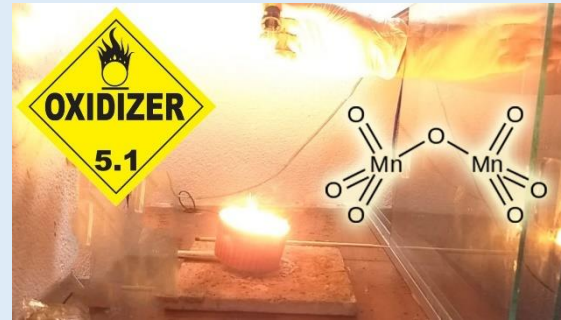
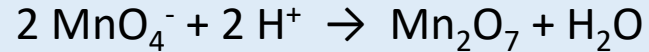


# Mn(VII)

- Permanganat wird im Kationentrennungsgang aufgrund der sauren reduzierenden Bedingungen (HCl+H<sub>2</sub>S) zu Mn<sup>2+</sup> reduziert. Es kann allerdings im Sodauszug auftreten und muss dort wegen seiner intensiven Farbe durch Reduktion beseitigt werden (z.B. Oxalat)



- VORSICHT bei der Reaktion mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: EXPLOSIONSGEFAHR! Entstehung von Dimanganheptaoxid



<https://www.youtube.com/watch?v=D7pQfs2cf1E>

# Eisen

- In der Natur sulfidisch als „Pyrit“  $\text{FeS}_2$ , „Magnetkies“  $\text{FeS}$ , oxidisch als „Hämatit“  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , „Magnetit“  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sowie zahlreichen Silikaten und Carbonaten



Pyrit



Hämatit



Magnetit

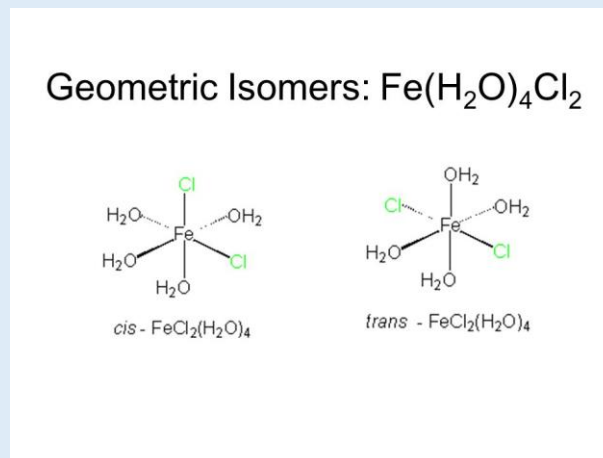
## Fe(II)

- Bei  $\text{pH} < 7$  als schwach blaugrünes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit geringer Hydrolysetendenz zu ausschließlich einkernigen AquaHydroxido-Komplexen; bei höherem pH Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- In konz. HCl liegt tetraedrisches  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  vor
- Hohe Affinität zu Cyanid, Bildung von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mit  $\beta_6 = 10^{36}$

- Im pH- Bereich um 7 wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{FeS}$  gefällt
- Durch Zugabe von rotem Blutlaugensalz wird eine kräftig blaue Farbe erzeugt, „Berliner Blau“ mit dem Anion  $[\text{FeIIFeIII}(\text{CN})_6]^-$
- An Luft, v.a. bei höherem pH, wird leicht  $\text{Fe(III)}$  gebildet, sodass der sehr empfindliche Nachweis mit Rhodanid meist auch hier funktioniert

## Fe(III)

- Aufgrund der hohen Acidität des an  $\text{Fe}^{3+}$  koordinierten Wassers liegen in diesem bei üblichen Konzentrationen zwei- oder dreikernige Aqua-Hydroxo-Komplexe vor
- In warmer konz.  $\text{HCl}$  liegt  $[\text{FeCl}_4]^-$  vor, während bei Raumtemperatur  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  gebildet wird → beide Ionen sind kräftig gelb

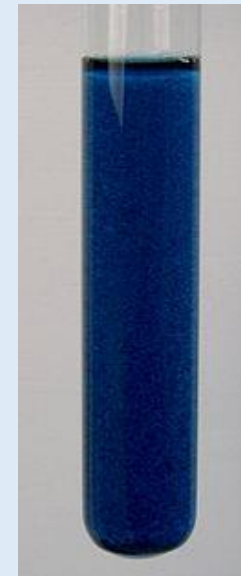
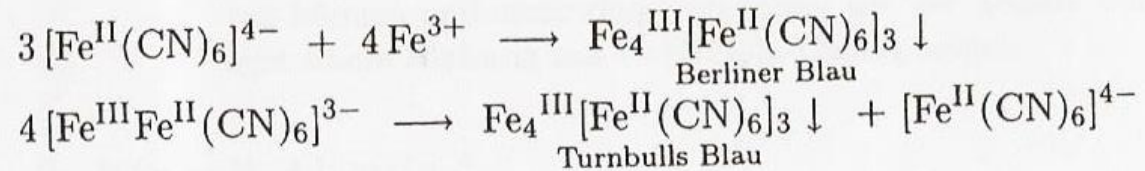
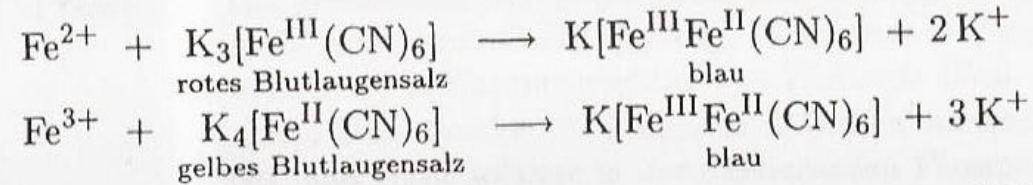


- Mit Fluorid werden diverse Komplexe gebildet; die Existenz von  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  in wässriger Lösung ist noch nicht bewiesen
- In Abwesenheit von Komplexbildnern fällt bei „normalem“ pH  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus
- Als Nachweisreaktionen geeignet sind die Bildung von Berliner Blau bei Zugabe von gelbem Blutlaugensalz sowie die Rotfärbung bei Zugabe von Rhodanid

## Nachweis

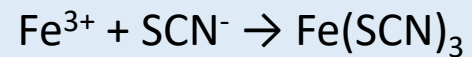
- Im Trennungsgang findet man Eisen in der Urotropin-Gruppe, in der es als rotbraunes Eisen(III)-hydroxid ausfällt. Durch Behandeln mit 2 N HCl lässt sich Eisenhydroxid wieder lösen. Wird die salzsaure Lösung mit wenig verdünnter Salpetersäure versetzt und erwärmt, ist sichergestellt, dass  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt.
- Bei Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  in der salzsauren Probelösung entsteht mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz) eine tiefblaue Verbindung (lösliches kolloidales Berliner Blau)
- Bei Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$  in der salzsauren Probelösung entsteht mit Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz) eine tiefblaue Verbindung (lösliches kolloidales Berliner Blau)
- Beide Reaktionsprodukte (unlösliches Berliner Blau bzw. unlösliches Turnbells Blau) sind chemisch identisch. Es handelt sich um das Eisen(III)-salz von Hexacyanoferrat(II),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das bei der Berliner Blau-Reaktion sofort aus den eingesetzten Reagenzien, bei der Turnbells Blau-Reaktion nach Redox-Reaktion von Hexacyanoferrat(III),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , mit Eisen(II)-salzlösung entsteht.

- Lösliches Berliner Blau geht bei Überschuss von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in unlösliches Berliner bzw. Turnbells Blau über



### Nachweis als Rhodanid – Eisenthiocyanat $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

- Ammoniumthiocyanat ergibt mit  $\text{Fe}^{3+}$  eine blutrote Lösung
- Sehr empfindlicher Nachweis



# Cobalt

- In der Natur meist mit Nickel vergesellschaftet; Hauptminerale sind „Speiscobalt“  $\text{CoAs}_3$ , „Cobaltglanz“  $\text{CoAsS}$  und Cobaltkies  $\text{Co}_3\text{S}_4$
- In Wasser sind nur die Oxidationsstufen II und III von Bedeutung, wobei letztere in Abwesenheit stabilisierender Liganden wegen seiner Oxidationskraft weniger wichtig ist



**Speiscobalt**



**Cobaltglanz**



**Cobaltkies**

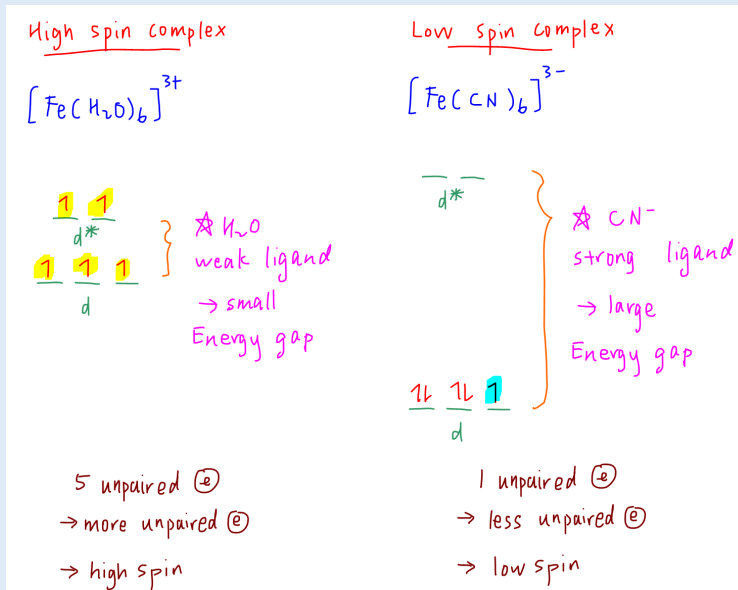
## Co(II)

- Bei  $\text{pH} < 7$  liegen oktaedrisches  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und tetraedrisches  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  im Gleichgewicht; pH-Erhöhung (unter Luftausschluss) führt zu Fällung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bzw. löslichen tetraedrischen  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{OH})_n]^{(2-n)+}$  mit  $n=3-4$  bzw. in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  zu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; an Luft werden stattdessen entweder  $\text{Co}_2\text{O}_3^* \text{aq}$  ausgefällt oder  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  gebildet
- In Gegenwart von Chlorid lässt sich die Bildung von blauem tetraedrischem  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  nachweisen ( $\beta_4 = 10^{-2.6}$ )
- Mit ammoniakalischer Ammoniumsulfid-Lösung bildet sich unter Luftausschluss zunächst  $\text{Co}(\text{OH},\text{SH})_2$ , das sich langsam in eine Mischung aus  $\text{Co}_{1-n}\text{S}$  und  $\text{Co}_9\text{S}_8$  bzw. unter Luftzutritt in  $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$  bzw.  $\text{Co}_2\text{S}_3$  umwandelt

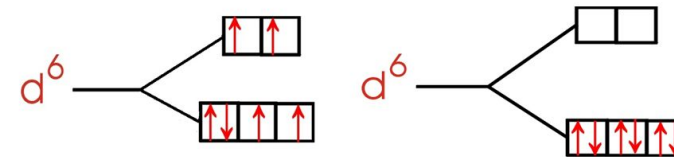


# Co(III)

- In Wasser nur in Gegenwart „starker“ Liganden, die low-spin-Komplexe bilden, thermodynamisch stabilisierbar (Ausnahme:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ist High-spin, aber trotzdem stabil)
- Kinetische Stabilisierung durch hohe Acidität: blaues  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  bei pH=0 haltbar, bei pH-Erhöhung parallel Hydrolyse ( $\text{pK}_a \approx 2$ ) und Wasseroxidation ( $E^\circ \text{CoII/III} = 1.84\text{V}$ )



## Ligandenfeldaufspaltung - high-spin vs. low-spin



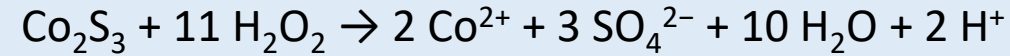
([http://www.ddesignmedia.de/Komplex\\_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/Higlows.htm](http://www.ddesignmedia.de/Komplex_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/Higlows.htm))

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei Komplexen mit Schwachfeldliganden z.B. <math>[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}</math></li> <li>• <math>\Delta_o \ll P</math></li> <li>• Maximale Zahl ungepaarter Elektronen</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei Komplexen mit Starkfeldliganden z.B. <math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math></li> <li>• <math>\Delta_o \gg P</math></li> <li>• Minimale Anzahl ungepaarter Elektronen</li> </ul> |
|---|--|

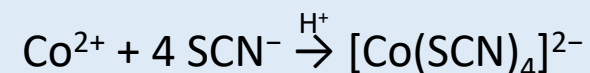
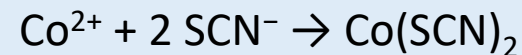
Christian Beck, Vortrag am 19. 11. 2013

## Cobalt- Nachweise

- Im Trennungsgang wird der gealterte Sulfid-Niederschlag mittels HOAc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelöst, wobei Sulfid zu Sulfat oxidiert und Co(III) zu Co(II) reduziert werden



- Co(II) reagiert im Essigsäuren mit NH<sub>4</sub>SCN zu blauem Co(SCN)<sub>2</sub>, das im Reagenzüberschuss zum blauen Komplex [Co(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> weiterreagiert.
- Etwa 1 mL der neutralen bis essigsäuren (mit pH-Papier prüfen!) Probelösung werden in einem Reagenzglas mit ein bis zwei Spatelspitzen Ammoniumthiocyanat versetzt. Eine Blaufärbung der wässrigen Lösung, die sich in die Etherphase extrahieren lässt, zeigt Cobalt in der Analyse an
- Beim Schütteln mit Ether nimmt dieser eine blaue Farbe an (Co(SCN)<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>[Co(SCN)<sub>4</sub>])
- In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Thiocyanat-Konzentration bilden sich Thiocyanatocobalt-Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung
- In wässriger Lösung und in organischen Lösungsmitteln sind beide Verbindungen blau gefärbt
- Störung durch Fe(III)) (mit NaF maskieren)



# Nickel

- In der Natur häufig mit Fe, Cu, Co vergesellschaftet! Daneben eigene Mineralien v.a. in Verbindungen mit Sulfid und Arsenid
- In Wasser ist nur Ni(II) wichtig: grünes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mit geringer Hydrolysetendenz zu  $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]_4(\mu_3\text{-OH})_4\}^{4+}$ ; pH-Erhöhung führt entweder zu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Ausfällung oder Bildung von blauvioletter  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  bei Zugabe von Ammoniak

## Nickel- Nachweise

- Bester Nachweis ist aus dem Trennungsgang (Auflösung des HCl-unlöslichen Sulfidniederschlags mit essigsaurem Wasserstoffperoxid) die Fällung des roten Diacetyldioxim-Komplexes bei pH 7-9
- Störung durch Fe(III) und Co(II), die braunrote Färbungen hervorrufen
- $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerstören den organischen Liganden und müssen deshalb vorher entfernt werden

